

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Amar Telidji - Laghouat



Faculté de Technologie.

THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Génie Mécanique Energétique

Présentée et soutenue publiquement
Le Mercredi 06 Décembre 2017

BENSENOUCI AHMED

THEME

**Etude thermodynamique de la production du bihydrogène
par un processus de thermochimie alimenté par une
centrale solaire.**

JURY :

Monsieur Ahmed Benchatti,	Président du jury	Professeur	Université de Laghouat.
Monsieur Mokhtar Aouissi,	Examineur	Professeur	Université de Laghouat.
Monsieur Mohamed Teggat,	Examineur	Dr MCA	Université de Laghouat.
Monsieur Abderrahman Hamidat,	Examineur	Professeur	CDER Alger.
Monsieur Sahraoui Kherris,	Examineur	Dr MCA	CU Tissemsilt.
Monsieur Hadjaissa Benhorma,	Invité	Professeur	Université de Laghouat .
Monsieur Ahmed Medjelled,	Directeur de thèse	Professeur	Université de Laghouat .

RESUME

Dans cette thèse, une étude approfondie d'un nouveau cycle de production d'hydrogène original à base de magnésium-chlore est menée. Diverses évaluations sont réalisées en utilisant plusieurs outils de modélisation thermodynamique et de thermochimie. En outre, un nouveau cycle thermodynamique est introduit, ce cycle est composé du jumelage entre une unité de production d'hydrogène utilisant le cycle thermochimique et électro-thermochimique proposé et une station hybride solaire-hydrogène de nouvelle conception.

Deux nouvelles configurations différentes du cycle de production d'hydrogène proposé sont modélisées et analysées de manière exhaustive. La première configuration de ce nouveau cycle représente le cycle à caractère thermochimique seulement (pas d'électricité ni d'électrolyseur), ce cycle pourra utiliser de l'énergie solaire ou n'importe quelle source thermique, telle que la chaleur dégagée par les gaz d'échappement des moyens de transport ou des turbines à gaz pour son fonctionnement. De nouvelles modifications sont adaptées au cycle Mg-Cl proposé afin de surmonter les problèmes rencontrés. La version électro-thermochimique du cycle proposé est développée avec un but de réduire les besoins en chaleur (chose qui n'est pas tout le temps disponible) et introduire de l'énergie électrique pour l'électrolyseur afin de hausser la performance de ce dernier. La méthode choisie pour l'analyse de ces systèmes est la méthode exergétique. Cette méthode est très robuste car c'est un outil très efficace pour l'analyse, la faisabilité et l'optimisation des systèmes énergétique.

Une analyse du rendement de la nouvelle centrale ainsi qu'une mesure de la capacité de production de l'hydrogène en tonnes par an est établie. L'unité de production d'hydrogène est connectée à la station hybride solaire-gaz de Hassi R'Mel (Algérie). La station de Hassi R'mel a été choisie pour l'alimentation de l'unité de production d'hydrogène travaillant avec le cycle électro-thermochimique à base de Mg-Cl. Le choix de cette station solaire est justifié par le fait que cette centrale utilise deux énergies qui est le gaz naturel et l'énergie solaire, qui sont deux ressources très disponibles en abondance en Algérie. Si on arrive à produire de l'électricité, l'hydrogène et la chaleur au même temps, ça sera de la multi génération écologique. Une étude thermodynamique basée sur la méthode comparative des rendements est utilisée afin de simuler le comportement énergétique des principaux organes de cette

station, tel que le champ solaire, l'installation des turbines à gaz et les cycles de vapeur, cette modélisation est assurée par le logiciel de simulation énergétique EES.

Une nouvelle centrale hybride solaire-hydrogène est proposée afin d'augmenter la capacité de production d'hydrogène. Si on connecte chacun de deux cycles proposés avec la station de Hassi R'mel et la nouvelle station hybride, cela comptabilise quatre différents systèmes de génération d'hydrogène solaire. Une étude comparative entre ces systèmes basée sur les rendements et la production d'hydrogène est réalisée afin de savoir le quel des quatre systèmes présente les meilleurs avantages.

ABSTRACT

In this thesis, a thorough study of a new hydrogen production cycle through magnesium-chlorine is carried out. Various evaluations are achieved using several tools of thermodynamic and thermo chemistry modeling. In addition, a new thermodynamic cycle is introduced this cycle is composed of the twinning between a hydrogen production unit using the proposed thermochemical and electro-thermochemical cycle and a new design hybrid solar-hydrogen station.

Two new configurations of the proposed hydrogen production cycle are modeled and analyzed in a comprehensive manner. This cycle with these two options has not been previously considered in the literature. The first configuration of this new cycle represents the cycle with a thermochemical character only (no electricity or electrolyser), this cycle can use solar energy or any thermal source, such as the heat released by the exhaust gases of the conveyance or gas turbines to be operational. Further transformations are adapted to the proposed Mg-Cl cycle in order to overcome the problems encountered. The electro-thermochemical version of the proposed cycle is developed with the aim of reducing the heat requirement (which is not always available) and introduce electrical energy for the electrolyser in order to increase the efficiency of the system. The method chosen for the analysis of these systems is the exergy method. This method is very robust because it is a very efficient tool for analysis, feasibility and optimization of energy systems.

An analysis of the performance of the new plant and a measure of the hydrogen production capacity in tons per year is established. The hydrogen production unit is connected to Hassi R'Mel's hybrid solar-gas station. The Hassi Rmel station was chosen to supply the hydrogen production unit working with the Mg-Cl electro-thermochemical cycle. The choice of this solar station is justified by the fact that this plant uses two energies which is natural gas and solar energy, which are two resources very available and in abundance in Algeria. If one gets to produce electricity, hydrogen and heat at the same time, it will be the ecological multi-generation. A thermodynamic study based on the comparative efficiency method is used to simulate the energy behavior of the principal organs of the station, such as the solar field, the gas turbines plant and steam power plant. This modeling is carried out by the energy simulation software EES.

A new hybrid solar-hydrogen power plant is proposed to increase the hydrogen generation capacity. If one connects each of two hydrogen production cycles proposed with the Hassi R'mel station and the new hybrid station, this accounts for four different solar hydrogen production systems. A comparative study of the four systems based on efficiency analysis and hydrogen production is carried out in order to know which of the four systems has the best advantages.

REMERCIEMENTS

Louange à Allah, Clément et Miséricordieux pour ses bénédictions interminables et pour son aide survenue dans l'accomplissement de ce travail. Je prie Allah d'accorder la paix à son dernier prophète Mohammed (Sal-Allah –Alaihe oua Sallam) et à tous ce qui ont suivis et suivrons sa voie jusqu'au jour du jugement dernier.

Je tiens à remercier mon directeur de recherche, le professeur Medjelled Ahmed pour son aide permanente et ses conseils scientifiques très judicieux qu'il m'a accordés tout au long de la préparation de cette thèse.

Je remercie le Professeur Benchatti Ahmed Directeur du Laboratoire de Mécanique pour son aide permanente et ses encouragements.

Je remercie également les Professeurs Aouissi Mokhtar et Teggat Mohamed pour leur conseils et d'avoir acceptés de juger mon travail.

Mes remerciements vont également aux Professeurs Hamidat Abderrahmane et Kherris Sahraoui d'avoir accepté de juger et d'expertiser cette thèse.

Je rends cordialement hommage à tous les membres de ma très chère famille, frères et sœurs, et spécialement à ma mère et mon père (qu'Allah le bénisse) , qui m'ont guidé toute ma vie. Leur amour et leur soutien m'ont donné la motivation et le courage de continuer mes études supérieures. Sans leur support moral et leurs sincères prières, je serais incapable d'accomplir une seule tâche dans ma vie.

Je remercie également ma très chère épouse pour son soutien moral et sa patience tout au long de mes études, je remercie également mes très chers enfants Idriss, Hafsa et la petite Nafissa.

Je tiens à remercier chacun de mes amis et les collègues du département de génie mécanique de l'université de Laghouat pour toute sorte d'aide offerte, ayant contribué de près ou de loin à ce petit travail.

TABLE DES MATIERES

RESUME	i
ABSTRACT	iii
REMERCIEMENTS	v
TABLE DES MATIERES	vi
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES TABLEAUX	xvi
LISTE DES ABREVIATIONS ET SIGLES	xix
 CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GENERALE	1
1.1 Problématique.....	1
1.2 Objectifs.....	2
1.3 Plan de la thèse.....	5
 CHAPITRE 2 : SITUATION ENERGETIQUE MONDIALE	9
2.1 Introduction.....	9
2.2 Situation énergétique en Algérie.....	14
 CHAPITRE 3 : GENERALITES SUR L'HYDROGENE	18
3.1 Brève histoire sur l'hydrogène.....	18
3.2 Caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène.....	21
3.3 Production d'hydrogène	26
3.4 Utilisation de l'hydrogène	29
3.4.1 Secteur Pétrochimique.....	30
3.4.2 Secteur aérospatial	30
3.4.3 Secteur transport.....	30
3.4.4 Pile à combustible	32
3.4.4.1 Pile à membrane échangeuse de protons.....	33
3.4.4.2 Pile à oxyde solide	34
3.4.4.3 Applications et perspectives.....	34
3.5 Production d'hydrogène métallique	36
3.5.1 Supraconductivité.....	36
3.6 Stockage de l'hydrogène.....	37
3.6.1 Stockage sous forme liquide.....	38
3.6.2 Stockage sous forme comprimée.....	38
3.6.3 Stockage indirect	38
3.7 Principaux avantages de l'hydrogène.....	39
 CHAPITRE 4 : PROCEDES DE PRODUCTION D'HYDROGENE	40
4.1 Production d'hydrogène à partir des énergies fossiles.....	40
4.1.1 Vaporéformage.....	40
4.1.2 Oxydation partielle des hydrocarbures.....	41

4.1.3	Reformage autotherme.....	42
4.1.4	Inconvénients de production d'hydrogène par des énergies fossiles.....	42
4.2	Production d'hydrogène par décomposition d'eau	43
4.2.1	Electrolyse de l'eau.....	43
4.2.2	Différentes technologies d'électrolyseurs.....	43
4.2.2.1	Electrolyseurs alcalins	43
4.2.2.2	Electrolyseurs PEM (proton exchange membrane).....	44
4.2.2.3	Electrolyseurs à haute température.....	45
4.2.3	Photolyse de l'eau.....	46
4.2.4	Inconvénients de production d'hydrogène par décomposition d'eau.....	46
4.2.4.1	Par l'électrolyse de l'eau.....	46
4.2.4.2	Par photolyse de l'eau	46
4.3	Gazéification du charbon	47
4.3.1	Inconvénients de production d'hydrogène par la gazéification du charbon.....	47
4.4	Gazéification et la pyrolyse de la biomasse.....	47
4.4.1	Inconvénients de production d'hydrogène par la gazéification et la pyrolyse de la biomasse.....	48
4.5	Production d'hydrogène biologique.....	48
4.5.1	Bio photolyse.....	48
4.5.2	Photo fermentation.....	48
4.5.3	Inconvénients de la production d'hydrogène biologique.....	49
4.6	Production d'hydrogène par cycles thermochimiques.....	49
4.6.1	Procèdes thermochimiques solaire.....	49
4.6.2	Hydrogène à partir de l'eau par thermolyse solaire.....	50
4.6.3	Hydrogène à partir de l'eau par cycles thermochimiques solaires.....	51
4.7	Classification de quelques cycles thermochimiques solaires.....	53
4.7.1	Températures très élevées de la réaction chimique.....	53
4.7.2	Sécurité des procédés et enjeu environnemental.....	53
4.7.3	Complexité du processus.....	54
4.7.4	Économie du procédé.....	55
 CHAPITRE 5 : ANALYSE THERMODYNAMIQUE DE LA STATION HYBRIDE DE HASSI R'MEL.....		 55
5.1	Introduction.....	55
5.2	Description de la centrale hybride de Hassi R'mel.....	57
5.2.1	Caractéristiques du site.....	58
5.2.2	Description technique du projet.....	58
5.2.3	Génératrice solaire de vapeur SSG.....	59
5.2.4	Configuration du HRSG.....	60
5.2.5	Stratégie de fonctionnement.....	62
5.2.6	Hypothèses simplificatrices.....	62
5.3	Analyse thermique du champ solaire.....	63
5.4	Analyse thermodynamique du cycle de vapeur.....	68
5.5	Méthode des rendements.....	80

5.5.1 Rendement de Carnot des moteurs thermiques.....	80
5.5.2 Rendement du moteur thermique réversible ou irréversible.....	80
5.5.3 Rendement isentropique de la turbine.....	81
5.5.4 Rendement isentropique de la pompe.....	81
5.5.5 Travail réversible du cycle de la centrale thermique.....	81
5.5.6 Travail réel du cycle Rankine.....	81
5.5.7 Rendement isentropique du cycle.....	81
5.5.8 Rendement absolu du cycle.....	82
5.5.9 Travail mécanique de la turbine.....	82
5.5.10 rendement efficace de la turbine à vapeur.....	82
5.5.11 Rendement de la génératrice électrique.....	82
5.5.12 Rendement du groupe turbogénérateur.....	83
5.5.13 Rendement de la tuyauterie.....	83
5.5.15 Rendement du générateur de vapeur principal.....	83
5.5.16 Rendements efficaces globaux de la centrale thermique.....	84
5.6 Diagramme de Grassmann.....	84
5.7 Étude thermodynamique de la turbine à gaz.....	86
5.7.1 Cycle de Brayton idéal.....	86
5.7.2 Cycle de Brayton réel.....	89
5.8 Étude du cycle de Brayton réel de la station de Hassi R'mel.....	90
5.8.1 Étude de compresseur.....	91
5.8.2 Étude de la chambre de combustion.....	92
5.8.3 Étude de la turbine.....	92
5.8.4 Calcul des puissances.....	93
5.8.5 Calcule des débits massiques.....	94
5.8.7 Rendement de la turbine à gaz avec poste combustion.....	94
5.9 Cycle combine solaire-gaz-vapeur.....	95
5.9.1 Discussion des résultats.....	99
5.9.2 Rendement du cycle combine vapeur-gaz.....	101

CHAPITRE 6 : ANALYSE THERMODYNAMIQUE DES CYCLES

THERMOCHIMIQUES.....	106
6.1 Introduction.....	106
6.2 Cycles thermochimiques.....	106
6.2.1 Cycle à base de soufre-iode.....	109
6.2.2 Cycle UT-3.....	110
6.2.3 Cycle à base de cuivre-chlore.....	111
6.2.3.1 Configurations du cycle Cu-Cl à trois réactions.....	112
6.2.3.2 Configuration du cycle Cu-Cl à quatre réactions.....	112
6.2.3.3 Configuration du cycle Cu-Cl à cinq réactions.....	114
6.2.3.4 Configuration du cycle Cu-Cl à six réactions.....	116
6.3 Première proposition : centrale solaire couplée au cycle à base de cuivre-chlore.....	117
6.3.1 Description de la centrale.....	117

6.3.2. Description du cycle électro-thermochimique ; chlore-cuivre.....	120
6.3.3 Analyse thermodynamique du cycle.....	121
6.4 Deuxième proposition : nouveau cycle thermochimique à base de magnésium et de chlore	127
6.4.1 Différentes configurations existantes du cycle Mg-Cl.....	128
6.4.2 Description du cycle thermochimique proposé.....	129
6.4.3 Analyse de faisabilité des réactions chimiques.....	131
6.4.4 Analyse thermodynamique du cycle propose.....	135
6.4.4.1 Analyses selon le premier principe.....	135
6.4.4.2 Analyse selon le deuxième principe.....	137
6.4.5 Analyse énergétique et exégétique des réactions du cycle proposé.....	143
6.4.5.1 Analyse de la première étape.....	143
6.4.5.2 Analyse de la seconde étape.....	144
6.4.5.3 Analyse de la troisième étape.....	145
6.4.6 Analyse des rendements.....	147
6.4.7 Discussion des résultats.....	149
6.4.7.1 Discussion des résultats de l'étape 1.....	150
6.4.7.2 Discussion des résultats de l'étape 2.....	156
6.4.7.3 Discussion des résultats de l'étape 3.....	164
6.4.8 Rendement du cycle thermochimique proposé.....	172
6.5 Troisième proposition : nouveau cycle thermochimique hybride à base de magnésium et de chlore.....	173
6.5.1 Version hybride du cycle proposé.....	175
6.5.2 Rendement du cycle hybride proposé.....	179

CHAPITRE 7 : COUPLAGE DE L'UNITE DE PRODUCTION D'HYDROENE PROPOSEE A LA STATION SOLAIRE.....

7.1 Introduction.....	181
7.2 Description de la centrale solaire.....	181
7.3 Quatrième proposition : nouveau cycle de production d'hydrogène solaire.....	183
7.3.1 Première version du nouveau cycle.....	183
7.3.2 Deuxième version du nouveau cycle.....	186
7.4 Mesure de la capacité de production d'hydrogène.....	188
7.5 Cout du kilogramme d'hydrogène.....	191
7.6 Production d'oxygène.....	192
7.6.1 Domaines utilisant de l'oxygène.....	194

CHAPITRE 8 : CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....

8.1 Résumé des nouveautés dans cette thèse.....	195
8.1.1 Première proposition.....	195
8.1.2 Seconde proposition.....	195
8.1.3 Troisième proposition.....	196
8.1.4 Quatrième proposition.....	196

8.2 Constatations tirées de ces études.....	197
8.2.1 Station solaire de Hassi R'mel.....	197
8.2.2 Cycles de production d'hydrogène.....	199
8.3 Recommandations.....	201
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	203
ANNEXES	210
ANNEXE A : Quelques cycles thermochimiques et leurs températures de fonctionnement.....	210
ANNEXE B : Expérimentation de quelques réactions produisant du H₂.....	213
ANNEXE C : Rendement exégetique de quelques réactions produisant le H₂.....	217

LISTE DES FIGURES

Figure2.1 : Les sources d'énergies dans le monde en 2013.....	9
Figure2.2 : Consommation de l'énergie mondiale par les pays développés (OCDE) et les pays en développement (Non- OCDE).....	10
Figure2.3 : Consommation de l'énergie mondiale par type de combustible.....	11
Figure2.4 : Emission mondiale du dioxyde de carbone en Téra-kilogramme de CO ₂	12
Figure2.5 : Emission mondiale du dioxyde de carbone en Téra-kilogramme de CO ₂ suivant le type de combustibles.....	13
Figure 2.6 : L'irradiation solaire annule globale incidente par mètre carré.....	15
Figure 3.1 : Tableau périodique des éléments chimiques.....	18
Figure 3.2 : Diagramme de phase de l'hydrogène.....	22
Figure 3.3 Diagramme [T S] de l'hydrogène.....	23
Figure 3.4 : Pouvoir calorifique inférieur et supérieur de quelques combustibles.....	25
Figure 3.5 : Approvisionnement énergétique mondial depuis la révolution industrielle jusqu'à l'an 2100.....	27
Figure 3.6: Production mondiale annuelle d'hydrogène en 2008 à partir des trois types d'énergies.....	29
Figure 3.7: consommation mondiale annuelle d'hydrogène 2008 – 2010.....	29
Figure3.8 :L'hydrogène est coproduit avec du monoxyde de carbone à partir du vaporeformage du gaz naturel.....	31
Figure 3.9 : Le propulseur principal de la navette spatiale brûle l'hydrogène avec de l'oxygène, la flamme est presque invisible à pleine poussée.....	31
Figure 3.10. Le navire Challenger, basé en Allemagne, propulsé par un moteur à l'hydrogène produit par l'électrolyse alimenté par l'électricité éolienne.....	32
Figure 3.11 : Schéma du principe de fonctionnement d'une pile à combustible PEMFC.....	33
Figure 3.12 : Résumé du champ d'application de l'énergie d'hydrogène.....	36
Figure 3.13 : Diagramme de phase de l'hydrogène étendu.....	37
Figure 4.1: Principe de l'électrolyse alcaline.....	44

Figure 4.2: Principe schématique de Electrolyseurs PEM	44
Figure 4.3: Principe de l'électrolyse à haute température selon le type d'électrolyte.....	45
Figure 4.4 : Cinq itinéraires thermochimiques pour la production d'hydrogène solaire.....	50
Figure 4.5 : Schéma du réacteur solaire à cavité rotative conçu pour la dissociation thermique du l'oxyde de zinc (ZnO) au zinc (Zn), oxygène (O ₂) à 2300 K.....	52
Figure 5.1 : Vue globale de la centrale hybride (solaire – gaz) de Hassi-R'mel ; Source : CDER.....	59
Figure 5.2 : Vue Aérienne de la centrale hybride (solaire – gaz) de Hassi-R'mel.....	60
Figure 5.3 Diagramme schématisant la centrale hybride solaire – gaz de Hassi-R'mel.....	62
Figure 5.5 : Variation quotidienne du DNI pour les mois de juillet et de décembre.....	65
Figure 5.6 : Variation annuelle des DNI et l'énergie incidente.....	66
Figure 5.7 : Puissance absorbée et puissance utile en fonction de DNI.....	67
Figure 5.8 : Effet des variations de la surface du champ solaire sur la puissance utile à des DNI variables.....	68
Figure 5.9: Diagramme (T, s) de cycle idéal et réel de Rankine avec surchauffe.....	72
Figure 5.10 : Diagramme (h, s) du cycle de Rankine réel de la centrale ISCCS.....	73
Figure 5.11 : Diagramme (h, s) montrant le processus de compression de l'eau dans la pompe (6 – 1).....	74
Figure 5.12: Variation de rendement thermique en fonction de pression de (GV) pour des valeurs différentes de températures d'entrée de turbine.....	75
Figure 5.13 : Variation de la chaleur fourni Q_{IN} avec variations de pression P_1 pour différentes températures d'entrée T_4	76
Figure 5.14 : Effet de la variation de pression de la chaudière sur le titre de vapeur (X) à la sortie de la turbine.....	77
Figure 5.15 : Travail net en fonction de la pression P_1 de la chaudière.....	78
Figure 5.16 : Influence de la variation de pression de condensation à la chaleur Q_{OUT} rejetée.....	79
Figure 5.17: Effet de la variation de pression du condenseur sur le rendement thermique.....	79
Figure 5.18: Diagramme de Grassmann.....	86

Figure 5.19 : Schéma simplifié d'une turbine à gaz à cycle ouvert (a) à cycle fermé (b)	88
Figure 5.20 : Cycle de Brayton dans un diagramme (a) T-s et (b) P-v.	88
Figure 5.21 : Déviation du cycle de Brayton réel par rapport au cycle idéal dans un diagramme T-s.....	90
Figure 5.22 : Diagramme global de fonctionnement de la centrale hybride de hassi r'mel...	97
Figure 5.23 : Centrale thermique équipée d'un cycle combiné de Brayton-Rankine.....	98
Figure 5.24 : Diagramme T-s du cycle combiné de Brayton-Rankine.....	99
Figure 5.25 : Effet de la variation de température d'admission du compresseur sur le rendement de l'installation de turbine à gaz ITG.....	100
Figure 5.26 : Effet de la variation du taux de compression sur le rendement de l'installation de turbine à gaz ITG.....	101
Figure 5.27 : Effet de la variation du rapport des débits f sur le rendement de l'installation de turbine à gaz avec et sans poste combustion.....	102
Figure 5.28 : Effet de la variation du rendement de l'installation de turbine à gaz ITG sur le rendement global du cycle combiné vapeur-gaz CCVG.....	104
Figure 6.1 : Schéma simplifié du cycle thermochimique de production hydrogène.....	107
Figure 6.2 : Schéma simplifié du cycle électro- thermochimique de production hydrogène.....	107
Figure 6.3 : Plage de température des cycles thermochimiques et hybrides suivant le nombre d'étapes.....	108
Figure 6.4 : Schématisation du cycle thermochimique Soufre-Iode.....	110
Figure 6.5 : Schématisation du cycle thermochimique UT-3.....	111
Figure 6.6 : Schéma de fonctionnement du cycle Cu-Cl à trois étapes.....	113
Figure 6.7 : Schéma de fonctionnement du cycle Cu-Cl à cinq étapes.....	115
Figure 6.8 : Fonctionnement du cycle Cu-Cl à cinq étapes suivant le mode d'économie d'énergie.....	116
Figure 6.9 : Schémas global de la centrale de production d'hydrogène solaire	118
Figure 6.10 : Variation de la chaleur de réaction en fonction de la température.....	124
Figure 6.11 : Variation de Rendement exergétique en fonction de la variation de Température de réaction pour différentes températures ambiantes.....	126

Figure 6.12 : Variation de Rendement éxergétique en fonction de la variation de température ambiante pour différentes températures de réaction.....	126
Figure 6.13. Diagramme de fonctionnement du cycle Mg-Cl Proposé.....	130
Figure 6.14. Variation de ΔG en fonction de la température de la réaction pour la réaction 6.29.....	133
Figure 6.15. Variation de ΔG en fonction de la température de la réaction pour la réaction 6.30.....	134
Figure 6.16. Variation de ΔG en fonction de la température de la réaction pour la réaction 6.31.....	134
Figure 6.17 : Première étape du cycle ou étape de production du Mg et Cl_2	143
Figure 6.18 : Deuxième étape du cycle ou étape de production du HCl et O_2	145
Figure 6.19 : Troisième étape du cycle ou étape de production du H_2	146
Figure 6.20 : Variation de la chaleur de réaction en fonction de la température dans les travaux de la référence [96].....	149
Figure 6.21 : Variation de la chaleur de réaction en fonction de la température.....	150
Figure 6.22 : Variation de l'entropie molaire des molécules de la réaction de l'étape 1 en fonction de la température.....	151
Figure 6.23 : Variation de l'exergie détruite en fonction de la variation de Température de réaction pour plusieurs valeurs de Température ambiante.....	152
Figure 6.24: variation de l'exergie détruite en fonction de la variation de température ambiante pour plusieurs valeurs de température de réaction.....	153
Figure 6.25 : Variation du rendement éxergétique en fonction de la variation de température de réaction pour différentes températures ambiantes.....	154
Figure 6.26 : Variation de rendement éxergétique en fonction de la variation de température ambiante pour différentes températures de réaction.....	155
Figure 6.27 : Variation de la chaleur de réaction en fonction de la température.....	156
Figure 6.28 : Variation de l'entropie molaire des molécules de la réaction de l'étape 2 en fonction de la température.....	157
Figure 6.29 : Variation de l'exergie détruite en fonction de la variation de Température de réaction pour plusieurs valeurs de température ambiante.....	158
Figure 6.30 : Variation du rendement éxergétique en fonction de la variation de température de la réaction pour différentes températures ambiantes.....	159

Figure 6.31 : Variation de rendement exergetique en fonction de la variation de temperature ambiante pour differentes temperatures de reaction.....	160
Figure 6.32: Variation de l'exergie detruite en fonction de la variation de temperature ambiante pour plusieurs valeurs de temperature de reaction.....	161
Figure 6.33: Variation du rendement exergetique en fonction de la variation de temperature de reaction pour plusieurs valeurs de temperature ambiante et pour une pression constante P=3bars.....	162
Figure 6.34: Variation du rendement exergetique en fonction de la variation de temperature de reaction pour plusieurs valeurs de temperature ambiante et pour une pression constante P=10bars.....	162
Figure 6.35 : Variation de la chaleur de reaction en fonction de la temperature.....	164
Figure 6.36 : Variation de l'entropie molaire des molecules de la reaction de l'etape 3 en fonction de la temperature.....	165
Figure 6.37 : Variation de l'exergie detruite en fonction de la variation de temperature de reaction pour plusieurs valeurs de temperature ambiante.....	166
Figure 6.38 : Variation du rendement exergetique en fonction de la variation de temperature de la reaction pour differentes temperatures ambiantes.....	167
Figure 6.39 : Zoom de la figure 6.38.....	168
Figure 6.40 : Variation de rendement exergetique en fonction de la variation de la temperature ambiante pour differentes temperatures de reaction.....	169
Figure 6.41: Variation de l'exergie detruite en fonction de la variation de la temperature ambiante pour plusieurs valeurs de la temperature de reaction.....	170
Figure 6.42 : Variation de l'exergie sous forme de chaleur en fonction de la variation de la temperature de reaction pour differentes temperatures ambiantes.....	171
Figure 6.43 Réduction de l'énergie de Gibbs en utilisant de l'énergie électrique	174
Figure 6. 44 Diagramme de fonctionnement du cycle électro-thermochimique ou hybride proposé.....	175
Figure 6.45 : Schéma simplifié de l'électrolyseur utilisé pour l'électrolyse du $MgCl_2$	177
Figure 6.46 : Schéma simplifié de l'unité de production d'hydrogène du cycle hybride proposé	178
Figure 7.1 : Nouvelle centrale de production d'hydrogène solaire : connexion entre l'unité de production d'hydrogène basée sur le cycle Mg-Cl proposé et la station hybride solaire-gaz de Hassi R'mel.	182

Figure 7.2 : Diagramme conceptuel de la centrale de production d'hydrogène solaire suivant le cycle de Nouveau version 1	184
Figure 7.3 : Diagramme conceptuel de la centrale de production d'hydrogène solaire suivant le cycle de Nouveau version 2.....	186
Figure 7.4: Production d'hydrogène en ton/an pour chacun des quatre systèmes en fonction du rendement global de la station.	189
Figure 7.5 : Production d'hydrogène en ton/an pour les systèmes III et IV pour différents rendements globaux de la station.....	190
Figure 7.6 : Entrées et sorties du système I.....	192
Figure 7.7 : Entrées et sorties du système II	192
Figure 7.8 : Entrées et sorties du système III.....	193
Figure 7.9 : Entrées et sorties du système IV.....	193
Figure 7.10: Production d'oxygène en ton/an pour chacun des quatre systèmes en fonction du rendement global de la station.	194

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Capacité solaire en Algérie [15].....	15
Tableau 2.2: Projets des centrales hybride solaire-gaz en Algérie [14].....	17
Tableau 3.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène [21,24].....	24
Tableau 3.2 : Caractéristiques d'inflammation de l'hydrogène et du propane.....	25
Tableau 3.3 : Comparaison de l'H ₂ avec des combustibles traditionnels.....	26
Tableau 3.4 : Les différents types de PAC et leurs caractéristiques.....	35
Tableau 5.1 : Caractéristiques des collecteurs cylindro - parabolique LS-3[65].....	61
Tableau 5.2: Caractéristiques de fonctionnement de la turbine à vapeur [69].....	69
Tableau 5.3 : Paramètres de fonctionnement du champ solaire [69].....	70
Tableau 5.4 : Paramètres de fonctionnement du cycle de vapeur de la centrale hybride.....	71
Tableau 5.5 : Paramètres de fonctionnement de la turbine à gaz Siemens SGT800[69].....	92
Tableau 6.1 : Principaux pays et institutions développant les cycles thermochimiques.....	109
Tableau 6.2 : Différentes étapes et réactions et conditions de fonctionnement du cycle Cu-Cl à trois réactions [80]	112
Tableau 6.3 : Différentes étapes et réactions et conditions de fonctionnement du cycle Cu-Cl à quatre réactions [82]	113
Tableau 6.4 ; Différentes étapes et réactions et conditions de fonctionnement du cycle Cu-Cl à cinq réactions [82]	114
Tableau 6.5 Différentes étapes et réactions et conditions de fonctionnement du cycle Cu-Cl à cinq réactions [83-84].....	116
Tableau 6.6 : Différentes étapes et réactions chimiques du cycle électro-thermochimique Cu-Cl.....	120
Tableau 6.7 : Différentes configurations du cycle Mg-Cl [93].....	129
Tableau 6.8 : Différentes étapes et réactions chimiques du cycle thermochimique proposé....	131
Tableau 6.9 : Différents coefficients de l'équation de Shomate pour différents composés [95].....	139
Tableau 6.10 : Enthalpie et entropie standard spécifique des composés de la réaction chimique.....	140

Tableau 6.11 : fonction de Gibbs et énergie chimique standard spécifique des composés de la réaction chimique.....	142
Tableau 6.12 : Rendements exérgétiques des étapes du cycle thermochimique pour des températures de réaction et ambiantes spécifiées et à la pression atmosphérique.....	172
Tableau 6.13 : Différentes étapes et réactions chimiques du cycle hybride proposé.....	176
Tableau 6.14 : Rendements exérgétiques des étapes du cycle électro-thermochimique pour des températures de réaction et ambiantes spécifiées et à la pression atmosphérique.....	180
Tableau 7.1 : Rendements exérgétiques des étapes du cycle thermochimique pour des températures de réaction et ambiantes spécifiées et à la pression atmosphérique cas de la tour solaire.....	185
Tableau 7.2 : Rendements exérgétiques des étapes du cycle électro-thermochimique pour des températures de réaction et ambiantes spécifiées et à la pression atmosphérique ; cas de la tour solaire.....	187
Tableau 7.3 : Rendements exérgétiques des différents cycles connectés à différentes stations solaire	188
Tableau 7.4 : Production d'hydrogène en ton par an pour des différents systèmes pour un seul rendement global de la centrale.....	189
Tableau 7.5 : Production d'hydrogène en ton par an pour des différents systèmes et pour différents rendements globaux des centrales.....	190

LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS

LETTRES LATINES

A : Surface [m^2]
 C_p : Capacité calorifique à pression constante [$\text{KJ.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
 C_v : Capacité calorifique à volume constant [$\text{KJ.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
DNI : Rayonnement incident direct [W.m^{-2}]
f : Rapport des débits du combustible et de l'air [-]
g : Accélération de la pesanteur [m.s^{-2}]
G : Enthalpie libre de Gibbs[KJ]
g : Enthalpie de Gibbs spécifique [KJ.kmol^{-1}]
 g_f° : Enthalpie de Gibbs de formation [KJ.kmol^{-1}]
H : enthalpie [kJ]
 $\bar{h}$: Enthalpie spécifique [KJ.Kmol^{-1}]
 $\bar{h}_f^\circ$: Enthalpie spécifique de formation aux conditions standards [KJ.Kmol^{-1}]
 $\bar{h}^\circ$: Enthalpie spécifique sensible aux conditions standards [KJ.Kkmol^{-1}]
M : masse molaire [kg.kmol^{-1}]
m : masse [kg]
 $\dot{m}$: Débit massique [Kg.s^{-1}]
n : nombre de moles [Mol]
 P_0 : Pression de référence [atm]
 P_{rea} : Pression de la réaction [bar]
Q : Chaleur [KJ]
R : Constante des gaz parfait [$\text{KJ.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
S : Entropie [kJ.K^{-1}]
 $\bar{s}$: Entropie spécifique [$\text{kJ.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
 $\bar{s}_0$: Entropie spécifique sensible aux conditions standards [$\text{KJ.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
 T_0 : Température de référence [K]
 $T_{\text{réa}}$: Température de réaction [K]
V : Volume [m^3]
 V_i : Vitesse d'écoulement [m/s]
W : Travail mécanique [KJ]
X : Exergie [kJ]
 $X_{\text{dét}}$: Exergie détruite [kJ]
 X^{chm} : Exergie chimique [kJ]
x : Exergie massique [kJ.Kg^{-1}]
 $\bar{x}$: Exergie spécifique [kJ.Kmol^{-1}]
Z : Hauteur [m]

LETTRE GRECQUES

α_{abs} : l'absorptivité de l'absorbeur [-].

ρ : Coefficient de réflectivité de surface de collecteur [-].

τ_{env} : Transmissivité de l'enveloppe du verre [-].

τ : Taux de compression [-].

η : Rendement exergétique [-].

ACRONYMES

DNI	Direct Normal Irradiation
EES	Engineering Equation Solver
SSP1	Station Solar Power One
HRSG	Heat Recovery Steam Generator
ISCCS	Integrated Solar Combined cycle System
NEAL	New Energy Algeria
HTF	Heat transfer Fluid
SSG	Solar Steam Generator
Mg-Cl	Magnésium-Chlore
CU-CL	Cuivre- chlore
MTEP	Million de Tonnes Equivalent de Pétrole
GV	Générateur de Vapeur
DOE	Department Of Energy Etats Unies d'Amérique
EACL	Énergie Atomique du Canada limitée
SONATRACH	Société Nationale de Transport d'Hydrocarbures
SONALGAZ	Société Nationale de Gaz et Electricité
ITG	Installation de Turbine à Gaz
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cells
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
AFC	Alkaline Fuel Cell
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
SOFC	Solid Oxid Fuel Cell
S-I	Soufre- Iode
UT-3	University of Tokyo-3
EXCEM	Exergie Cout Energie Masse
OCDE	Organisation pour les Coopération et Développement Economique
CC	cycle combiné

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GENERALE

1.1 PROBLEMATIQUE

La société moderne exige de nombreux types de services pour maintenir un bon niveau de vie ; tel que l'électricité, l'eau chaude, le chauffage et la climatisation des locaux, les combustibles pour les moyen de transport, divers produits chimiques et matériaux, etc. Les méthodes traditionnelles de production de ces produits sont essentiellement alimentées par la combustion de combustibles fossiles, ce qui contribue à la pollution de l'air, de l'eau et du sol. La demande énergétique mondiale en accroissement rapide et les bouleversements climatiques provoquant des catastrophes telle que les tremblements de terre, les tsunamis, les taux pluviométriques anormaux, la fonte des glaciers polaires...etc., dus aux émissions des gaz à effet de serre ont motivé les gouvernements de la majorité des pays surtout industrialisés à chercher une autre alternative aux énergies conventionnelles et limités ainsi des menaces d'ordre planétaire. La solution à ces problèmes est sans doute l'utilisation des énergies renouvelables telle que l'énergie solaire, l'énergie éolienne, la géothermie, l'énergie d'hydrogène, l'hydroélectricité, la biomasse, l'énergie des vagues...etc. Bien qu'une grande partie des ressources énergétiques naturelles disponibles telles que l'énergie solaire, géothermique, hydroélectrique et éolienne soient limitées en raison de leur fiabilité, de leur qualités, de leur quantités et de leur densités.

Actuellement l'hydrogène constitue un important vecteur énergétique pour répondre aux besoins énergétiques futurs. Toutefois, la production d'hydrogène, soit directe ou indirecte, devrait satisfaire à certains critères de durabilité tels que les émissions faibles ou nulles, y compris le CO₂ et une large disponibilité avec un prix de revient concurrentiel. L'hydrogène est abondant sur la Terre, mais seulement sous forme liée chimiquement avec d'autres éléments chimiques. Pour que l'hydrogène soit utile en tant que support d'énergie, sa liaison chimique doit être brisée pour l'obtenir sous forme d'élément pur. Cependant, un apport énergétique substantiel est nécessaire pour obtenir de l'hydrogène lié aux réactions chimiques impliquées.

La production d'hydrogène à partir de la décomposition de l'eau utilisant par l'énergie solaire constituée une intéressante technique de produire de l'énergie propre qui possède un potentiel d'être par excellence un développement durable. Présentement, les technologies de production à l'échelle industrielle sont concentrées principalement sur le reformage de la vapeur du méthane. Cependant, les usines utilisant cette technologie émettent des quantités considérables de dioxyde de carbone, considéré comme le principal responsable du phénomène de l'effet de serre global. Les techniques de production d'hydrogène réputées d'être écologiques et durables sont la décomposition de la molécule de l'eau par voies thermochimiques ainsi que l'électrolyse. Les cycles thermochimiques sont plus rentables que l'électrolyse sur le plan de production d'hydrogène vu qu'ils évitent le processus intermédiaire de consommer de l'électricité avant de produire de l'hydrogène.

Depuis le début du développement des cycles thermochimiques, il y a maintenant quatre décennies, une très longue liste de cycles thermochimiques qui compte environ 280 cycles de décomposition de l'eau ont été découverts, mais peu d'entre eux qui ont donné des résultats prometteurs. Dans ce travail, tout d'abord une analyse de faisabilité sera menée concernant le couplage de l'énergie solaire avec le cycle électro-thermochimique cuivre –chlorure, qui représente l'un des cycles les plus intéressants et qui est toujours sous investigation surtout au Japon, au Canada et aux Etats Unis, en suite un nouveau cycle thermochimique à base de magnésium et de chlore découvert et proposé par l'auteur de cette thèse sera étudié exhaustivement de point de vu thermodynamique.

1.2 OBJECTIFS

Dans cette thèse, une étude approfondie d'un nouveau cycle thermochimique original à base de magnésium-chlore est menée, et diverses évaluations sont réalisées en utilisant plusieurs outils de modélisation thermodynamique et de thermochimie. De nouvelles modifications sont adaptées au cycle Mg-Cl proposé afin de surmonter les problèmes rencontrés. La version électro-thermochimique du cycle proposé est développée avec un but de réduire les besoins en chaleur (chose qui n'est pas tout le temps disponible) et introduire de l'énergie électrique pour l'électrolyseur afin de hausser la performance de ce dernier. Les résultats sont transférés au logiciel de simulation énergétique Engineering Equations Solver (EES) pour évaluation thermodynamique et des études paramétriques.

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier le cycle thermochimique proposé à base de magnésium et de chlore (Mg-Cl) en menant des recherches sur les réactions individuelles du cycle. Ce cycle est développé davantage en considérant de nouvelles approches pour améliorer la thermochimie du cycle et pour intégrer ce cycle à divers autres systèmes thermiques pour une opération énergétique plus économique et rentable. Les études de la littérature disponibles ne fournissent pas d'informations adéquates sur les performances du cycle pour les conditions pratiques. Ce travail de thèse se concentre sur le nouveau cycle Mg-Cl pour préciser ces avantages et inconvénients afin améliorer ces performances.

Le plan de travail proposé au début de l'étude de ce sujet porte sur l'intégration de l'énergie solaire dans un système de production d'hydrogène par voie thermochimique. La plupart des cycles thermochimiques exigent des processus thermiques à très haute température, chose qui restreint la faisabilité de la jonction entre les unités de production d'hydrogène et les centrales thermiques, nucléaires et solaires. Récemment, des cycles thermochimiques produisant l'hydrogène à basse températures (inférieure à 600°C) sont développés afin d'être compatibles avec les gammes de températures produites par la majorité des sources thermiques disponibles et accessibles.

Le cycle thermochimique cuivre –chlorure, en particulier, est très prometteur. Ce cycle consiste à une série de réactions chimiques dans les quelles, l'eau est décomposée en hydrogène et oxygène par l'intermédiaire des composants cuivre et chlorure qui seront recyclés. Le cycle thermochimique choisi a été développé conjointement par des laboratoires japonais, américains et canadiens. Plusieurs études ont montrés que ce cycle est très prometteur car son rendement est relativement élevé comparés à la plus part d'autres cycles. En plus de la chaleur, ce cycle utilise de l'électricité pour le fonctionnement de son électrolyseur qui est l'élément responsable de la production de l'hydrogène. L'avantage de combiner la chaleur et l'électricité est derrières la hausse de son rendement, il est classé parmi les cycles hybrides ou électro-thermochimiques. Puisque ce cycle électro-thermochimique a été développé dans des pays qui ne disposent pas d'un gisement solaire important, la seule source thermique qui alimente ce système est la chaleur récupérée des centrales nucléaires.

La première nouveauté dans cette étude est le couplage de l'énergie solaire concentrée et le module de production d'hydrogène. La station hybride gaz-solaire de Hassi Rmel a été choisie pour l'alimentation de cette centrale. Le choix de ce type de station est justifié par le

fait que cette centrale utilise deux énergies à savoir le gaz naturel et l'énergie solaire, qui sont deux ressources très disponible et en abondance en Algérie. Si on arrive à produire de l'électricité, l'hydrogène et la chaleur au même temps, ça sera de la multi génération écologique. Une étude thermodynamique basée sur la méthode comparative des rendements est utilisée afin de simuler le comportement énergétique des principaux organes de cette station, tels le champ solaire, l'installation des turbines à gaz et les cycles de vapeur, cette modélisation est assurée par le logiciel de simulation énergétique EES.

La seconde contribution a cet axe de recherche est la proposition du cycle électro-thermochimiques inspiré du cycle cuivre –chlore et connecter à une station solaire. Le modèle étudié a été validé par la comparaison des résultats de cette étude avec ceux de la littérature. En outre de ce qui a été proposé, l'originalité de cette thèse consiste à modéliser et analyser de manière exhaustive deux nouvelles configurations différentes d'un cycle thermochimique pour la production d'hydrogène.

Ce cycle avec ces deux options n'ont pas été précédemment considérés dans la littérature. La première configuration consiste à proposer un nouveau cycle à caractère thermochimique seulement (pas d'électricité ni d'électrolyseur). Ce cycle pourra utiliser de l'énergie solaire ou n'importe quelle source thermique, telle que la chaleur dégagée par les gaz d'échappement des moyens de transport ou des turbines à gaz pour son fonctionnement. La méthode choisie pour l'analyse de ces systèmes est la méthode exergetique. Cette méthode est très robuste car c'est un outil très efficace pour l'analyse, la faisabilité et l'optimisation des systèmes énergétiques. La seconde option du cycle proposé dans cette thèse est de changer la configuration du cycle proposé pour passer d'un cycle thermochimique pur à un cycle électro-thermochimique afin de baisser sa consommation de l'énergie thermique et par conséquent élever sa performance.

1.3 PLAN DE LA THESE

L'organisation de cette thèse est présentée en huit sections principales à savoir :

Une introduction complète présentant les différents volets de ce travail, qui sont, la problématique et les motivations qui nous ont poussés à entamer ce travail, ainsi que les objectifs tracés au début de cette étude et les résultats obtenus et finalement la structure de ce manuscrit comprenant une vue sommaire des différents chapitres.

Le second chapitre expose la situation énergétique mondiale actuelle et les enjeux majeurs de l'énergie. Cette dernière représente le pilier principal sur le quel la civilisation d'aujourd'hui est bâtie. Au fil du temps, cette surconsommation d'énergie d'origine fossile à cause d'innombrables problèmes d'une ampleur planétaire, la seule et unique issue à cette situation critique est sans aucun doute le recours aux énergies renouvelables à grande échelle. A la fin de ce chapitre un survol sur la situation énergétique en Algérie présentant le potentiel solaire que dispose notre pays. Ces derniers temps, il existe une certaine maturité politique qui veut diversifier les ressources énergétiques du pays et surtout l'investissement considérable (construction de quatre stations hybride solaire-gaz d'une capacité de 400MW) dans le secteur de l'énergie solaire.

Le chapitre trois est consacré à l'identification de l'élément hydrogène, il débute par un bref historique commençant par la découverte de cet élément et jusqu'à son utilisation comme énergie alternative aux énergies conventionnelles. Une liste détaillée des caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène est exposée. Il vient en suite un bref aperçu sur les techniques de production de l'hydrogène, son utilisation dans les différents secteurs de la vie ainsi que les méthodes de stockage possibles.

Le quatrième chapitre parle sur la plupart des méthodes de production d'hydrogène, puisque environ 97% de l'hydrogène produit à travers le monde vient de la transformation des hydrocarbures, donc la première partie de ce chapitre traite les différents procédés utilisés pour extraire de l'hydrogène à partir des combustibles fossiles. D'autres techniques de production d'hydrogène renouvelables sont mentionnées telle que l'électrolyse, la biomasse, la photolyse...etc. une partie importante dans cette section expose les cycles thermochimiques de production d'hydrogène. Cette technique commence à prendre de l'ampleur vu que son efficacité est relativement élevée en plus de son caractère renouvelable.

Le chapitre cinq est destiné à l'étude, l'analyse et la modélisation thermodynamique de la station hybride solaire-gaz de Hassi R'mel.

- La première partie de ce chapitre présente une introduction complète de la station hybride de Hassi R'mel. Une description technique de ce projet justifiant tout d'abord le choix du site géographique. Ce site est un choix stratégique car ce dernier est proche à toutes les sources d'énergies possibles telles que l'énergie solaire, le gaz naturel, le réseau électrique, la source hydrique et la route nationale N°1. Une description est présentée en détail des principaux organes de la station tels que le générateur de vapeur solaire et le générateur de vapeur principal ainsi que la stratégie de fonctionnement de cette dernière.
- La seconde tranche de ce chapitre traite le champ solaire ainsi que le cycle de vapeur suivant les concepts thermodynamique. Une analyse approfondie du cycle de Rankine montrant qu'il existe des paramètres d'état qui gouvernent le fonctionnement du cycle. Ces grandeurs ont un impact direct sur le rendement de la centrale, le logiciel de simulation énergétique EES est utilisé pour l'analyse des données. A la fin de cette partie, la méthode des rendements comparative est utilisée afin d'évaluer la performance de chaque organe du cycle de vapeur ainsi que le rendement global de ce dernier.
- La dernière partie est réservée à l'analyse de l'installation de turbine à gaz ainsi que le cycle combine vapeur-gaz qui représente le moteur de cette station solaire. Comme pour le cas du cycle de vapeur, le cycle de Brayton est gouverné par des paramètres d'influence, qui peuvent faire varier le rendement de l'installation et par la suite le rendement global de la station. Une étude paramétrique est utilisée pour déduire le quel des paramètres à le plus d'influence sur le comportement énergétique global de la station.

Le chapitre six de cette thèse est sans doute le pilier central de ce travail, beaucoup d'efforts ont été investis dans ce sens afin de trouver le cycle thermochimique le plus adéquat dans le contexte de ce travail. Ce chapitre est articulé sur quatre parties à savoir :

- La première partie de ce chapitre est une introduction aux cycles thermochimiques et hybrides pour la génération de l'hydrogène. Un tableau résume les principaux pays et institutions qui développent les cycles les plus compétitifs. Trois cycles électro-thermochimiques les plus prometteurs qui sont le cycle à base de soufre-iode, le

cycle à base de calcium-bromure-fer ou appelé communément cycle UT3 et finalement le cycle à base de cuivre-chlore, sont cités. Le cycle à base de Cu-Cl est étudié d'avantage car il présente de nombreux avantages par rapport aux autres. Toutes les configurations possibles de ce cycle ont été mentionnées.

- A partir du moment où le cycle Cu-Cl possède de nombreuses qualités, nous l'avons retenu pour qu'il soit accouplé à une tour solaire avec héliostat. La conception de cette station solaire est différente par rapport à celles mentionnées dans la littérature car c'est système hybride solaire-hydrogène où la turbine à gaz utilise une partie de l'hydrogène produit par la station elle-même comme combustible. Le rendement thermique de cette station pourra atteindre 69% dans les conditions favorables de fonctionnement.
- Dans la troisième partie de ce chapitre nous proposons un cycle thermochimique à base de magnésium et de chlore, nouveau et original. Bien qu'il existe des cycles à base de Mg-Cl sous multiples configurations, le cycle proposé dans cette thèse est totalement différent et présentant des avantages comparables à ceux du cycle Cu-Cl. Une étude thermodynamique approfondie basée sur le bilan de masse, d'énergie, d'entropie, d'exergie et des systèmes chimiquement réactifs est appliquée aux différentes réactions chimiques de ce cycle. Une étude paramétrique des différentes grandeurs et spécialement, l'exergie détruite ou encore l'entropie générée est exécutée dans le but d'optimiser le cycle au maximum de point de vue performance.
- La quatrième partie de ce chapitre traite une modification majeure du cycle à base de Mg-Cl qu'on vient juste d'évoquer. Cette modification transforme le cycle du caractère thermochimique pur en un cycle plutôt électro-thermochimique ou hybride. Ce changement de caractère du cycle proposé va baisser la consommation en matière de chaleur surtout au niveau de la réaction chimique inverse de Deacon et par conséquent cela va contribuer à la hausse du rendement de ce dernier. Avec cette modification, le cycle devient beaucoup plus compétitif avec les cycles thermochimiques ou hybrides réputés d'être prometteurs.

Le chapitre sept de cette thèse est réservé au couplage entre l'unité de production d'hydrogène à base du cycle électro-thermochimique inventé et la station hybride solaire-gaz de Hassi R'mel ainsi que une autre station hybride solaire-hydrogène conçue par l'auteur de cette thèse et de comparer entre les quatre systèmes le quel présente les meilleurs avantages de point de vu capacité de production d'hydrogène.

Le dernier chapitre est consacré aux constatations tirées des études entamées dans ce manuscrit. Beaucoup de conclusions et de recommandations utiles sont citées dans cette partie.

CHAPITRE 2

SITUATION ENERGETIQUE MONDIALE

2.1 INTRODUCTION

Le monde a un appétit vorace pour l'énergie, on n'imagine pas l'existence sans elle. Cette énergie, dérivée des ressources qui ne sont pas durables, a assuré l'avancement technologique depuis la révolution industrielle jusqu'à nos jours. L'énergie est essentielle pour l'homme, elle représente un enjeu majeur dans les domaines économiques, politiques, scientifiques et environnementaux. Même si l'homme a connu plusieurs sources d'énergies qui l'ont aidé à se développer et à découvrir son univers, il s'est emparé des sources fossiles tel que le charbon pour assurer son développement industriel et améliorer son confort. Ensuite, il est parti à la recherche de nouvelles sources telles que le pétrole et le gaz naturel. Aujourd'hui, la technologie permet d'en produire en grande quantité, en utilisant tous le savoir faire acquis. À l'aube du XXI^e siècle, l'énergie reste un enjeu majeur, le monde a connu une croissance démographique sans précédent (plus de 7000 millions de personnes sur terre) qui demande en continue la surconsommation de l'énergie, sous toutes ses formes afin d'assurer le confort désiré. En 2013 les sources d'énergie dans le monde sont représentées dans la figure 2.1 [1].

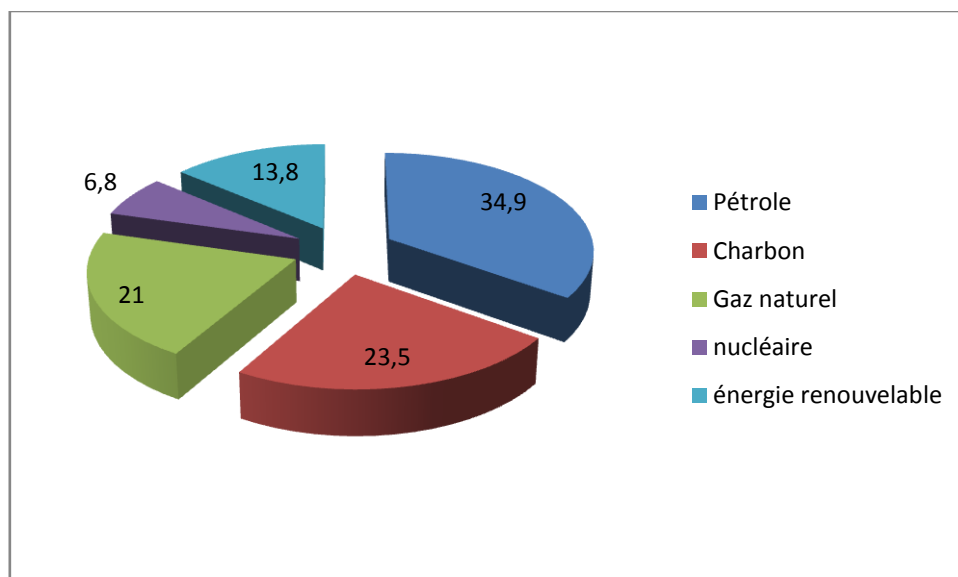


Figure 2.1 : Les sources d'énergies dans le monde en 2013

Les combustibles fossiles, comprenant le pétrole, le gaz naturel et le charbon, demeurent la source primaire d'énergie pour l'électricité, le transport et les services résidentiels. Formé à

partir de matières organiques au cours des millions d'années, les combustibles fossiles ont considérablement contribué au développement mondial au cours du siècle passé. Selon des chiffres récents publiés par le département américain de l'énergie et de l'information sur l'énergie, la consommation d'énergie mondiale devrait augmenter de 524 Exa Joule [1 Exa Joule = 10^{18} J] en 2010 à 820 Exa Joule d'ici 2040 [2]. En d'autres termes, la demande mondiale d'énergie augmentera de 56% entre 2010 et 2040. En raison de la croissance économique et à l'expansion de la population, la consommation mondiale principalement dans les pays en développement qui n'appartiennent pas à l'Organisation pour les Coopération et Développement Economique (Non-OCDE) a augmenté considérablement, figure 2.2.

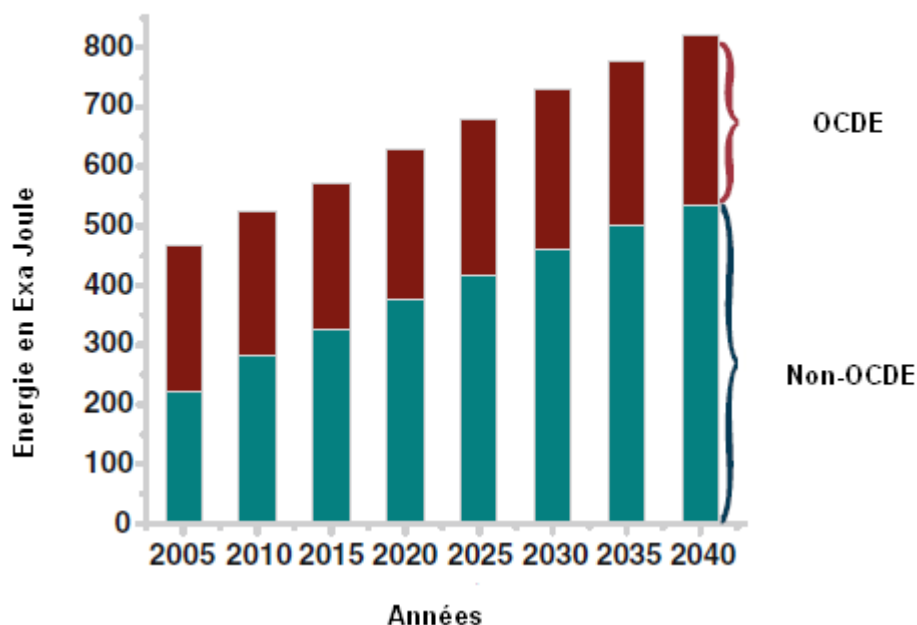


Figure 2.2 : Consommation de l'énergie mondiale dans les pays développés (OCDE) et les pays en développement (Non-OCDE).

L'utilisation de l'énergie augmentera de 90% dans les pays non membres de l'OCDE alors que dans les pays de l'OCDE, cette augmentation est évaluée à 17% [2]. Bien que les énergies renouvelables (courbe en rose figure 2.3) ont une croissance mondiale plus rapide, les combustibles fossiles devraient fournir près de 80% de la consommation mondiale d'énergie. Le gaz naturel est le carburant fossile qui croît le plus rapidement. Une augmentation de 1,7% par an. La croissance de la contribution du gaz naturel est due à l'offre croissante du gaz de schiste. On suppose que l'utilisation du charbon croie plus rapidement que le pétrole et autres

combustibles liquides jusqu'en 2030, la demande est en croissance dans les pays en voie de développement, voir figure 2.2.

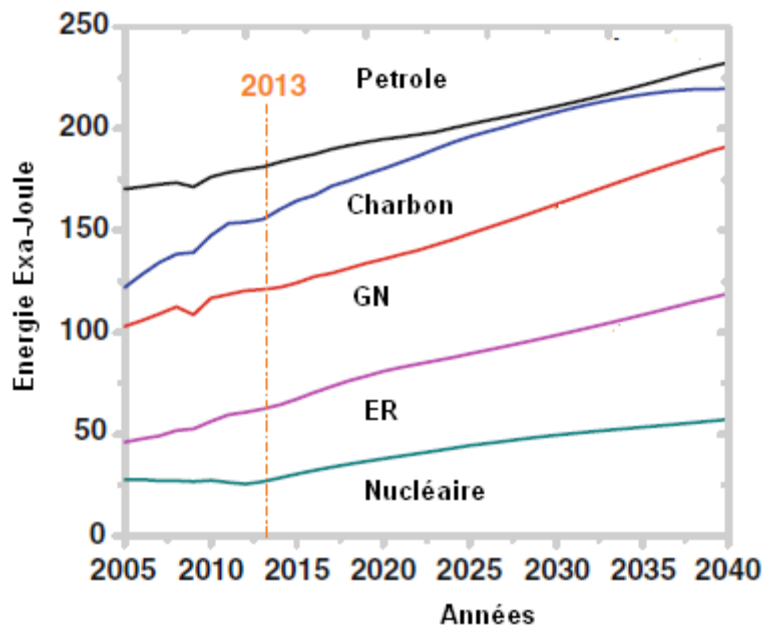


Figure 2.3 : Consommation de l'énergie mondiale par type de combustible

Les combustibles fossiles sont attrayants en raison de leur coût relativement bas par rapport aux sources renouvelables telles que la biomasse, l'éolien, la géothermie et l'énergie solaire. Comme les carburants fossiles ont des réserves limitées, la question cruciale est ; *combien de temps reste pour que ces ressources s'épuisent*. La production de combustibles fossiles pour la Turquie sera épuisée en 2038 [3]. De même, l'Inde, la Chine, la Russie et les États-Unis, leurs réserves de charbon s'épuisent respectivement en 315, 83, 1 034 et 305 ans [4]. Des pays comme les États-Unis et l'Inde cherchent déjà de nouvelles réserves de charbon et investissent dans l'innovation des technologies du charbon propre [5, 6]. Des travaux de recherches prévoient que le pétrole et le gaz seront épuisés plus tôt que le charbon. Le temps d'épuisement pour le pétrole, le gaz et le charbon est calculé à environ 35, 37 et 107 ans, respectivement. Par conséquent, les réserves de charbon seront le seul combustible fossile restant après 2042 et sera épuisé très probablement à l'année 2112 [7].

Une autre préoccupation majeure dans l'utilisation des combustibles fossiles est l'émission de gaz à effet de serre tels que : CO_2 , CH_4 , N_2O , CFC, HFC, PFC, SF_6 , la vapeur d'eau...etc. Ces éléments absorbent une fraction considérable du rayonnement solaire thermique. En outre, ces gaz réfléchissent le rayonnement solaire à la surface de la terre sous forme de

lumière visible et empêchent ainsi la chaleur de s'échapper à l'extérieur de l'atmosphère terrestre. La concentration de ces gaz dans L'atmosphère a considérablement augmenté depuis la révolution industrielle [8]. Le CO₂ est considéré comme le principal élément causant le réchauffement climatique et représente 64% de l'augmentation du gaz à effet de serre [9].

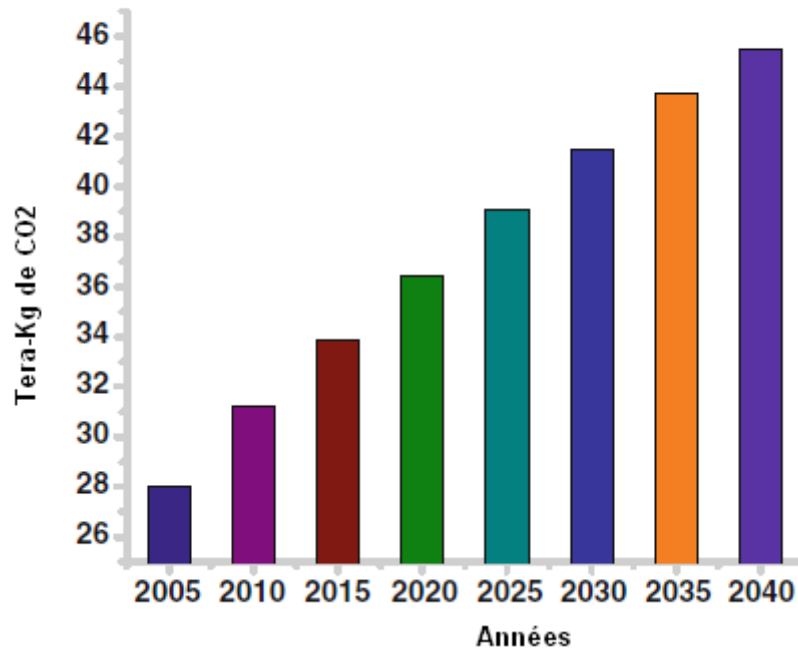


Figure 2.4 : Emission mondiale du dioxyde de carbone en Téra-kilogramme de CO₂

Il est de plus en plus sûr que si l'utilisation des combustibles continuent pendant les 50 ans qui suivent, l'allure actuelle de la concentration de CO₂ augmentera à 580 ppm, ce qui entraînerait un grave changement climatique [10]. Au début de 2014, la concentration atmosphérique de CO₂ était de 397,8 ppm, environ 42% plus élevé par rapport à celui de l'année 1800 [1]. La figure 2.4 représente les émissions mondiales de CO₂ liées à la consommation d'énergie. Selon l'agence d'énergie internationale (International Energy Agency :2013), on prévoit que l'émission passera de 31,2 milliards de tonnes métriques en 2010 à 45,5 milliards de tonnes métriques en 2040 [1]. Les pays non membres de l'OCDE s'appuient sur les combustibles fossiles pour répondre à leurs besoins énergétiques et émettent donc des énormes quantités de CO₂. La figure 2.5 illustre les émissions annuelles de CO₂ résultant de l'utilisation du charbon, des combustibles liquides et du gaz naturel. Parmi les combustibles fossiles, l'utilisation du charbon contribué à elle seule de 44% des émissions globales de CO₂ en 2010 et devrait atteindre 47% entre 2020 et 2030, avant de chuter légèrement à 45% en 2040. D'autre part, les combustibles liquides ont une croissance plus

lente, ce qui entraîne une diminution de 3,5 milliards de tonnes de CO₂ de 2010 à 2040. Comme le montre la figure 2.5, la consommation de gaz naturel augmente plus rapidement que le charbon ou le pétrole. Les besoins énergétiques mondiaux actuels pour le transport et le chauffage sont estimés à 2/3 de la demande d'énergie primaire, ces deux secteurs sont principalement alimentés par le pétrole et le gaz naturel.

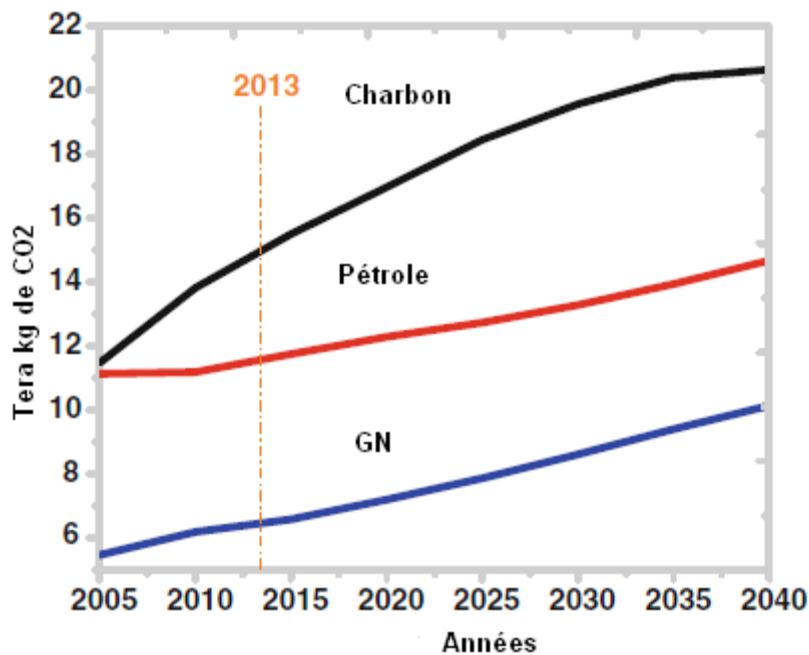


Figure 2.5 : Emission mondiale du dioxyde de carbone en Téra-kilogramme de CO₂ suivant le type de combustibles

Ces deux types de carburants sont préférables en raison de leur facilité de transport sous formes de liquide ou de gaz. Il est à noter que la combustion de carburants hydrocarbonés pour le secteur du transport et de l'habitat compte plus de la moitié des émissions de gaz à effet de serre et aux émissions des agents polluants atmosphériques [11].

La plupart des populations dans le monde surtout des régions de l'Afrique et de l'Asie centrale sont de plus en plus exposées aux risques de famine, de désertification, de diminution des quantités d'eau et des inondations. D'autres pollutions environnementales sont responsables de plus de 150,000 décès par an. Les prix de pétrole et du gaz naturel seront en hausse dans les prochaines 20 ans de 125\$/baril en 2011 à 215\$/baril en 2035[1]. Le monde est actuellement face à deux énormes problématiques qui sont l'épuisement du pétrole, et la nécessité de réduire les émissions des gaz à effet de serre, qui sont les causes principales des changements climatiques. L'homme tente dès maintenant de réduire sa consommation de

combustibles fossiles et cherche à les remplacer par des énergies renouvelables. L'utilisation de ces énergies représente une solution durable pour assurer la protection de l'environnement et l'approvisionnement énergétique mondiale. Les énergies renouvelables sont le moteur d'un développement durable et qui seront disponibles tant que la terre existe. Les nouvelles implantations progressives des centrales énergétiques au niveau mondiales indiquent que les énergies renouvelables sont en avance devant les énergies fossiles. Parmi les avantages d'exploitation des énergies renouvelable c'est son existence sous diverses formes réparties d'une manière équitable sur toute la planète terre. Leurs développements devient impératif pour les autorités afin d'assurer la sécurité énergétique et de répondre aux besoins énergétiques croissants de la population mondiale surtout en matière d'énergie électrique.

2.2 SITUATION ENERGETIQUE EN ALGERIE

La production d'électricité en Algérie est basée sur les énergies fossiles, notamment, le gaz naturel. Les centrales thermiques actuelles en cours de production utilisent la puissance des turbines à gaz pour la conversion d'énergie thermique fourni à partir de la combustion du gaz naturel en énergie mécanique qui va entraîner un générateur d'électricité. Les dernières statistiques et les records annuels de consommations d'électricité sur le territoire national indiquent que la demande d'énergie électrique est en croissance, surtout, dans les régions et les saisons chaudes.

L'Algérie est un pays producteur de gaz plus que du pétrolier, l'économie nationale est basée principalement sur l'exportation des hydrocarbures. En 2011, l'Algérie a produit 157.7 MTEP d'hydrocarbures répartis en 79.4MTEP de pétrole et 78.2MTEP de gaz naturel. Avec une diminution de 3.1% comparée à celle de l'année 2010 (162.6, 81.7 et 80.8). La consommation nationale d'énergie monte progressivement de 43.8MTEP en 2010 à 46.1MTEP en 2011. Si la situation continue de cette manière (diminution de 3.1% de production devant 5.0% élévation de la consommation), au futur, l'Algérie n'a plus d'hydrocarbures à exporter après l'année 2028 [12]. L'Algérie doit réduire le taux de consommations d'énergie, et investir dans le champ des énergies renouvelables surtout l'énergie solaire soit photovoltaïque ou thermique.

L'Algérie a un potentiel énorme d'énergie renouvelable, surtout l'énergie solaire. Plus de 2000.000 Km² s'expose à 2500 kWh/m² d'énergie solaire incidente annuellement et une

durée moyenne d'ensoleillement de 2650 h dans les zones côtières et 3500 h dans le sud figure 2.6 [13].

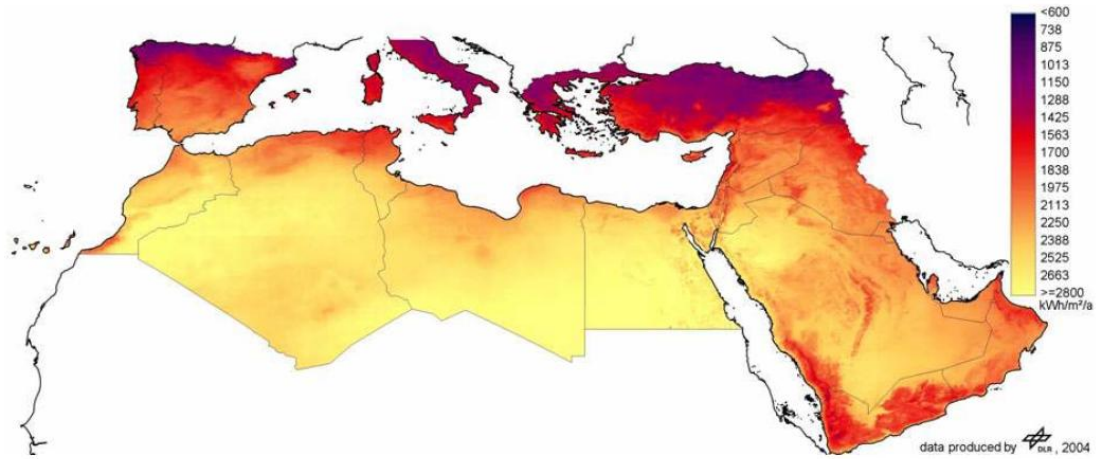


Figure 2.6 : l'irradiation solaire annule globale incidente par mètre carré [13]

Suivant les études faites par l'agence allemande d'aérospatiale (DLR), l'Algérie avec une superficie de 1.787.000 km² a le plus grand potentiel énergétique pour la concentration d'énergie solaire à long terme dans le bassin méditerranéen. L'Algérie est parmi les pays qui ont des niveaux d'irradiation solaire les plus élevés au monde. Le potentiel en énergie solaire peut dépasser 6 milliard GWh/an [13].

Tableau 2.1 : Capacité solaire en Algérie [15]

Zone	Côte	Hauts plateaux	Sahara
Surface (%)	4	10	86
Superficies (km ²)	95270	238175	2048297
Durée moyenne quotidienne d'ensoleillement (h)	7.26	8.22	9.59
Durée moyenne d'ensoleillement annuelle (h/an)	2650	3000	3500
Energie moyenne reçue (kWh/m ² /an)	1700	1900	2650
Densité d'énergie solaire quotidienne (KWh/m ²)	4,66	5,21	7,26
Potentiel quotidienne d'énergie (TWh)	443,96	12,40.89	14,870.63

Le développement de l'énergie solaire est supporté par le ministère de l'énergie. Les réalisations des infrastructures sont assurées par les partenaires SONATRACH et SONALGAZ et d'autres sociétés de construction privées [14]. La position géographique et les conditions climatiques favorables telles que la longue période d'ensoleillement annuelle, le faible taux d'humidité et de pluviométrie, les terrains étendus et sans reliefs aux voisinages des réseaux de transport routiers ou de transmission de l'énergie électrique ont beaucoup encouragé les investisseurs à la réalisation de centrales solaires en Algérie.

En 2011, le ministère d'énergie lance le programme des énergies renouvelable et l'efficacité énergétique, avec un montant total de 120 millions €, ce programme basé sur une stratégie de développement et l'élargissement de l'usage des ressources inépuisables telle que l'énergie solaire afin de diversifier les sources énergétiques et de préparer ainsi l'avenir. Le potentiel énorme en énergie solaire est le majeur objectif de ce programme, les centrales solaires thermodynamiques et les systèmes photovoltaïques constituent une partie essentielle. Le programme prévoit que l'énergie solaire va garantir plus de 37% de la production nationale d'électricité en 2030. Avec son faible potentiel, l'énergie éolienne prend sa place dans ce programme et constituée le deuxième axe de développement avec une contribution de production d'électricité qui pourra atteindre 3% en 2030 [12].

Le programme du développement et d'exploitations de l'énergie solaire est comme suite :

De 2011 – 2013 : 300 MW à partir de l'énergie solaire à concentration.

2016 – 2020 : 1200 MW à partir de l'énergie solaire à concentration.

2021 – 2030 : 600 MW à partir de l'énergie solaire à concentration et photovoltaïque.

Les radiations solaires ne sont pas disponibles en permanence dans la journée à cause de leurs caractères intermittents. Cela va minimiser le rendement des centrales solaire thermique et interrompre ainsi le cycle de production, dans les cas où le besoin d'électricité est régulièrement demandé. D'où la nécessité d'intégrer dans le système de génération d'énergie un dispositif lui permettant de fonctionner pendant la nuit et pendant les heures d'ensoleillement insuffisant. L'idée c'est d'intégrer l'énergie solaire avec une centrale thermique conventionnelle pour assurer la continuité du cycle de production d'électricité.

La combinaison des deux sources d'énergies, le gaz naturel et l'énergie solaire concentrée, très disponibles en Algérie, pour la production de l'électricité sera sans doute un choix stratégique afin de garantir un avenir énergétique sans beaucoup de problèmes.

Tableau 2.2 : Projets des centrales hybride solaire – gaz en Algérie [14]

Centrale hybride Solaire-Gaz	Position géographique	Capacité d'installation (MW)	Date de réalisation
SPP2	Meghair	70	2014
SPP3	Naâma	70	2016
SPP4	Hassi-R'mel	70	2018

Un décret exécutif N° 04-92, publié dans le journal officiel de la république algérienne en mars 2004, pour promouvoir les systèmes des énergies renouvelable, notamment les centrales hybride solaire – gaz en cycle combiné, le décret met des primes accordées aux stations solaires utilisant les cycles combinés pour la production d'électricité [16]. Le projet de la centrale hybride de Hassi – R'mel de 150 MW, est un exemple de cette stratégie, le projet est considéré parmi les premiers au monde en production d'électricité avec la combinaison d'énergie solaire et le gaz naturel, en 2018, trois nouvelles centrales hybride à concentration seront complétées et mise en service, avec une capacité de production totale de 210 MW d'électricité solaire.

CHAPITRE 3

GENERALITES SUR L'HYDROGENE

3.1 BREVE HISTOIRE SUR L'HYDROGEN

L'hydrogène est le premier élément dans le tableau périodique avec le numéro atomique 1, il est le premier de la classe. Il est le plus léger de tous, c'est l'élément le plus abondant dans l'univers représentant 75% en masse ou 90% en volume de toute la matière. Il est présent en grandes quantités dans les étoiles et les planètes gazeuses ; il est également le composant principal des nébuleuses et du gaz interstellaire. Sur terre, il est pratiquement présent dans tous les composés avec presque tous les autres éléments chimiques. Dans la croûte terrestre, l'hydrogène ne représente que 0,22 % des atomes, loin derrière l'oxygène (47 %) et le silicium (27 %) [17]. Il est rare également dans l'atmosphère terrestre, puisque le dihydrogène ne représente en volume que 0,55 ppm des gaz atmosphériques. La source la plus importante et la plus commune d'hydrogène est l'eau.

Tableau périodique des éléments

Le tableau périodique des éléments est présenté avec les éléments classés par numéro atomique croissant. Les éléments sont colorés selon leur catégorie chimique :

- métaux alcalins** (rouge)
- métaux alcalino-terreux** (orange)
- lanthanides** (violet)
- actinides** (rose)
- métaux de transition** (bleu)
- métaux pauvres** (gris)
- métalloïdes** (vert)
- non-métaux** (jaune)
- halogènes** (bleu clair)
- gaz nobles** (cyan)
- primordial** (encadré simple)
- désintégration d'autres éléments** (encadré pointillé)
- synthétique** (encadré double)

Les éléments sont classés par groupe (1 à 18) et période (1 à 7). Les éléments sont colorés selon leur catégorie chimique :

- métaux alcalins** (rouge)
- métaux alcalino-terreux** (orange)
- lanthanides** (violet)
- actinides** (rose)
- métaux de transition** (bleu)
- métaux pauvres** (gris)
- métalloïdes** (vert)
- non-métaux** (jaune)
- halogènes** (bleu clair)
- gaz nobles** (cyan)
- primordial** (encadré simple)
- désintégration d'autres éléments** (encadré pointillé)
- synthétique** (encadré double)

Figure 3.1 : Tableau périodique des éléments chimiques

En 1776, Henry Cavendish a identifié l'hydrogène comme une espèce distincte. Sept ans plus tard, Antoine Lavoisier a prouvé que l'eau était Composée d'hydrogène et d'oxygène [18].

L'isotope de l'hydrogène le plus commun est le protium (H-1, H) sa masse atomique est 1.007822. Le deuxième isotope est le deutérium stable (H-2, D) ou l'hydrogène lourd découvert en 1932 par H. C. Urey et ses collègues. Le deutérium a une fraction naturelle de 0,014% avec des propriétés physiques et chimiques légèrement différentes du (H-1). Presque tout le deutérium dans l'hydrogène naturel est en combinaison avec des atomes d'hydrogène. Le troisième isotope hydrogène est le tritium radioactif (H-3, T) avec une demi-vie de 12,3 ans, découverte en 1934 par E. Rutherford. Mais aussi les isotopes de courte durée H-4, H-5, et H-7 ont été synthétisés récemment [19-20].

Les quelques dates importantes de l'histoire de l'hydrogène sont les suivantes [21]:

- **1671:** Robert Boyle dissout des tournures de fer dans de l'acide chlorhydrique dilue et rapporte que les 'vapeurs' dégagées sont hautement inflammables.
- **1766:** Le chimiste britannique Henry Cavendish parvient à isoler une étrange substance gazeuse qui en brûlant dans l'air, donne de l'eau: "L'Hydrogène".
- **1781:** Appelé jusqu'alors "gaz inflammable", ce gaz fut nommé "Hydrogène"
- **1782:** Les frères de Montgolfier gonflèrent des petits ballons avec de l'hydrogène pour les voir s'envoler.
- **1783 :** Le chimiste français Antoine Lavoisier effectua la synthèse de l'eau.
- Le 1^{er} décembre **1783**, Jacques Charles poursuivit ces travaux et décolla avec un Ballon gonflé à l'hydrogène et parcourra 35 Km.
- **1804:** Le français Louis Joseph Gay-Lussac et l'allemand Alexander Von Humboldt Démontrèrent conjointement que l'eau est composée d'un volume d'oxygène pour deux volumes d'hydrogène.
- **1839:** le principe de fonctionnement de la technologie de la pile à combustible est découvert par le suisse Christian Friedrich Schönbein qui, par électrolyse de l'eau, parvint à obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène par passage d'un courant électrique dans deux électrodes plongées dans un tube en U rempli d'eau et qui observa qu'en coupant ce courant, les gaz donnaient lieu à un courant électrique de sens inverse dans le circuit extérieur au tube. Le premier modèle de laboratoire d'une pile à combustible a été réalisé

par un avocat anglais, Sir William R. Grove, chercheur amateur en électrochimie dans la période 1839-1842. Ce modèle fonctionne à l'hydrogène et à l'oxygène, à basse température, avec des électrodes poreuses de platine et de l'acide sulfurique comme électrolyte.

- **1883** : le professeur Wroblewski liquéfie l'hydrogène.
- **1899**: James Dewar récupère l'hydrogène en un bain statique stable et produit pour la première fois de l'hydrogène solide.
- **1900** : Les Allemands, Fritz Haber et Carl Bosch inventent le procédé de synthèse de l'ammoniac.
- **1900**: Le premier "Zeppelin" effectue son vol inaugural, rempli d'hydrogène.
- **1931**: Harold Urey découvre le deutérium.
- **1939 – 1953**: L'anglais Francis T. Bacon fait progresser les générateurs chimiques d'électricité qui permettent la réalisation du premier prototype industriel de puissance.
- **1950** : l'idée d'utiliser de l'hydrogène dans un réacteur pour la propulsion d'avion.
- **1960** : À partir de cette date, la NASA utilise la pile à combustible pour alimenter en électricité ses véhicules spatiaux (capsules Apollo et Gemini)
- **1970** : l'électro chimiste John O'M. Bockris a inventé le terme «économie de l'hydrogène»durant une discussion au centre technique de General Motors (GM) à Warren, Michigan. Il a par la suite publié dans la revue « l'Énergie » L'alternative solaire-hydrogène, décrivant son économie d'hydrogène envisagée dans laquelle il explique comment les villes des États-Unis soient alimentées en énergie dérivée du soleil.
- **1973** : Le choc pétrolier et la position de l'OPEP que le prix du pétrole bon marché avait pris fin ont poussé le monde occidental au développement de piles à combustible à hydrogène. Les applications commerciales ont commencé.
- **1976** : L'International Journal of Hydrogen Energy (IJHE) a été créé par le Professeur T. Nejat Veziroglu en tant que rédacteur en chef, et publié par Pergamon Press, afin de fournir une plate-forme pour les documents scientifiques liés à l'énergie de l'hydrogène.
- **1977** : L'Agence internationale de l'énergie (AIE) a été créée en réponse aux perturbations du marché pétrolier. Les activités de l'AIE comprenaient la recherche et le développement des technologies de l'hydrogène.
- **1989** : La National Hydrogen Association (NHA) a été créée aux États-Unis Avec 10 membres. Aujourd'hui, la LNH compte près de 100 membres.

- **1990** : L'Organisation internationale de normalisation des Nations Unies (ISO), à Préparer les normes internationales pour les technologies de l'hydrogène.
- **1990** : La première usine de production d'hydrogène solaire au monde à vu le jour au Solar-Wasserstoff-Bayern, un laboratoire de recherche et d'essais dans le sud de l'Allemagne.
- **1994** : Daimler Benz a démontré son premier véhicule doté de pile à combustible NECAR I, lors d'une conférence de presse à Ulm, en Allemagne.
- **1998** : L'Islande a dévoilé un plan visant à créer la première économie de l'hydrogène, au monde réalisée par les sociétés Daimlere-Benz et Ballard Power Systems.
- **1999** : La société Royal DutchShell s'est engagée dans l'avenir de l'hydrogène. Les premières stations de ravitaillement en hydrogène en Europe étaient dans les villes allemandes de Hambourg et de Munich.
- **2000** : la compagnie canadienne « Ballard Power Systems » a présenté la première pile à combustible de type PEM au monde, prête à la production pour des applications dans le secteur de l'automobile.
- **2004** : Le premier sous-marin avec pile à combustible du monde subit des essais en eaux profondes par la marine allemande.
- **2013** : Honda a dévoilé son nouveau véhicule muni d'une pile à combustible à hydrogène de concept FCEV au Los Angeles, promettant de commercialiser la voiture initialement au Japon et aux États-Unis.
- **2015** : La société japonaise Chiyoda Corp, prévoit de construire la première centrale électrique à grande échelle au monde Alimentés principalement par l'hydrogène (70%) et le gaz naturel (30%).

3.2 CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HYDROGÈNE

L'hydrogène est considéré comme un gaz parfait sur une large plage de températures et même à des pressions élevées. Aux conditions normales de température et de pression, il est incolore, inodore, insipide, non toxique, non corrosif, un gaz diatomique, qui est en principe physiologiquement non dangereux. L'une de ses caractéristiques les plus importantes est sa faible densité, ce qui rend nécessaire toutes applications soit pour comprimer l'hydrogène soit pour le liquéfier. L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple ; son isotope le plus commun est constitué seulement d'un proton et d'un électron. L'hydrogène est ainsi le plus

léger atome existant. Comme il ne possède qu'un électron, il ne peut former qu'une liaison covalente : c'est un atome univalent. Cependant, l'hydrogène solide peut être métallique lorsqu'il se trouve sous très haute pression. Il cristallise alors avec une liaison métallique. Dans le tableau périodique des éléments, il se trouve dans la colonne des métaux alcalins. N'étant pas présent dans cet état sur terre, il n'est toutefois pas considéré comme un métal en chimie. Il est positivement flottant au-dessus d'une température de 22 K, c'est-à-dire sur presque toute la plage de températures de son état gazeux [22].

À sa libération, l'hydrogène gazeux se mélange rapidement avec l'air ambiant, il est très diffusif et très flottant. La vitesse de diffusion est proportionnelle au coefficient de diffusion et varie avec la température selon la relation T^n avec n compris dans la plage de 1.72 à 1.8. La diffusion dans les mélanges multi-composants est habituellement décrite par l'équation de Stefan-Maxwell. La flottabilité positive de l'hydrogène est une caractéristique de sécurité favorable dans les zones non confinées, mais cela peut causer une situation dangereuse dans des espaces partiellement confinés, où l'hydrogène peut s'accumuler, par exemple sous le toit du foyer. La diffusion et la flottabilité déterminent la vitesse à laquelle le gaz se mélange avec l'air ambiant.

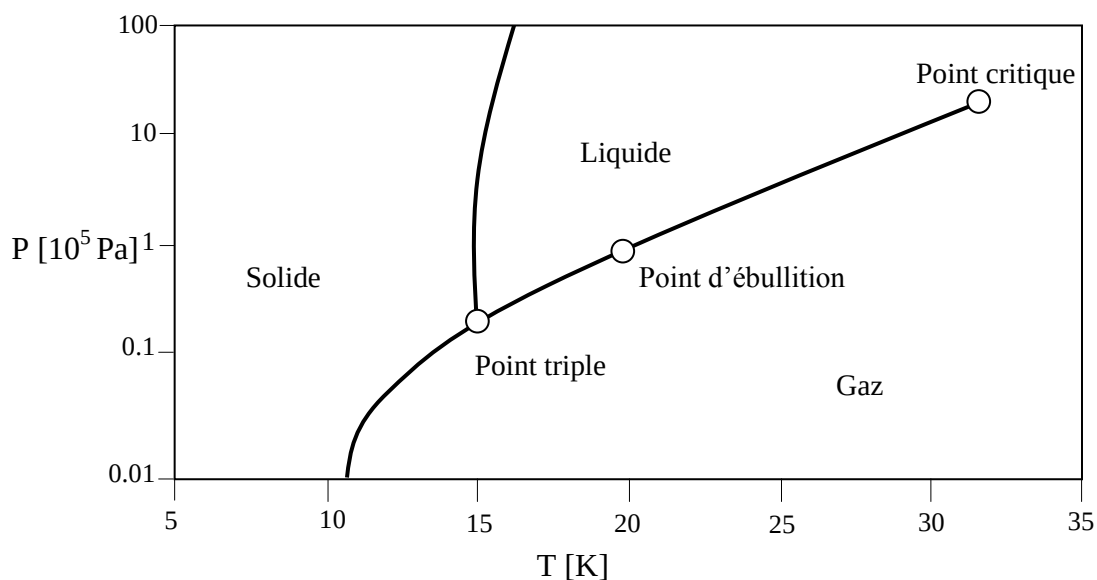


Figure 3.2 : Diagramme de phase de l'hydrogène

Le mélange rapide de l'hydrogène et de l'air est un problème de sécurité, car il conduit très bientôt à des mélanges inflammables qui, d'autre part pour la même raison se diluent aussi rapidement. Par conséquent, il est estimé que dans une explosion d'hydrogène non confinée

typique, la fraction du nuage de gaz mélangé (air – hydrogène) libère une énergie très faible par rapport à la quantité d'énergie de l'hydrogène disponible [23].

L'hydrogène réagit avec les éléments dont l'électronégativité est élevée tel que les non métaux et avec les métaux dont l'électronégativité est basse, pour former des hybrides ioniques ou covalents (e.g. HCl, H₂O) l'électronégativité de l'hydrogène est 2.20 sur l'échelle de Pauling. Le tableau 3.1 regroupe quelques caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène alors que la figure 3.3 illustre le diagramme température entropie de l'hydrogène.

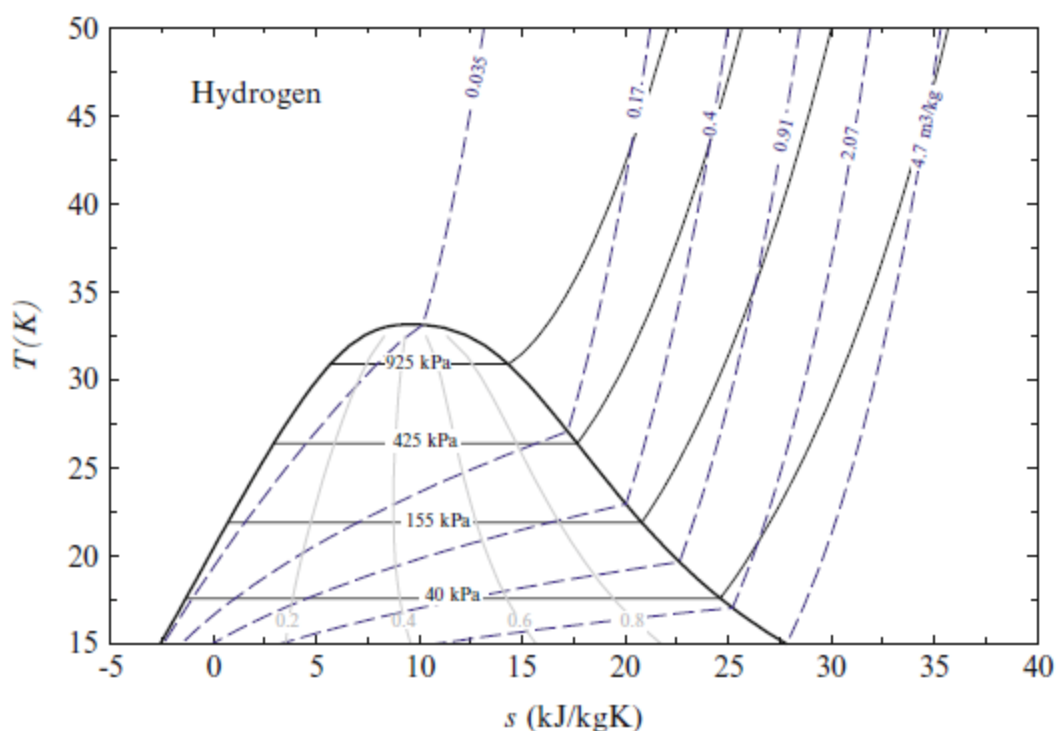


Figure 3.3 Diagramme $[T, S]$ de l'hydrogène.

L'hydrogène est surtout le principal constituant (en nombre d'atomes) de toute matière vivante, associé au carbone dans tous les composés organiques. Par exemple, l'hydrogène représente 63 % des atomes du corps humain [24].

Sous de très faibles pressions, comme celles qui existent dans l'espace, l'hydrogène a tendance à exister sous forme d'atomes individuels, simplement parce qu'il est alors improbable qu'ils entrent en collision pour se combiner. Les nuages de dihydrogène sont à la base du processus de la formation des étoiles.

L'hydrogène présent en grandes quantités dans le cœur des étoiles est une source d'énergie via les réactions de fusion nucléaire, qui combinent 4 noyaux d'atomes d'hydrogène (4 protons) pour former un noyau d'atome d'hélium. [21].

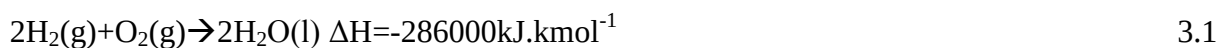
Tableau 3.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène [21,24]

Caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène	Les valeurs
Masse molaire	2,016 gr
Masse volumique	0,085 Kg/m ³
Densité gazeuse à 20,3K	1,34 Kg/Nm ³
Densité gazeuse à 273K	0,08988 Kg/m ³
Température de fusion (1atm)	14.01K
Température d'ébullition (1atm)	20.45K
Point critique	32.97K à 12.9Bar
Énergie d'évaporation	445 KJ/Kg
Énergie théorique de liquéfaction	14112 KJ/Kg
Énergie d'inflammation	0,020 MJ
Chaleur spécifique Cp	14,3 KJ/Kg K
Chaleur spécifique Cv	10,3 KJ/Kg K
Température d'auto inflammation dans l'air	858 K
Électronégativité (Pauling)	2,1
Coefficient de diffusion dans l'air	0,61 cm/s
Vitesse de flamme dans l'air ^{**}	260 cm/s
Vitesse de détonation dans l'air	2,0 Km/s
Distance moyenne entre les nucléons H2	0,074nm
Conductivité thermique	0.177W/m.K
La solubilité dans l'eau à 101,33Kpa et 298K	0,019 m ³ /m ³
Pouvoir calorifique inférieur	119930 kJ/kg
Pouvoir calorifique supérieur	141860 kJ/kg

^{**} six fois plus rapide que l'essence dans les mêmes conditions.

L'hydrogène solide est obtenu en diminuant la température en dessous du point de fusion de l'hydrogène, situé à 14,01 K (-259,14 °C). L'état solide fut obtenu pour la première fois en 1899 par James Dewar. Ce dernier publia ses travaux sous le titre "Sur la solidification de l'hydrogène" [22].

En masse, la quantité d'énergie produite pendant la combustion de l'hydrogène est plus élevée que celle qui est libérée par tout autre combustible. L'hydrogène réagit facilement avec l'oxygène dans l'atmosphère suivant la réaction chimique (3.1), fortement exothermique produisant une immense variation d'enthalpie de l'ordre de -286000 kJ.kmol⁻¹.



Suivant le graphique de la figure 3.4, le pouvoir calorifique inférieur et supérieur de l'hydrogène, dans les conditions standards, est 2,4, 2,8 et 7 fois plus élevé que celui du méthane, de l'essence et du méthanol, respectivement. L'hydrogène possède un large domaine d'inflammabilité (4%-75%). Sa température d'auto inflammation est 858K.

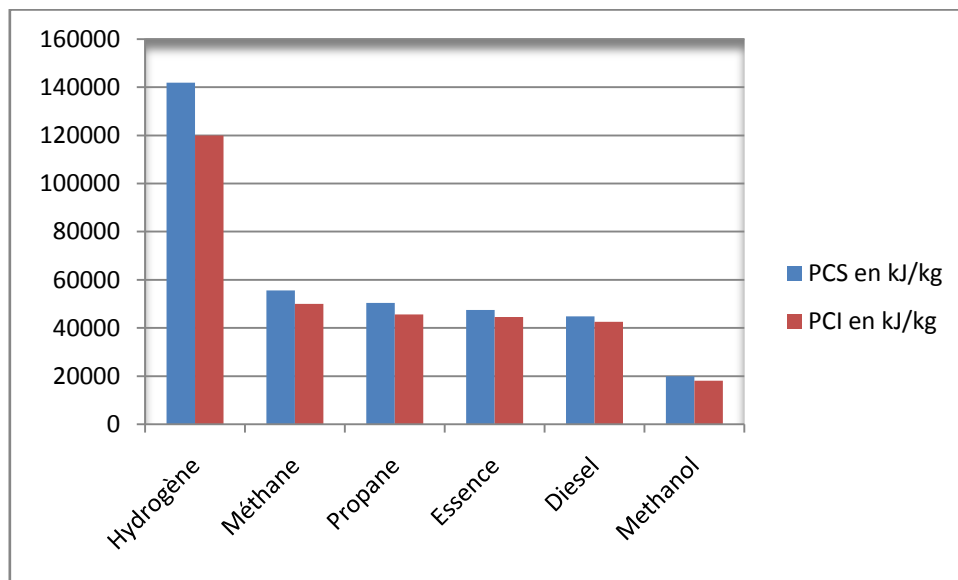


Figure 3.4 : Pouvoir calorifique inférieur et supérieur de quelques combustibles

La flamme de la combustion de l'hydrogène dans l'air est quasi-invisible et très chaude, sa température est estimée à 2000°C. Le tableau 3.2 montre les différentes caractéristiques d'inflammation de l'hydrogène et d'un hydrocarbure classique, le propane.

Tableau 3.2 : Caractéristiques d'inflammation de l'hydrogène et du propane.

Propriétés	Hydrogène	Propane	Unités
Limite d'inflammabilité dans l'air	4-75	2,1-9,5	%vol
Énergie minimale d'inflammation	0,02	0,26	MJ
Température d'auto -inflammation	858	760	k
Vitesse de combustion dans l'air à pression atm	265-325	30-40	cm/s

Tableau 3.3 : Comparaison de l' H_2 avec des combustibles traditionnels

Propriétés	Unités	H_2	CH_4	C_3H_8	Essence
Masse moléculaire	g/mol	2,016	16,043	44,10	
Limite d'inflammabilité dans l'air	vol%	4,0-75,0	5,3-15,0	2,1-9,5	1-7,8
Énergie minimale d'inflammation	MJ	0,02	0,29	0,26	0,24
Coefficient de diffusion dans l'air	cm^2/s	0,61	0,16	0,12	0,12
Vitesse de diffusion dans l'air	cm/s	<2,0	<0,51	N.A.	
Vitesse de combustion dans l'air	cm/s	265-325	37-45	N.A.	0,42

3.3 PRODUCTION D'HYDROGÈNE

Il y a trois types de sources d'énergies utilisées, à savoir, l'énergie du charbon, celle des hydrocarbures fossiles tel que le pétrole, le gaz naturel, le gaz de schiste, les sables bitumineux, etc.... et les sources renouvelables et durables d'énergie qui sont les *zéro carbone*. Les énergies renouvelables et durables sont celles qui ne libèrent pas de gaz à effet de serre. Des exemples typiques d'énergies *zéro carbone* sont la biomasse, l'hydroélectricité, l'énergie éolienne, l'énergie solaire, l'énergie d'hydrogène, le nucléaire et autres. La figure 3.5 illustre l'allure de la consommation du *zéro carbone*, du charbon et des carburants fossiles dans le monde entier depuis 1800 jusqu'à nos jours. Le graphique est extrapolé jusqu'en 2100 sur la base d'un modèle de prédiction [25].

Il est intéressant de voir qu'avant la révolution industrielle, l'approvisionnement énergétique mondial comprend que des sources d'énergie *zéro carbone* tel que le bois, le vent et l'énergie animale. A partir de la révolution industrielle et de l'introduction de la machine à vapeur, la consommation du charbon a fortement augmenté. On peut appeler cette époque de "mécanisation" d'environ 100 ans au cours de laquelle la société occidentale en particulier en Europe a vécu des progrès techniques et scientifiques remarquables. Vers 1900, une autre source d'énergie a commencé à proliférer dans l'occident, à savoir le pétrole.

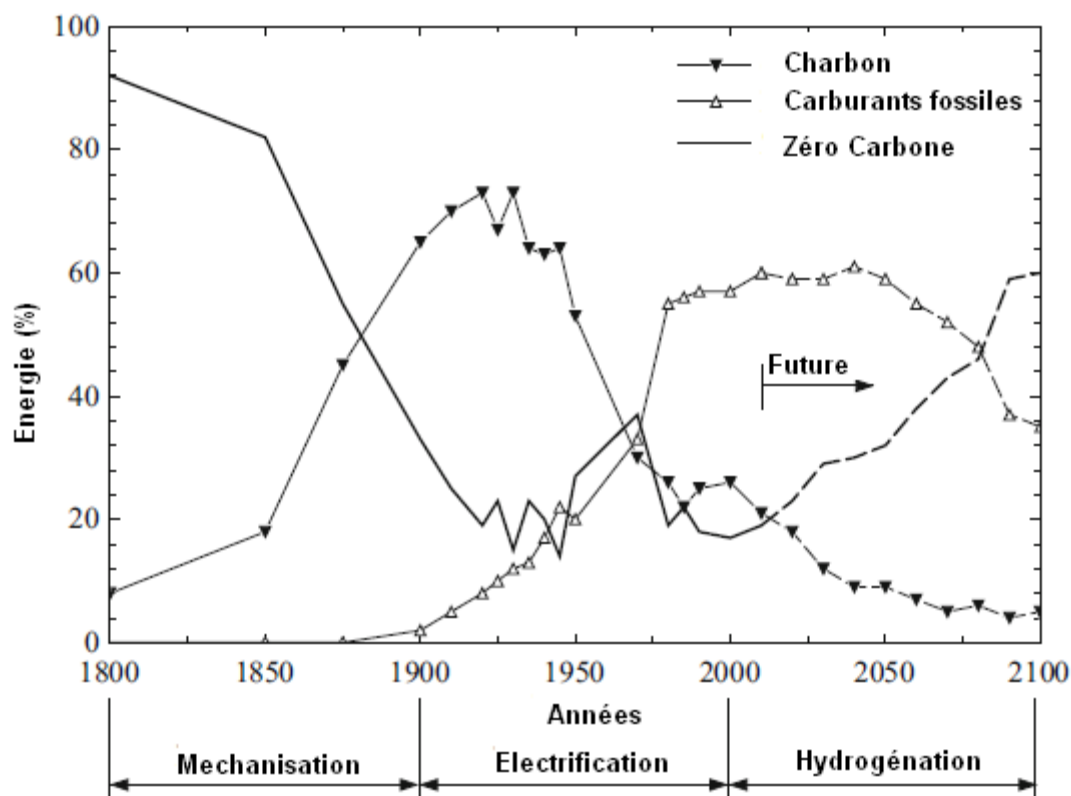


Figure 3.5 : Approvisionnement énergétique mondial depuis la révolution industrielle jusqu'à l'an 2100

Dans le même temps, les progrès réalisés dans la production électrique ont propulsé une seconde révolution industrielle d'environ 100 ans. Cette étape est appelée période d'électrification. Avec l'aide de l'électricité, pratiquement tous les équipements mécanisés sont devenus plus efficaces, ce qui a favorisé le fort développement de l'industrie chimique et celle des procédés. L'Allemagne était au début du vingtième siècle chef de file mondiale des inventions surtout dans l'industrie chimique et celle des procédés. L'un des processus les plus importants inventés est le processus de synthèse d'ammoniaque de Haber-Bosch en 1913. La fabrication d'ammoniac par ce procédé est devenue un grand consommateur d'hydrogène dans le monde. Dans la région de la Ruhr en Allemagne, un fort développement de l'extraction du charbon et de la métallurgie s'est installé au début du vingtième siècle. L'hydrogène était fortement demandé pour assurer la mise en marche de ce secteur. En conséquence, en 1938, une canalisation d'hydrogène de 240 km a transporté $250 \times 10^6 \text{ Nm}^3$ par an d'hydrogène, obtenu à partir de charbon. Actuellement en Europe, il y a environ 1 500 km de canalisations d'hydrogène, alors qu'aux États-Unis, il y a environ 900 km de canalisations d'hydrogène [26].

Le contexte géopolitique de la première moitié du XXe siècle a encouragé le développement de moteurs et de carburants pour le transport. L'essence gagnée en proportion en raison de son indice d'octane élevé, de sa haute densité d'énergie et de son extraction facile du pétrole brut. Actuellement, le secteur du transport routier utilise principalement l'essence et le diesel et l'industrie du transport maritime utilise du pétrole lourd et/ou le diesel. L'hydrogène liquéfié a trouvé des utilisations dans le transport spatial comme carburant pour les fusées.

On constate qu'à la fin du vingtième siècle, la science est devenue de plus en plus la force motrice dominante influençant le développement de la société. Une auto conscience a été développée [27] qui sensibilisée les humains à d'éventuels scénarios catastrophiques liés à l'insouciance de l'utilisation des ressources énergétiques fossiles. L'activité de la communauté scientifique a canalisé la pensée des gens vers le début d'une nouvelle ère de 100 ans qui suivra les époques de mécanisation et d'électrification. Cela a souvent été cité comme la période de l'hydrogénation [26]. Selon les prédictions la montée d'une civilisation de l'hydrogène est induite par des actions préventives fondées sur les analyses scientifiques concernant l'impact négatif des émissions de gaz à effet de serre sur le climat et l'épuisement des ressources en combustibles fossiles.

La demande mondiale en énergie primaire était de 443 Exa-Joule en 2008, dominée majoritairement par le pétrole et le charbon suivis du gaz naturel, ce qui signifie que la production actuelle d'hydrogène ne couvrirait que 1,5% de la demande. Il y a donc de nombreux efforts à faire dans le domaine de la production en masse de l'hydrogène pour que celui ci atteigne une part significative, surtout si une demande d'énergie mondiale en pleine croissance est considérée [28]. La figure 3.6 montre que la production d'hydrogène massive est issue essentiellement des combustibles à base d'hydrocarbure, 96%, alors que seulement 4% de cette production est tiré à partir de l'eau.

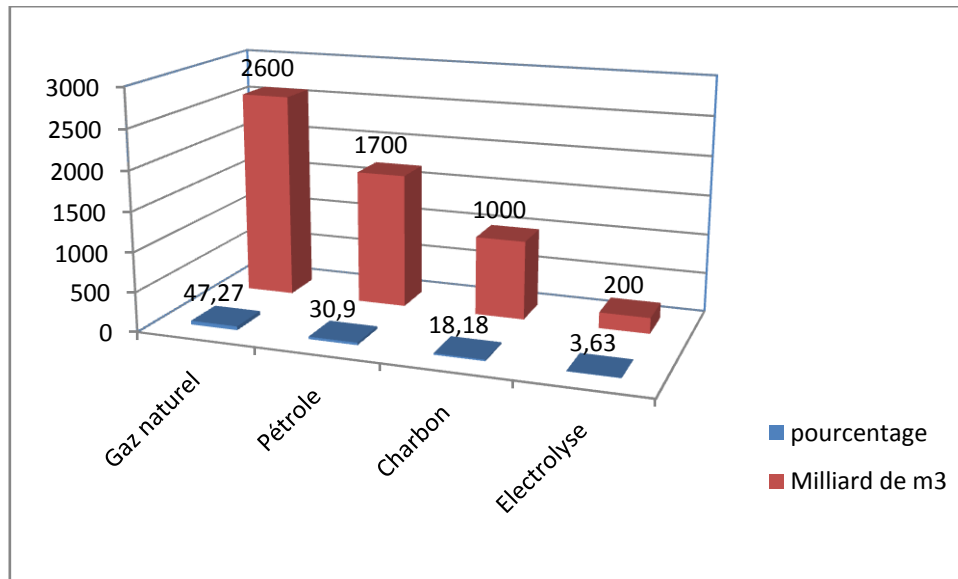


Figure 3.6: Production mondiale annuelle d'hydrogène en 2008 à partir des trois types d'énergies.

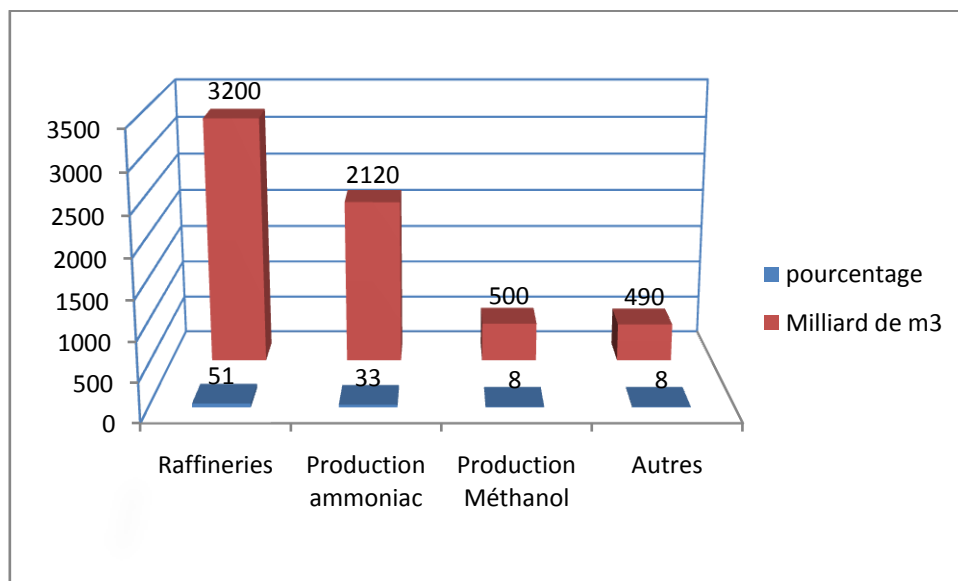


Figure 3.7: Consommation mondiale annuelle d'hydrogène 2008 – 2010

3.4 UTILISATION DE L'HYDROGÈNE

L'hydrogène peut être converti en électricité, en chaleur ou en force motrice selon l'usage final. Il a l'avantage de présenter une capacité de stockage et de pouvoir être produit sans émission de CO₂. En tant que vecteur énergétique, il présente ainsi un champ d'application très étendu par rapport à toutes les autres formes d'énergies.

3.4.1 SECTEUR PETROCHIMIQUE

Les deux principales applications de l'hydrogène sont l'opération du raffinage du pétrole en des fractions plus légères utilisables comme combustibles et la production de l'ammoniac NH_3 , via le procédé Haber-Bosch, qui est utilisé directement ou indirectement comme engrais, voir figure 3.7. Le H_2 est aussi utilisé dans la fabrication du méthanol et de l'acide chlorhydrique. Comme hydrogénant, il est utilisé notamment pour augmenter le niveau de saturation des graisses et des huiles insaturées dans l'industrie oléo chimique.

3.4.2 SECTEUR AEROSPATIAL

L'hydrogène a le rapport énergie / masse le plus élevé des carburant, car l'hydrogène est l'élément le plus léger qui puisse exister, par conséquent, pour une charge donnée, la masse d'hydrogène requise est seulement environ un tiers de la masse de combustible hydrocarboné nécessaire. C'est pour cette raison que l'hydrogène a été largement utilisé dans le programme spatial, où le poids est crucial. Depuis des décennies, par exemple, la NASA a utilisé l'hydrogène liquide pour alimenter des véhicules spatiaux, voir figure 3.9.

3.4.3 SECTEUR DES TRANSPORTS

On peut produire de l'électricité en alimentant un moteur à combustion interne ou une turbine à gaz en hydrogène ou en un mélange hydrogène/carburant fossile afin de réduire les émissions en CO_2 de ce type de machines énergétiques. Cette utilisation de l'hydrogène permettra une transition douce vers la généralisation des piles à combustible pour les applications automobiles et stationnaires. Il subsiste encore aujourd'hui un certain nombre de contraintes technologiques liés à l'utilisation de l'hydrogène (propriétés physico-chimiques) avant de généraliser son utilisation dans de tels dispositifs. L'électricité renouvelable à faible coût est de plus en plus utilisée pour produire l'hydrogène par voie électrolytique, par exemple le navire Allemand "Challenger" à l'hydrogène figure 3.10, ce navire est équipé d'un axe vertical d'éoliennes qui exploite les vents forts des mers extérieures et les utilisent pour créer l'électricité utilisée pour l'électrolyser afin de produire l'hydrogène qui sera par la suite un combustible pour le moteur à combustion interne du navire.



Figure 3.8 L'hydrogène est coproduit avec du monoxyde de carbone à partir du vaporeformage du gaz naturel.

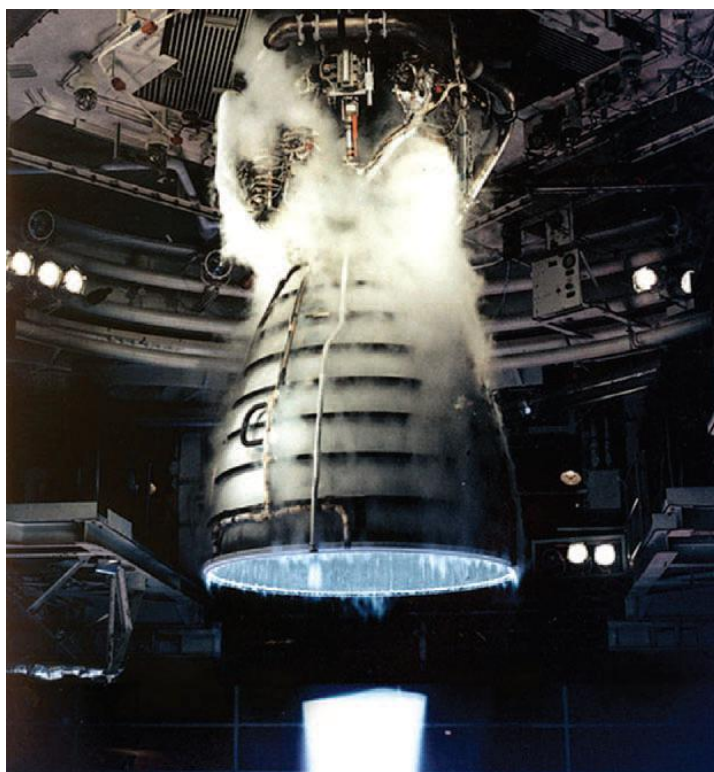


Figure 3.9 : Le propulseur principal de la navette spatiale brûle l'hydrogène avec de l'oxygène, la flamme est presque invisible à pleine poussée.



Figure 3.10. Le navire Challenger, basé en Allemagne, propulsé par un moteur à l'hydrogène produit par l'électrolyse alimenté par l'électricité éolienne.

3.4.4 PILE À COMBUSTIBLE

Le principe de la pile à combustible fut énoncé en 1839 par Sir William GROVE [29]. Une pile à combustible permet de convertir directement de l'énergie chimique en énergie électrique. Typiquement, une pile est composée de l'assemblage de cellules élémentaires, dont le nombre dépend de la tension et du courant souhaités. chacune de ces cellules comprend un compartiment anodique alimenté en combustible et un compartiment cathodique alimenté en comburant séparés par deux électrodes chargées en catalyseur et une électrolyte intermédiaire assurant la liaison ionique. Depuis leur découverte, d'énormes progrès scientifiques et technologiques ont été réalisés.

Une pile à combustible est une pile dans laquelle la fabrication de l'électricité se fait grâce à l'oxydation sur une électrode d'un combustible réducteur, par exemple dihydrogène, couplée à la réduction sur l'autre électrode d'un oxydant, tel que le dioxygène de l'air. La réaction d'oxydation de l'hydrogène est accélérée par un catalyseur qui est généralement du platine. Si d'autres combinaisons sont possibles, la pile la plus couramment étudiée et utilisée est la pile dihydrogène-dioxygène ou dihydrogène-air, ceci s'expliquant notamment par l'abondance des ressources en hydrogène sur terre et la facilité de production du dihydrogène.

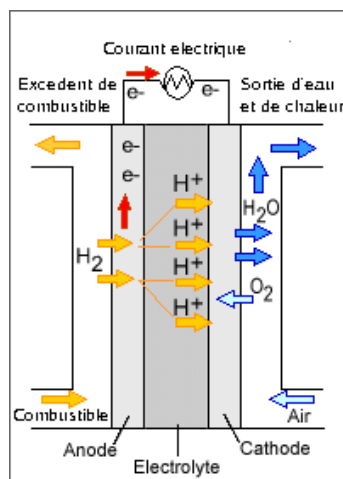


Figure 3.11 : Schéma du principe de fonctionnement d'une pile à combustible PEMFC.

Depuis 1977, certaines piles (utilisées sur les satellites) contiennent des membranes en polymères (électrolyte solide acide ou alcalin) rendus conducteurs, prenant la forme d'une fine membrane séparant les deux électrodes. Ces polymères contiennent du platine. Le fonctionnement d'une pile dihydrogène-dioxygène est particulièrement propre puisqu'il ne produit que de l'eau et consomme uniquement des gaz. Mais jusqu'en 2010 la fabrication de ces piles était très coûteuse, notamment à cause de la quantité non négligeable de platine nécessaire et au coût des membranes échangeuses d'ions. Le principe de la pile à combustible est l'inverse d'une électrolyse. La réaction chimique produite par l'oxydation et la rencontre de gaz produit de l'électricité, de l'eau et de la chaleur. Le fonctionnement de la pile à combustible nécessite un approvisionnement en combustible, le plus utilisé étant l'hydrogène. Une pile à combustible produit une tension électrique d'environ 0,7 à 0,8 volt, selon la charge (densité de courant) et produit de la chaleur. Leur température de fonctionnement varie de 60 à 200 °C selon les modèles. L'eau est généralement évacuée sous forme de vapeur avec l'excédent de dioxygène. Il existe plusieurs types de piles à combustibles dont les plus connues sont, la pile à membrane échangeuse de protons et la pile à oxyde solide [30].

3.4.4.1 PILE À MEMBRANE ÉCHANGEUSE DE PROTONS

Les piles à combustible à membrane d'échange de protons, connues aussi sous le nom de piles à combustible à membrane électrolyte polymère (ou PEMFC selon l'acronyme des expressions anglaises proton exchange membrane fuel cells ou polymer electrolyte membrane fuel cells) sont un type de piles à combustible développées pour des applications dans les transports aussi bien que pour des applications pour les ordinateurs portables. Leurs

caractéristiques propres incluent un fonctionnement des gammes de basses pressions et températures et une membrane électrolyte polymère spécifique DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) [31]. L'hydrogène (provenant d'une électrolyse ou d'un reformage d'hydrocarbures) entre par la plaque bipolaire à gauche sur la figure 3.11. Arrivé à l'anode, le dihydrogène (H_2) se dissocie (oxydation) en ions H^+ et en électrons selon : $2H_2 = 4H^+ + 4e^-$. Les ions traversent alors la membrane, mais les électrons, bloqués, sont contraints d'emprunter un circuit extérieur, ce qui va générer un courant électrique à la cathode, les ions hydrogène, les électrons, et du dioxygène (pur ou provenant de l'air) se rencontrent pour former de l'eau selon la réaction : $4H^+ + 4e^- + O_2 = 2H_2O$. L'eau et le dioxygène passent par la plaque bipolaire droite. Cette réaction va produire également de la chaleur pouvant être récupérée.

3.4.4.2 PILE À OXYDE SOLIDE

Le principe est similaire avec les piles à combustible à membrane d'échange de protons. La seule différence est que la membrane échangeuse de protons est remplacée par une autre membrane appelée "membrane à oxyde solide". Les molécules dans la pile à combustible ne vont alors pas réagir de la même façon, mais ce type de pile n'est pas plus performant que la pile à membrane échangeuse de protons, elle ne fonctionne qu'à "très haute" température (autour de 600 à 800 °C) et sa fabrication coûte plus cher pour des piles de faible puissance. Elles sont donc réservées à des applications spécifiques nécessitant une forte puissance. Par ailleurs, chaque pile a des exigences différentes en termes de combustibles. Leurs caractéristiques sont résumées dans le Tableau 3.4.

3.4.4.3 APPLICATIONS ET PERSPECTIVES

Les principaux champs d'applications pour les piles à combustible sont :

- **LES TRANSPORTS**

Les piles à combustible alimentées à l'hydrogène sont utilisées pour alimenter plusieurs prototypes de voitures électriques et de bus électriques. Il est aussi prévu que des trains pour des lignes ferroviaires non-électrifiées entrent en service d'ici 2018 en Allemagne [32]

- **LA PRODUCTION D'ÉLECTRICITÉ**

Aux États-Unis, le département américain de l'énergie, (DOE), soutient le déploiement de systèmes de production électrique, que ce soit pour du secours électrique, de l'alimentation de sites ou de bâtiments, ou des chariots élévateurs électriques.

• LA COGÉNÉRATION

Des systèmes de cogénérations de petite puissance (mini-cogénération) sont développés, notamment en Europe, et sont à un stade de démonstration.

Tableau3.4 : Les différents types de PAC et leurs caractéristiques

Type de pile	Piles à basse température				Piles à haute température	
	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Solution KOH	Membrane polymère conductrice de protons	Membrane polymère conductrice de protons	Acide phosphorique	Li ₂ CO ₃ et KCO ₃ fondu dans une matrice LiAlO ₂	ZrO ₂ et Y ₂ O ₃
Niveau de température	60-80°C	60-100°C	60-100°C	180-220°C	600-660°C	700-1000°C
Combustible	H ₂	H ₂ (pur ou reformé)	Méthanol	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ (pur ou reformé)
Domaines d'application	Spatial	Automobiles, Portable, Cogénération, Maritime	Portable	Cogénération	Cogénération Production centralisée d'électricité, Maritime	Cogénération Production centralisée d'électricité, Automobile (APU), Maritime-

PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell). **AFC** (Alkaline Fuel Cell). **MCFC** (Molten Carbonate Fuel Cell). **SOFC** (Solid Oxid Fuel Cell). **PEMFC**(Proton Exchange Membrane Fuel Cell). **DMFC**(Direct Methanol Fuel Cell)

• COGÉNÉRATION DOMESTIQUE OU MICRO-COGÉNÉRATION

Des appareils de chauffage domestiques intégrant une pile à combustible de 750 W, appelés ENE-FARM, sont commercialisés au Japon depuis 2009. Plusieurs fabricants européens de micro-cogénérations à pile à combustible ont testé sur le terrain des prototypes pré-commerciaux dans 12 pays européens. Le projet européen ENE.FIELD vise à installer chez les particuliers des piles à combustible. Certaines marques se sont associées à ce projet pour développer et installer ces systèmes [32].

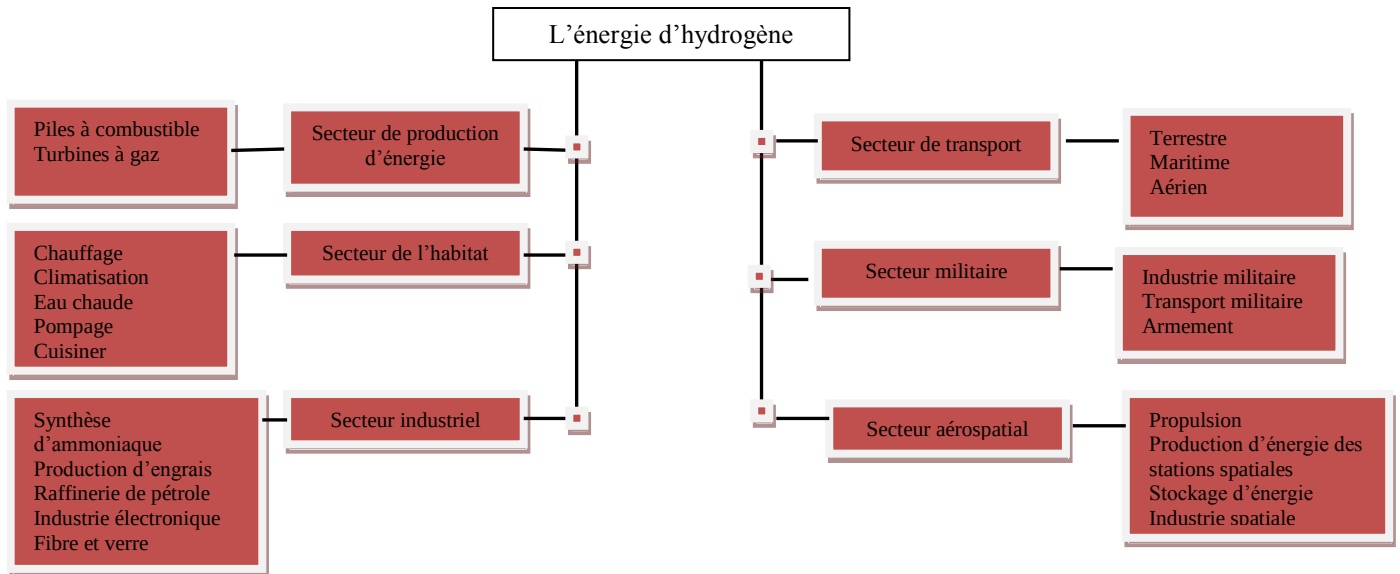


Figure 3.12 : Résumé du champ d'application de l'énergie d'hydrogène

3.5 PRODUCTION D'HYDROGÈNE MÉTALLIQUE

Il pourrait être possible de produire des quantités considérables d'hydrogène métallique pour en tirer profit. Comme le diamant est une transformation du graphite par compression qui ne se retransforme que difficilement par décompression, car la retransformation nécessiterait énormément d'énergie, une théorie prévoit l'existence d'une forme d'hydrogène, appelée hydrogène métallique métastable, qui ne reviendrait que difficilement à son état d'hydrogène normal lorsqu'il est décomprimé. Cette forme d'hydrogène pourrait être utilisée pour fabriquer des automobiles très légères avec une haute efficacité énergétique. De plus, il pourrait être utilisé lui-même comme carburant. Assez propre, il n'aurait que de l'eau et de l'oxyde d'azote comme produit de combustion. Il est neuf fois plus dense que l'hydrogène normal et produirait une énergie considérable lorsqu'il reprendrait cette forme. Il serait un carburant cinq fois plus efficace que la combinaison hydrogène liquide et oxygène liquide qu'utilisait la navette spatiale [33].

3.5.1 SUPRACONDUCTIVITÉ

Une théorie veut que l'hydrogène métallique soit un supraconducteur à des températures aussi hautes que la température ambiante. Cela est beaucoup plus élevé que pour tout autre candidat à la supraconductivité, mais il est douteux qu'on puisse en tirer des applications industrielles, la pression nécessaire pour maintenir l'hydrogène sous forme métallique à température

ambiente étant très difficile à maintenir, bien plus que de maintenir la basse température nécessaire aux autres supraconducteurs.

En 2016, le centre de recherche scientifique basé à Washington aux Etats Unies d’Amérique (Carnegie Institution for Science, 2016) semble avoir fait de nouvelles découvertes portant sur un composé sodium-hydrogène qui présenterait les caractéristiques d’un métal et des structures uniques ainsi que des propriétés supraconductrices[34].

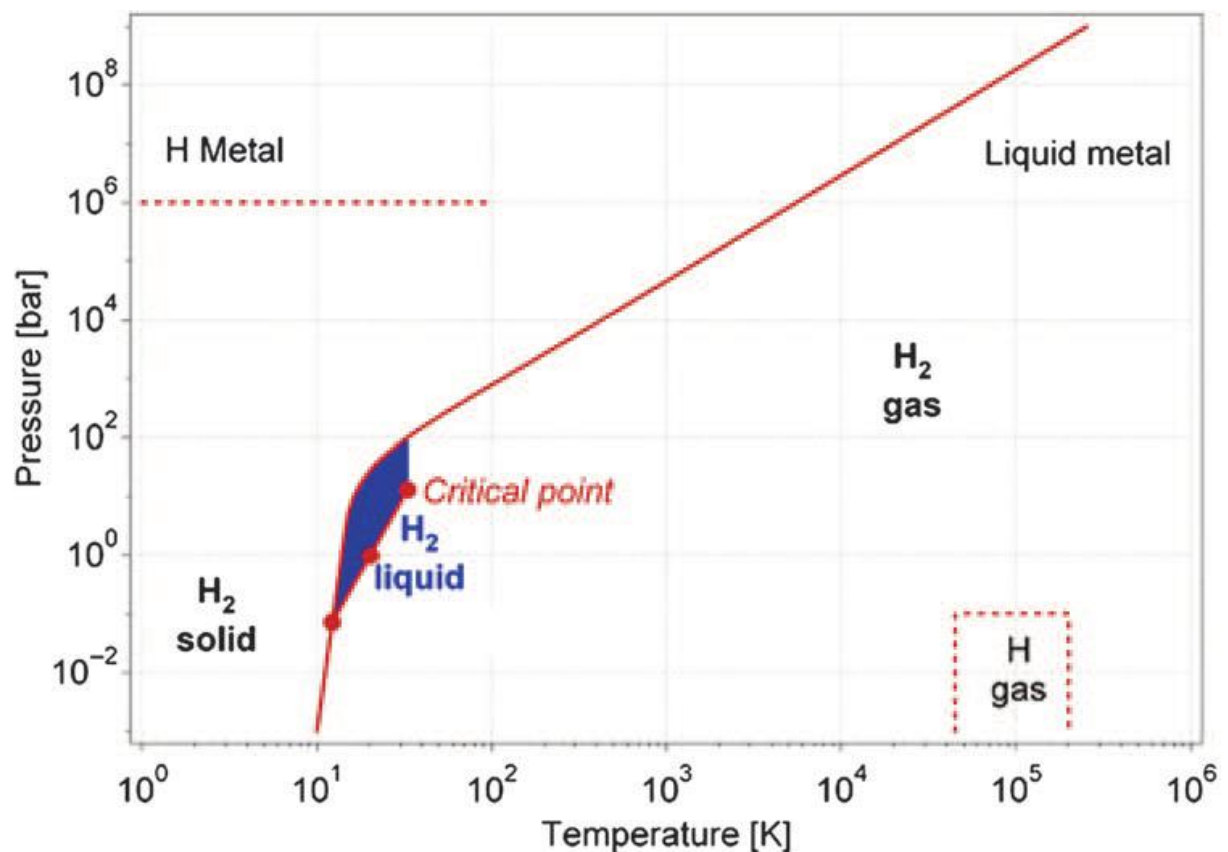


Figure 3.13 : Diagramme de phase de l'hydrogène étendu

3.6 STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE

Le frein majeur de l'implantation de la technologie de la pile à combustible dans les différents domaines est l'approvisionnement en hydrogène et son stockage. De nombreuses recherches se sont alors penchées sur le problème afin d'y remédier et de développer des systèmes de stockage fiables. L'évaluation de ces performances se fait surtout par les densités volumétriques et gravimétriques et les conditions générales de stockage et de déstockage de l'hydrogène (efficacité, vitesse, appareils annexes nécessaires..). A ceci s'ajoutent les critères déterminants de la sécurité et du coût [35]. À ce jour, trois types de stockage sont envisageables :

3.6.1 STOCKAGE SOUS FORME LIQUIDE

Ce procédé permet de stocker l'hydrogène sous forme liquide à -253°C à des pressions situées entre 1 et 10 bar (réservoir cryogénique). Ses avantages sont ses basses pressions, son potentiel de réduction de poids et de plus ce procédé a été démontré sur un véhicule (BMW). Mais ce procédé nécessite une énergie de liquéfaction élevée (30-40 % d'énergie perdue), de plus il faut une isolation thermique constante et il se produit des pertes d'hydrogène par évaporation (1 à 2% par jour).

3.6.2 STOCKAGE SOUS FORME COMPRIMÉE

Ce procédé permet de stocker l'hydrogène sous forme gazeuse (dans des réservoirs en composites) à des hautes pressions (jusqu'à 700 bar). Ce procédé possède différents avantages comme la légèreté des réservoirs, la rapidité de remplissage et qu'il n'a pas besoin de gestion thermique. Par contre, ses inconvénients sont le volume des réservoirs, l'énergie de compression (10 % énergie perdue) et le coût (fibre de carbone) de ce procédé [36].

3.6.3 STOCKAGE INDIRECT

Plusieurs procédés consistent à embarquer de l'hydrogène sous la forme de molécules ou d'atomes liés à d'autres matériaux ou des molécules plus facilement transportables. Dans ce domaine, plusieurs voies sont explorées : les hydrures métalliques (principaux inconvénients : capacité massique, coût, autonomie...), les hydrures organiques, le procédé hydrogène et la production embarquée à partir d'un carburant. Nous pouvons également noter les nanotubes de carbone (principe d'adsorption de gaz à la surface d'un solide) [37].

3.7 PRINCIPAUX AVANTAGES DE L'HYDROGENE

- Il n'existe pas à l'état naturel mais, il est très abondante sur terre sous forme atomique (eau, hydrocarbures, etc....) ;
- L'hydrogène possède un haut pouvoir calorifique comparé au pétrole, méthanol et au gaz naturel. Sa combustion génère une forte quantité d'énergie (environ 3 fois plus que l'essence à poids constant) ;
- Sa combustion est non carbonée (pas d'émission de CO₂ lorsqu'il est issu de sources renouvelables) ; l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique permet d'obtenir de l'énergie sans production de gaz à effet de serre, ce qui permet de réaliser une chaîne d'approvisionnement en énergie propre.
- L'hydrogène réagit avec l'oxygène, libérant de l'eau et de la chaleur, aucune formation de dérivés carbonés, soufrés ou d'oxyde d'azote
- L'hydrogène est stockable, est le stockage de l'hydrogène peut être réalisé sous plusieurs formes : stockage d'hydrogène gazeux, stockage d'hydrogène liquide et stockage sous forme solide ect
- L'hydrogène est capable de produire et stocker de l'électricité au moyen des piles à combustible.
- L'hydrogène est utilisable dans les moteurs à la place de l'essence, comme le GPL ou le méthane (gaz naturel)
- L'hydrogène est transportable par rapport aux autres types d'énergie renouvelable (énergie solaire, éolienne, géothermique) qui sont presque impossible à transporter
- Enfin, l'hydrogène est déjà une matière de base dans l'industrie chimique et pétrochimique. Il peut être fabriqué spécifiquement pour répondre aux besoins d'une industrie ou être un sous-produit dans une autre fabrication (fabrication d'éthylène ou de chlore par exemple).

CHAPITRE 4

PROCEDES DE PRODUCTION D'HYDROGENE

4.1 PRODUCTION D'HYDROGÈNE A PARTIR DES ÉNERGIES FOSSILES

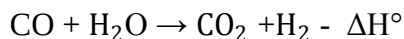
4.1.1 VAPORÉFORMAGE

Le vaporéformage (reformage à la vapeur) consiste à faire réagir le méthane avec de la vapeur d'eau sur un catalyseur à base de nickel sur des anneaux d'alumine imprégnés par 10 à 16 % en masse de nickel. Cette transformation a lieu à haute température de 840 à 950°C, à haute pression de 20 à 30 bars. La nature de la réaction est endothermique [38]:



Avec ΔH° : l'enthalpie de formation standard à (298K) = 206,2 kJ/mol (H_2O vapeur).

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



Avec $\Delta H^\circ = -41,1 \text{ kJ/mol}$, si tous les réactifs sont sous forme de gaz à pression et température ambiantes. $\Delta H^\circ = -5,0 \text{ kJ/mol}$ si l'eau est liquide.

Le procédé de vaporéformage 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 l'eau et le CO qui produit du CO_2 et du H_2 . La première réaction du reformage a lieu vers 800-900°C pour une pression de 25 bars, celle-ci donne un gaz riche en CO et en H_2 contenant aussi du CO_2 .

Il faut ensuite éliminer le CO, pour cela on utilise un réacteur de transformation de la vapeur de l'eau (Water Gaz Shift) afin de traiter les gaz produits où une troisième réaction aura lieu dans des conditions plus appropriées de température à environ 200°C. Enfin l'oxydation préférentielle permet l'élimination des dernières traces de CO par oxydation de celui-ci en CO₂. On obtient alors un gaz avec essentiellement de H₂ et de H₂O, un peu de CO et du CH₄ [38].

4.1.2 OXYDATION PARTIELLE DES HYDROCARBURES

On peut synthétiser l'hydrogène par l'oxydation des hydrocarbures en présence d'air ou d'oxygène pur, cette procédure appelée oxydation partielle qui est également un processus de production maîtriser. Dans le cas du méthane l'oxydation partielle de ce dernier peut être décrite par les réactions suivantes [39]:



Ces types des réactions sont exothermiques et se déroulent en général sans catalyseur. Mais l'oxydation partielle du gaz naturel qui est composée essentiellement de méthane subit les transformations selon les réactions suivantes:



Le bilan des deux réactions est :



La première réaction est exothermique et se caractérise par un rapport H₂/CO de mole de l'ordre de 2 et la deuxième réaction est également exothermique et presque complète. Pour le bilan des deux réactions, le rendement maximum en hydrogène par rapport au méthane est de : $6/16 = 0,375$ ou 37,5%. Les deux technologies majeures au niveau industriel sont les procédés Shell et Texaco [40]. La production d'hydrogène par oxydation partielle du méthane augmente avec la température de processus, mais atteint une valeur max à environ 1000 K.

L'efficacité théorique est semblable à celle du vaporéformage conventionnel, mais le procédé exige beaucoup d'eau pour fonctionner.

4.1.3 REFORMAGE AUTOTHERME

Le reformage autotherme est une combinaison de l'oxydation partielle et du vaporéformage présenté dans les réactions suivantes:



Ce procédé sert à compenser les chaleurs des réactions endothermiques du vaporéformage par les réactions exothermiques de l'oxydation partielle. Dans ce procédé, le gaz naturel et l'oxygène sont mélangés en parallèle avec de la vapeur d'eau avant d'être préchauffés. Ils sont ensuite 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 typique du gaz obtenu est : 68% H₂, 20% CO, 10% CO₂, 5% de CH₄ et 5% de N₂.

4.1.4 LES INCONVÉNIENTS DE PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR DES ÉNERGIES FOSSILES

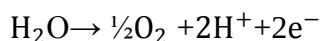
À l'heure actuelle, plus de 90% de la production d'hydrogène provient de combustibles fossiles (pétrole, gaz, charbon). Cette technique qui entraîne la libération de CO₂, n'est donc pas valable sur le plan environnemental que si le CO₂ est stocké. Pour cela, il faut que certaines conditions se réunissent, parmi ces conditions les hautes températures (1200-1500°C) et des pressions élevées (20 à 90 bars ou plus). Ces conditions techniques difficiles et coûteuses se justifient par un prix très élevé de la matière première. Cette technique a un gros inconvénient de produire beaucoup du dioxyde de carbone qui est un gaz à effet de serre. Cette méthode utilise des combustibles fossiles en voie de disparition.

4.2 PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR DÉCOMPOSITION D'EAU

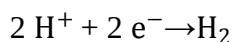
4.2.1 ELECTROLYSE DE L'EAU

L'électrolyse de l'eau est une réaction électrochimique de décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique qui crée un champ électrique orienté dans lequel les ions se mettent en mouvement (les cations se dirigent vers la cathode et les anions vers l'anode). Cette tension dépend essentiellement de l'enthalpie et de l'entropie de la réaction, ce potentiel théorique de la décomposition est de 1,481 V à 298 K mais 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 de 70 à 85% [41]. Quand la tension appliquée est suffisante des réactions se produisent aux interfaces électrolyte électrodes :

À l'anode: oxydation avec émission d'électrons :



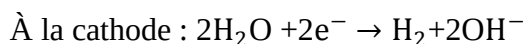
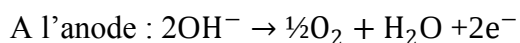
À la cathode: réduction avec capture d'électrons :



4.2.2 DIFFÉRENTES TECHNOLOGIES D'ÉLECTROLYSEURS

4.2.2.1 ELECTROLYSEURS ALCALINS

L'électrolyse alcaline est la technologie la plus répandue pour la production d'hydrogène électrolytique mais également pour la production de nombreux composés chimiques tel que le chlore. Elle bénéficie ainsi d'une très grande maturité industrielle. Dans un électrolyseur à technologie alcaline, l'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH). La conduction ionique est alors assurée par les ions hydroxyde (OH^-) et potassium (K^+). Les réactions anodiques et cathodiques sont décrites ci-dessous :



La figure ci-dessous illustre de manière schématique l'électrolyse alcaline.

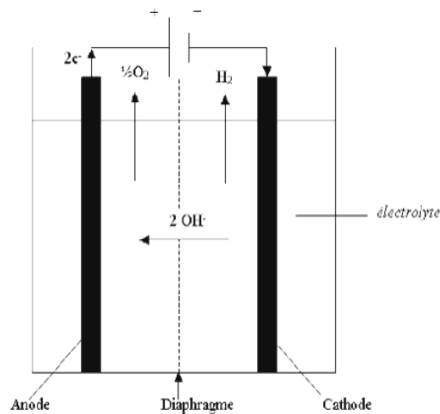


Figure 4.1: Principe de l'électrolyse alcaline.

4.2.2.2 ELECTROLYSEURS PEM (Proton Exchange Membrane)

Le principe de fonctionnement d'un électrolyseur PEM (Proton Exchange Membrane) est fondé sur le même concept qu'une pile à combustible PEM. La principale caractéristique de l'électrolyseur PEM est son électrolyte solide, constitué d'une membrane polymère. Il assure ainsi la conduction des ions hydronium (H_3O^+) produits à l'anode et permet la séparation des gaz produits (H_2 et O_2), selon les réactions ci-dessous [42]

À l'anode : $3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$

À la cathode : $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Le principe de l'électrolyse PEM est décrit schématiquement par la Figure suivante:

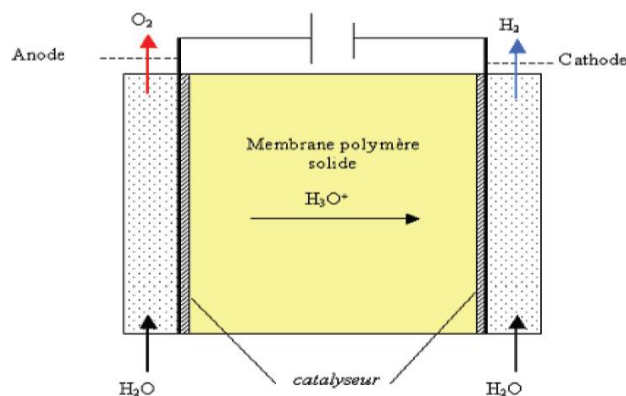
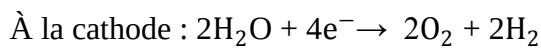
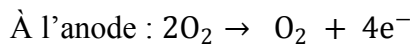


Figure 4.2: Principe schématisé de l'électrolyseur PEM

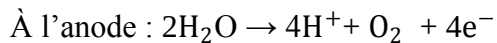
4.2.2.3 ÉLECTROLYSEURS À HAUTE TEMPÉRATURE

Le principe de l'électrolyse à haute température repose sur la décomposition des molécules d'eau sous forme de vapeur au niveau de la cathode. Cette décomposition dépend alors de la nature de l'électrolyte. Celui-ci peut assurer soit une conduction protonique soit une conduction d'ions superoxydes O_2 . Les réactions mises en jeu au niveau des électrodes sont décrites ci-dessous en fonction du type d'électrolyte :

- ✓ Electrolyte à conduction d'ions superoxydes :



- ✓ Electrolyte à conduction protonique :



D'un point de vue thermodynamique, l'électrolyse de l'eau à haute température est plus intéressante car l'énergie d'électrolyse est apportée à la fois par la chaleur et l'électricité. Le principal avantage de ce type d'électrolyse est que la majeure partie de l'énergie

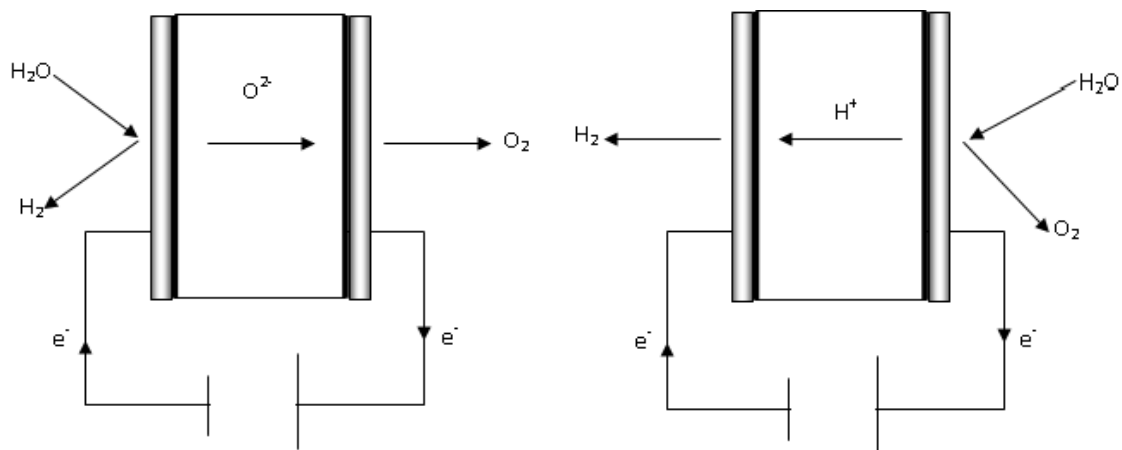


Figure 4.3: Principe de l'électrolyse à haute température selon le type d'électrolyte.

d'électrolyse est apportée par la chaleur qui est beaucoup moins chère que l'électricité. D'un point de vue cinétique, l'augmentation de température permet de diminuer l'ensemble des surtensions d'électrodes et donc de diminuer la consommation d'énergie électrique [43].

4.2.3 PHOTOLYSE DE L'EAU

La photolyse de l'eau est le procédé qui consiste à dissocier la molécule d'eau en hydrogène et oxygène par l'effet de la lumière. Sa mise en œuvre s'opère par éclairage d'un photocatalyseur à semi-conducteur (comme dioxyde de titane TiO_2 et Arséniure de gallium, AsGa), immergé dans un électrolyte aqueux ou dans l'eau [44]. Ces semi-conducteurs fournissent la tension suffisante pour la décomposition de l'eau mais ils n'absorbent qu'une partie du spectre lumineux et le rendement de conversion reste faible. Il est donc nécessaire d'améliorer l'absorption lumineuse. Cette amélioration peut être obtenue par modification de la structure du semi-conducteur ou par couplage avec des structures photosensibles comme des films colorants qui absorbent une partie plus large du spectre lumineux.

4.2.4 INCONVÉNIENTS DE PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR DÉCOMPOSITION D'EAU

4.2.4.1 PAR L'ELECTROLYSE DE L'EAU

Cette technique présente toutefois des inconvénients majeurs : le rendement est faible, son coût de production est trop élevé à cause de cette technologie qui nécessite de grandes quantités d'électricité. L'électricité consommée est plus chère que l'hydrogène gazeux généré, aussi certains matériaux utilisés sont polluants.

4.2.4.2 PAR PHOTOLYSE DE L'EAU

Le rendement de La photolyse de l'eau reste faible, car les semi-conducteurs fournissent la tension suffisante pour la décomposition de l'eau mais ils n'absorbent qu'une partie du spectre lumineux, Il est donc nécessaire d'améliorer l'absorption lumineuse.

4.3 GAZÉIFICATION DU CHARBON

Cette technique fut la source principale de production d'hydrogène avant le reformage, mais elle n'est aujourd'hui utilisée qu'en Afrique du Sud et en Chine. 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 [45].

4.3.1 INCONVÉNIENTS DE PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR LA GAZÉIFICATION DU CHARBON

Cette technique présente un impacte négatif sur l'environnement car elle produit beaucoup de dioxyde de carbone. Le rendement de production d'hydrogène par La gazéification du charbon reste faible compare avec les autres méthodes de production d'hydrogène.

4.4 GAZÉIFICATION ET LA PYROLYSE DE LA BIOMASSE [46]

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 en monoxyde de carbone. Les techniques de traitement de la matière végétale sont semblables à celles qui sont utilisées pour les combustibles fossiles. De l'hydrogène peut être produit par l'intermédiaire de la pyrolyse ou de la gazéification. La pyrolyse de la biomasse produit un liquide appelé bio-huile. Il contient une gamme étendue de composants qui peut être séparés pour donner des produits chimiques et des carburants utilisables. Cependant, à la différence du pétrole, la bio-huile contient un nombre significatif de composants oxygénés fortement réactifs dérivés principalement des hydrates de carbone et de la lignine. Ces stratégies de coproduction sont conçues pour produire simultanément des produits chimiques à forte valeur, comme les résines phénoliques, et de l'hydrogène.

4.4.1 INCONVÉNIENTS DE PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR LA GAZÉIFICATION ET LA PYROLYSE DE LA BIOMASSE

Le rendement de la production d'hydrogène provenant de la gazéification et la pyrolyse de la biomasse est plutôt faible en comparaison avec les autres méthodes. Cette technique présente un inconvénient sur l'environnement et sur les modes du recyclage du CO₂.

4.5 PRODUCTION D'HYDROGÈNE BIOLOGIQUE

Les micro-organismes produisent principalement l'hydrogène selon deux méthodes : par photosynthèse et par fermentation. Outre le besoin de lumière, la grande différence entre les deux processus est la provenance des électrons pour la réaction. Parmi ces mécanismes, on compte plusieurs méthodes spécifiques :

- la photolyse de l'eau par les algues et les cyanobactéries photosynthétiques,
- la photo fermentation d'acides organiques par des bactéries photosynthétiques,
- la fermentation anaérobie de composés organiques,
- un procédé hybride en deux étapes de fermentation anaérobie suivi d'une photo fermentation

4.5.1 BIO PHOTOLYSE

La photolyse de l'eau par des algues et les cyanobactéries photosynthétiques est aussi appelée bio photolyse directe. Ce procédé fonctionne par le biais d'un appareillage photosynthétique de ces organismes. Cette méthode de production d'hydrogène pourrait être attrayante pour le secteur industriel. Cette simplicité pourrait rendre la biophotolyse de l'eau plus efficace que certaines alternatives au niveau du rendement énergétique.

4.5.2 PHOTO FERMENTATION

La photo fermentation est un procédé qui tire profit de l'énergie solaire pour la croissance de l'organisme. Contrairement à la photosynthèse qui utilise l'eau comme donneur d'électrons, la photo fermentation utilise plutôt des molécules organiques pour fournir les électrons qui sont requis pour la croissance. Un avantage de poids pour la photo fermentation est le fait qu'une très grande diversité de substrats peut être utilisée comme donneur d'électrons. Par exemple, l'acide butyrique, l'acide succinique, l'acide lactique, l'acide malique et l'acide acétique sont tous des donneurs d'électrons potentiels.

4.5.3 INCONVÉNIENTS DE LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE BIOLOGIQUE

Le rendement de procédés biologiques reste faible. Parmi les inconvénients des procédés biologiques, on note le temps de séjour très long (10 à 30 jours), les conditions de culture et de production (composition du milieu, sensibilité, ...) sont difficiles à contrôler.

4.6 PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR CYCLES THERMOCHIMIQUES

4.6.1 PROCÈDES THERMOCHIMIQUES SOLAIRE

Cinq méthodes thermochimiques de production d'hydrogène solaire sont représentées dans la Figure 4.4. Cette figure montre le processus de la thermolyse solaire et les cycles thermochimiques solaires, la fissuration des combustibles fossiles par l'énergie solaire, et une combinaison de combustibles fossiles avec de l'eau pour le reformage et la gazéification solaire. Toutes ces techniques impliquent des réactions endothermiques qui font usage à un rayonnement solaire concentré en tant que source d'énergie de chaleur afin de faire fonctionner des processus à haute température [47].

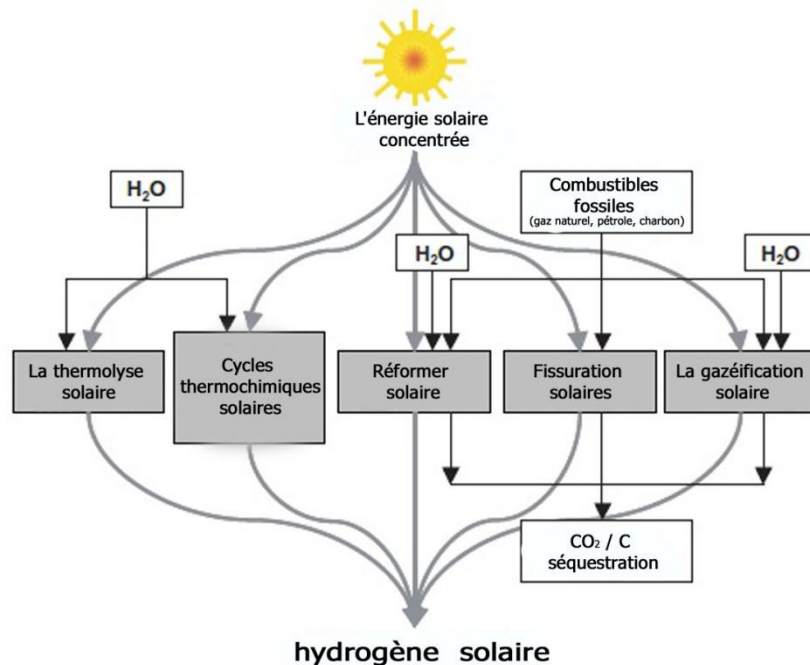
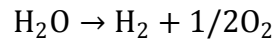


Figure 4.4 : Cinq itinéraires thermochimiques pour la production d'hydrogène solaire.

4.6.2 HYDROGÈNE À PARTIR DE L'EAU PAR THERMOLYSE SOLAIRE

La dissociation thermique de l'eau en une seule étape est appelé thermolyse,



Bien qu'elle soit conceptuellement simple, la réaction ci-dessus a été entravée par la nécessité d'une source de chaleur à haute température au-dessus de 2500 K pour atteindre un degré raisonnable de la dissociation, et par la nécessité d'une technique efficace pour séparer le H_2 et le O_2 pour éviter de se retrouver avec un mélange explosif. Parmi les idées proposées pour séparer le gaz H_2 à partir des produits de séparation sont les processus de diffusion et d'électrolyse [48]. Les membranes semi-perméables basées sur le ZrO_2 et d'autres matériaux à haute température ont été testés jusqu'à 2500 K mais ces céramiques ne réussissent généralement pas à résister aux chocs thermiques sévères qui se produisent souvent lorsque l'on travaille sous un flux de haute irradiation solaire. Ces techniques sont simples et réalisables, mais le refroidissement du réacteur introduit souvent une baisse significative du rendement exergétique et produit un mélange gazeux explosif. En outre, les températures très élevées exigées par le processus poussent les matériaux à la limite de leurs champs de fonctionnement et peuvent conduire à des dommages significatifs.

4.6.3 HYDROGÈNE À PARTIR DE L'EAU PAR CYCLES THERMOCIMIQUES SOLAIRES

Les cycles thermochimiques de dissociation de l'eau étaient inventés pour contourner le problème de la séparation de la molécule de l'eau directement en H_2 et O_2 et permettent en outre de fonctionner à des températures relativement modérées. Des études antérieures réalisées concernant la dissociation de la molécule H_2O par des cycles thermochimiques ont été surtout caractérisée par l'utilisation de la chaleur industrielle à des températures inférieures à 1200 K, disponibles à partir des rejets de l'énergie thermique des centrales nucléaires et autres sources thermiques. Ces cycles nécessitent plusieurs étapes (plus de deux) et leur efficacité est réduite à cause des transferts de la chaleur et aux produits de séparation dans chaque étape [49-50].

Ces dernières années, des progrès significatifs ont été accomplis dans le développement des systèmes optiques pour la concentration solaire à grande échelle, capable d'atteindre des températures de plus de 2500 K. De tel flux de rayonnement permette la conversion de

l'énergie solaire thermique nécessaire pour la réalisation des cycles thermochimiques à deux étapes utilisant des réactions d'oxydo-réduction. Si M représente un métal, le M_xO_y correspond au métal oxydé. Premièrement, l'étape endothermique est représentée par la dissociation thermique solaire du métal oxydé. La seconde étape, (non-solaire) est exothermique représenté par l'hydrolyse du métal pour former l'hydrogène et l'oxyde métallique correspondant.



La séparation de H_2 et O_2 est formée par plusieurs étapes, nécessitant une haute température. L'un des couples oxido-redox (l'oxyde métallique) les plus favorables est vraisemblablement le couple redox ZnO / Zn pour le cycle former de deux étapes. Plusieurs aspects chimiques de la dissociation thermique de ZnO ont été étudiés.

La condensation de la vapeur de zinc en présence de l'oxygène O_2 par cristallisation fractionnée dans un four tubulaire à gradient de température est étudiée. L'oxydation de Zn est un procédé hétérogène, $Zn (g)$ et O_2 peuvent coexister dans un état métastable. Alternativement, les méthodes électrothermiques pour la séparation du zinc sous forme de gaz $Zn (g)$ et de l'oxygène O_2 à haute température ont été mises au point pour la première fois, des expériences des réacteurs à petite échelle montrent que cela est faisable. En outre la séparation à haut-température permet la récupération de la chaleur sensible et latente des produits. Différents tests expérimentaux sur la dissociation de ZnO ont été effectués dans des fours solaires [51].

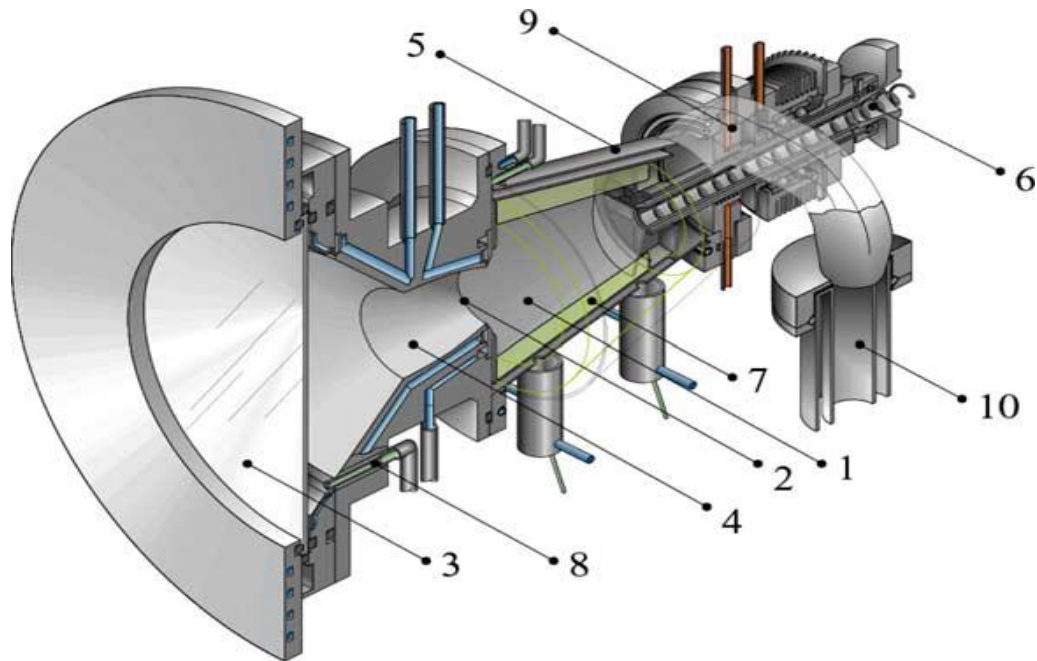


Figure 4.5. Schéma du réacteur solaire à cavité rotative conçu pour la dissociation thermique du l'oxyde de zinc (ZnO) au zinc (Zn), oxygène (O₂) à 2300 K. [52]

La figure 4.5 montre la configuration schématique d'un réacteur chimique solaire [52] qui dispose d'un récepteur à cavité à fenêtré rotative qui détiens les particules de ZnO par la force centrifuge. Ce réacteur consiste à un récepteur à cavité conique et rotative (#1) qui contient une ouverture (#2) pour l'accès des rayons solaires concentrés à travers une fenêtre en quartz (#3). La concentration de la radiation solaire est élevée davantage par l'ajout d'un Cylindro-parabolique (#4) en face de l'ouverture. La fenêtre et le Cylindro-parabolique sont refroidies par l'eau et sont insérés dans un cône non rotatif (#5). Les particules ZnO sont en continu alimentés par l'entremise d'une vis à poudre localisée à l'arrière du réacteur (#6).

4.7 CLASSIFICATION DE QUELQUES CYCLES THERMOCHIMIQUES SOLAIRES [53]

Dans cette section on va classer quelques cycles thermochimiques selon les critères suivants :

- Température de la réaction chimique
- Sécurité des procédés et enjeu environnemental
- Complexité du processus
- Economie du procédé

4.7.1 TEMPÉRATURES TRÈS ÉLEVÉES DE LA RÉACTION CHIMIQUE

Les cycles retenus doivent avoir une température d'entrée de chaleur compatible avec celle délivrée par un concentrateur solaire. Principalement, le cycle est formé de deux ou trois étapes thermochimiques. La température de fonctionnement du cycle est limitée par l'efficacité thermique du système concentrateur / récepteur et par la performance du système de transfert de chaleur. Si les températures très élevées sont requises par le processus, les problèmes de résistances des matériaux deviennent plus graves ce qui réduit l'efficacité d'absorption. Par ailleurs, pour des températures supérieures à 2500-3000K, la thermolyse directe de l'eau pourra avoir lieu ainsi que le cycle ZnO/Zn. Les réactions chimiques suivantes illustrent quelques exemples.

- **Cycle SiO₂ / SiO :**



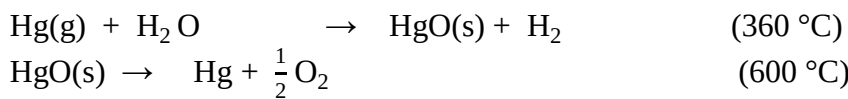
- **Cycle W/WO₃ :**



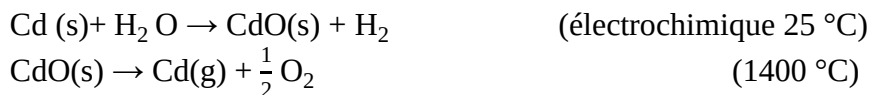
4.7.2 SÉCURITÉ DES PROCÉDÉS ET ENJEU ENVIRONNEMENTAL

En raison de la toxicité des produits, la corrosivité et la sécurité environnementale, les processus impliquant les cycles Cd, Hg, ou des composés de bromure représentent des cycles thermochimiques hautement dangereux et polluants. Les produits chimiques corrosifs dans le processus, tels que l'hydroxyde de potassium, est aussi un critère de base pris en compte. Les réactions chimiques suivantes illustrent quelques exemples.

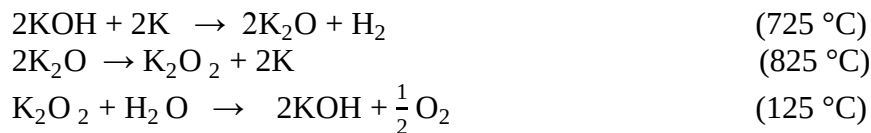
- **Cycle HgO / Hg :**



- **Cycle CdO/Cd :**

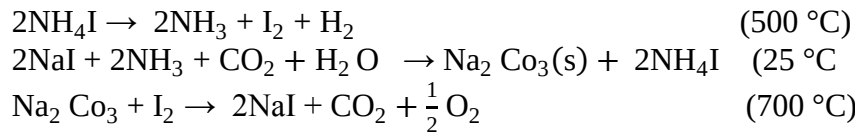


- **Cycle 26 :**



4.7.3 COMPLEXITÉ DU PROCESSUS

Tout d'abord, le nombre de réactions chimiques devraient être réduit au minimum afin de simplifier le processus. Les procédés à plusieurs phases induisent des pertes thermiques et la difficulté de récupérer les produits et les réactifs au cours de chaque étape. La complexité du processus est également liée au nombre d'étapes de séparation chimiques. La séparation des étapes augmente le coût du processus. Comme la dissociation de HI pose des problèmes de séparation des HI du H₂O, le rendement énergétique global sera certainement réduit.

Cycle 24 : Hitachi**4.7.4 ECONOMIE DU PROCÉDÉ**

Les cycles qui emploient des éléments qui ne sont pas abondants dans la croûte terrestre, les océans, l'atmosphère ou ont été éliminés pour la disponibilité stratégique et les questions de coût. Ces éléments sont généralement lourds, qui entrave l'écoulement de matières solides, et le rapport entre la masse de réactif nécessaire à l'H₂ produit n'est pas favorable.

CHAPITRE 5

ANALYSE THERMODYNAMIQUE DE LA STATION HYBRIDE DE HASSI R'MEL

5.1 INTRODUCTION

Le monde connaît un important développement économique. Le développement industriel et la croissance de la population ont provoqué une importante demande énergétique. Cette augmentation de la demande a été majoritairement couverte par des sources d'énergies fossiles, motivée par des considérations économiques. D'autres facteurs comme les émissions de gaz à effet de serre ainsi que les problèmes environnementaux ont poussé les recherches scientifiques et le développement technologique pour trouver des nouvelles solutions énergétiques basée sur l'exploitation et la diversification des ressources d'énergies efficace. Parmi les nouvelles ressources on trouve les énergies renouvelables qui sont maintenant considérées comme le moteur de développement des nouvelles générations à l'horizon des futures décennies. L'énergie solaire est une source d'énergie propre et inépuisable. Actuellement les systèmes de concentrations solaires sont utilisés afin de convertir l'énergie solaire incidente en énergie thermique. Cette énergie est convertie en énergie électrique au moyen du cycle de Rankine. Les dernières technologies avancées ouvrent des perspectives intéressantes pour augmenter le rendement de la production d'électricité, tels que les systèmes hybrides solaire-gaz qui font la conjonction entre la turbine à gaz à cycle combiné et le champ solaire. L'intégration de l'énergie solaire dans les cycles combinés présente un avantage très performant vu les caractéristiques de l'énergie solaire. Ce type de cycle atteint des rendements allant jusqu'à 67% [54]. Cette technique est récemment implantée à travers le monde. L'Algérie a mis un programme spécial d'introduire les énergies renouvelables dans la production nationale d'électricité. Basée sur l'exploitation de l'énergie solaire dans ses différentes formes notamment, le solaire à concentration, de nouvelles centrales hybrides vont être réalisées à l'horizon des 2030[55]. La centrale hybride, Station Solar Power One SSP1, de Hassi – R'mel est un exemple de ces projets. Plusieurs études et recherches au niveau international traitent la performance du cycle combiné qui intègre l'énergie solaire à

concentration. La plupart de ces études ont démontré la potentialité et l'utilité de l'intégration de l'énergie solaire dans les cycles conventionnels. L'étude de la performance de cycle à vapeur présente un outil nécessaire pour déterminer les points faibles et les inefficacités liées à l'intégration de l'énergie solaire. De nouveaux articles traitent la performance de la première centrale hybride de Hassi – R'mel sous différents angles. Une analyse énergétique et exergetique basée sur les données de fonctionnement de la centrale hybride est réalisée [56], en prenant les conditions de l'air ambiant ($35\text{ }^{\circ}\text{C}$; 0.928 bars) , avec un débit de vapeur surchauffée ($560\text{ }^{\circ}\text{C}$; 83 bar) total de 70 Kg/s. Cette valeur inclut le débit de la vapeur solaire générée (22.5 Kg/s) qui correspond à un DNI (Direct Normal Irradiation) égale à 751 W/m^2 ; cette quantité se détend dans la turbine à vapeur produisant 80 MW de puissance. La centrale est capable de produire une puissance nette de 160MW, 80MW viennent des deux turbines à gaz et 80 MW de la turbine à vapeur. Le générateur de vapeur solaire alimente 49,906 KW de vapeur surchauffée d'un total de 179,958 MW à partir du générateur de vapeur principal ou Heat Recovery Steam Generator (HRSG), cela signifie une électricité d'origine solaire de 22MW, la contribution du champ solaire est de 14% , le rendement thermique de la centrale atteint 56%. Une simulation d'optimisation de fonctionnement avec des paramètres du champ solaire et sa contribution dans le cycle combiné est réalisée [57], il résulte que le rendement thermique en mode nuit est égale à 57%. Le rendement thermique de la centrale en mode jour peut atteindre facilement 68% en été où l'irradiation normale directe est à son apogée. La capacité de la station hybride, Integrated Solar Combined cycle System ISCCS, peut atteindre 158 MW de puissance. La centrale hybride solaire-gaz de Hassi R'mel était modélisée par la méthode des rendements sur la base des paramètres de fonctionnement afin d'identifier les organes où les irréversibilités sont importantes. Les pertes d'énergie les plus importantes se localisent au niveau du condenseur avec 52%. Au générateur de vapeur principal les pertes sont estimées à 9%, à 3% à travers les tuyauteries et 1% au niveau de la génératrice. Le cycle de vapeur a un rendement net de 35% [58].

Ici, on s'intéresse seulement au système de vapeur, on assume que les deux turbine à gaz fonctionne régulièrement en pleine charge, les deux turbines délivrent des puissances électriques d'une manière constante. Plusieurs travaux théoriques et expérimentaux, sont reliés aux nouvelles stations solaire de cycles combinées ISCCS, ont été présentés. La plupart d'entre eux analysent les divers éléments de la centrale. Avec la construction des nouvelles centrales hybrides combinant l'énergie solaire et le gaz naturel, les publications scientifiques

concernant ce type sont en croissance, les articles récents publiés indiquent l'importance de ce type de configurations. Les différentes recherches analysent ces systèmes, d'un point de vue thermodynamique, environnemental, économique et technique. La majorité de ces publications ont démontré l'efficacité de ces installations. Quelques centrales ont été implantées dans les pays de l'Afrique du Nord, l'Amérique Latine et du Moyen-Orient. En Egypte, au Mexique, au Maroc et en Iran par exemple. Les études d'optimisations ont trouvés que la méthode efficace d'intégration de l'énergie thermique solaire dans les cycles combinés conventionnels était par la production de la vapeur à haute pression, la contribution solaire pourra être aussi maximisée, ils ont indiqué que le taux de participation solaire annuel dans une centrale hybride atteint 12% présente des avantages économiques plus importants à celle des centrales fonctionnent en énergie solaire seulement. Des études thermodynamique et économique des centrales solaires à cycles combinés présentent les avantages et les inconvénients de celle-ci par comparaison avec d'autres centrales alimentées en énergie solaire seulement et des cycles combinés conventionnels [59-60]. D'autres études concernant l'analyse des performances des centrales à cycle combiné ont été effectuées [61].

5.2 DESCRIPTION DE LA CENTRALE HYBRID DE HASSI R'MEL

La centrale hybride de Hassi-R'mel en Algérie est la première centrale thermique qui utilise la technologie d'intégration solaire – gaz pour la génération d'électricité. Située dans le plus grand champ gazier du pays à Hassi – R'mel, Wilaya de Laghouat, dans une zone près des pipelines de gaz et le réseau nationale de transmission d'électricité. Cette première centrale hybride solaire-gaz a été inaugurée le 14 Juillet 2011, dénommée SPPI (solar Power Plant One). Les principaux actionnaires de SPP1 sont ABENER à hauteur de 51%, NEAL (New Energy Algeria) de 20%, qui vont exploiter et suivre les opérations pour une période de 25 ans. Les travaux de constructions ont commencés le 7 novembre 2007 et complétés en novembre 2010. Le groupe SONATRACH consomme totalement la puissance produite, estimé à 1250 GWh/an [62].

5.2.1 CARACTÉRISTIQUES DU SITE

Le site choisi est caractérisé par l'existence d'un réseau électrique le long de la route nationale N° 01. La région de Hassi R'mel est caractérisée par les conditions météorologiques suivantes: humidité relative de 24%, pression atmosphérique égale à 0.928 bar, vitesses du vent varie entre 2.14 et 4.15 m/s, températures extrêmes varient de -10 °C en hiver à +55 °C en été et insolation normale directe DNI qui peut atteindre un maximum de 1020 W/m² en été. Voici en résumé les principaux avantages de ce site :

- Disponibilité et abondance exceptionnelle de l'énergie solaire,
- Disponibilité et abondance du gaz naturel,
- Raccordement facile avec le réseau national de distribution d'électricité,
- Disponibilité d'énormes quantités d'eau,
- Le relief plat du site.



Figure 5.1 : Vue globale de la centrale hybride (solaire – gaz) de Hassi-R'mel ; Source : CDER

5.2.2 DESCRIPTION TECHNIQUE DU PROJET

Technologie : intégration de l'énergie solaire en cycle combiné ISCC

Capacité : 25 MW de champs solaire des collecteur cylindro – parabolique, 150MW en totale.

L'eau : la station de recyclage et traitement des eaux usées délivre quotidiennement 2500 à 3000 m³.

Gaz naturel : approvisionnement en gaz naturel facile à partir de complexe de production gazier de Hassi R'Mel SONATRACH.

Le montant globale de projet est évalué à €315.8 million [63].



Figure 5.2 : Vue Aérienne de la centrale hybride (solaire – gaz) de Hassi-R'mel.

Il existe deux champs solaires de 09 hectares chacun (figure 5.2), avec des capteurs cylindro-paraboliques. La technologie des collecteurs de types LS – 3 alignés du nord au sud qui poursuivent la course du soleil de l'est à l'ouest, répartis sur deux surfaces avec une capacité de 25MW. Les deux champs solaires composés de 224 modules avec 6 collecteurs assemblés dans chaque module en 56 boucles à une surface globale de 183120 m². La composante directe du rayonnement solaire incidente est concentrée par les miroirs sur un récepteur situé au point focal de la parabole. Un cycle à l'huile thermique chauffée, Heat transfer Fluid (HTF), le fluide caloporteur circulant dans la boucle du champ solaire est une huile synthétique; Therminol PV-1[64]. L'énergie thermique de cette huile est récupérée par un autre générateur solaire à vapeur, parallèle aux générateurs principaux de vapeur.

5.2.3 GENERATRICE SOLAIRE DE VAPEUR SSG

Le générateur de vapeur solaire ou Solar Steam Generator (SSG) est l'assemblage d'un économiseur (ECO), d'un évaporateur (EVA) avec un tambour (DR) et un surchauffeur (SHE). Deux turbines à gaz Siemens de modèle SGT 800 à cycle ouvert de 47 MW, alimentées par le gaz naturel avec un pouvoir calorifique inférieur de (PCI = 45778 KJ/KG).

Tableau5.1 : Caractéristiques de collecteurs cylindro - parabolique LS-3 [65].

PROPRIETES	MODELE LS – 3
Ouverture	5 ,76 m
Longueur	99 m
Distance entre rangée	16-17 m
Surface de réflexion	545 m ²
Diamètre du tube absorbeur	0.07 m
Rapport de concentration	80 m
Réfectivité du miroir	0.93
Coefficient d'absorbitivité de l'absorbeur	0.96
Coefficient d'émissivité de l'absorbeur	0.17
Coefficient de transmissivité du miroir	0.98
Coefficient de transmissivité de l'enveloppe en verre	0.96
Rendement maximum	68%

Un system de refroidissement de l'air admis en amont de la turbine à gaz est installé pour maintenir la température de l'air à 15 C°. L'énergie thermique résiduelle des gaz d'échappement est récupérée par deux générateurs de vapeur HRSG. Un cycle à vapeur de Rankine, comprend une turbine à vapeur Siemens modèle SST 900, d'une capacité maximum de 80 MW à un seul niveau de pression. Un système de condensation à air au lieu de la méthode classique de condensation avec circuit d'eau froide. Cette technique est mieux adaptée dans cette situation car son application réduira la consommation en eau à 90%.[65].

5.2.4 CONFIGURATION DU HRSG

Il existe deux échangeurs à récupération de la chaleur en aval de chaque turbine à gaz, équipés par un économiseur à basse pression (DECO), un évaporateur à basse pression (DEVA), deux surchauffeurs (SHE1. SHE2), deux conduites de brûleur, le premier DB est

intégré derrière la conduite d'échappement de la turbine à gaz qui passe par le surchauffeur SHE1 pour élever la température des gaz d'échappement, l'autre est utilisé pour récompenser

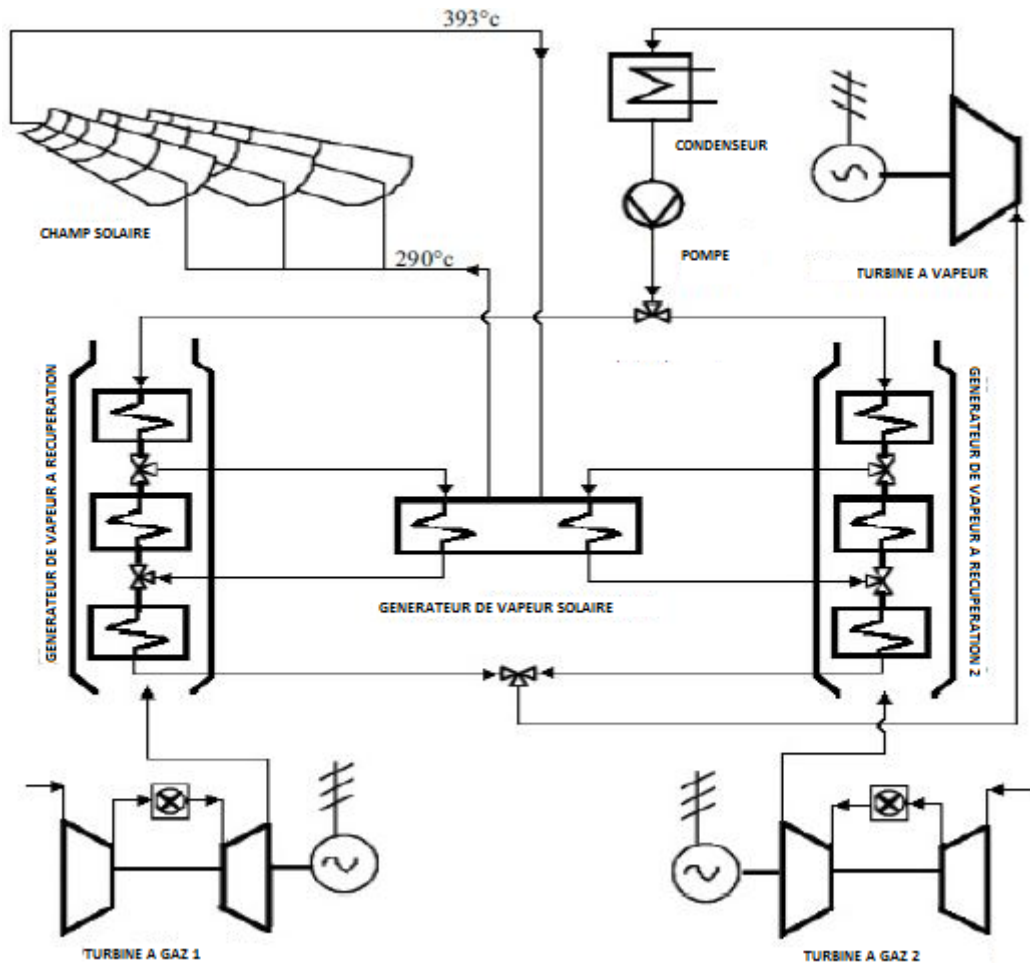


Figure 5.3 Diagramme schématisant la centrale hybride solaire – gaz de Hassi-R'mel

Le déficit de la vapeur solaire dans les périodes à faible ensoleillement. La méthode la plus efficace pour convertir l'énergie thermique solaire en énergie électrique est de soutirer l'eau d'alimentation du générateur de vapeur HRSG en aval de l'économiseur, produire la vapeur saturée à haute pression en utilisant l'énergie solaire, et de renvoyer cette vapeur au HRSG pour la surchauffer par les gaz d'échappement de la turbine à gaz. Il est à noter que le point fort de cette centrale hybride est l'ajout de la vapeur produite par le champ solaire à celle récupérée des turbines à gaz pour alimenter la turbine à vapeur. La puissance électrique produite par la centrale augmente en conséquence [66].

5.2.5 STRATEGIE DE FONCTIONNEMENT

L'augmentation d'énergie thermique solaire reçue à partir du champ solaire entraîne une élévation du débit massique de la vapeur du cycle de Rankine. La température du fluide caloporteur est limitée à 393°C afin d'éviter la dégradation de ses propriétés physico-chimiques. La température de sortie du fluide moteur est fixée à 293 °C, mais avec des débits de masse variables pour maintenir la température de sortie depuis le champ solaire constante. En présence du soleil, la pompe de circulation du fluide caloporteur est en fonctionnement et le fluide commence à se réchauffer dans le champ solaire, les vannes du liquide – vapeur entre le générateur de vapeur solaire et le système de récupération de chaleur cédée à partir des turbine à gaz, HRSG, restent fermées jusqu'à ce que le HTF arrive à ses températures de fonctionnement, une fois que le HTF atteint la température de démarrage du SSG, les vannes de contrôle d'admission d'eau liquide s'ouvrent à ce moment. Une partie de l'eau liquide est soutirée depuis l'aval de l'économiseur, convertit en vapeur saturée et ensuite redirigée vers le surchauffeur du HRSG (SHE2), où il va se surchauffer à une température de 570°C. Dans les périodes où le rayonnement solaire est insuffisant (journées nuageuses), un système à combustible fossile (gaz naturel), alimente le générateur de vapeur et la centrale se convertit alors en cycle combiné (CC), La puissance nette de sortie de la centrale est proportionnelle au débit du flux de vapeur en détente dans la turbine à vapeur, elle est la somme des débits du flux de vapeur générée dans le HRSG et celle générée dans le SSG.

5.2.6 HYPOTHESES SIMPLIFICATRICES

Les hypothèses proposées dans cette étude sont les suivantes ; On considère que le champ solaire et le générateur de vapeur HRSG comme une seule chaudière, la centrale est équipée d'un champ solaire qui alimente le générateur de vapeur solaire SSG d'énergie thermique récupérée par le fluide HTF. L'énergie thermique fournie par les champs des collecteurs solaires n'est pas assurée régulièrement dépendant ainsi de l'intensité des irradiances solaires qui varient selon les conditions climatiques et les saisons de l'année.

5.3 ANALYSE THERMIQUE DU CHAMP SOLAIRE

Le champ solaire comporte des séries assemblées de collecteurs solaires, chaque collecteur est caractérisé par sa performance. Le rendement du champ solaire dépend du rendement thermique et optique du concentrateur. L'énergie globale en termes de puissance du rayonnement solaire incident directement sur la surface réfléchissante du collecteur pourra être mesurée à l'aide de l'équation suivant :

$$\dot{Q}_g = A \cdot DNI \quad 5.1$$

Où, A désigne la surface totale réfléchissante du champ solaire exprimé en (m²), le DNI est l'irradiation normale incidente sur le collecteur pour un angle d'incidence définie.

L'énergie totale absorbée par le fluide HTF circulant à l'intérieure de l'absorbeur est quantifiée par :

$$\dot{Q}_{Abs} = \dot{Q}_g \cdot \eta_{op} \quad 5.2$$

Le rendement optique est défini par :

$$\eta_{op} = \rho \cdot \tau_{env} \cdot \alpha_{abs} \quad 5.3$$

Où, ρ est le coefficient de réflectivité de la surface du collecteur, τ_{env} désigne la transmissivité de l'enveloppe du verre et α_{abs} l'absorbitivité de l'absorbeur.

Due aux pertes thermiques au niveau du collecteur à cause des phénomènes de convection et rayonnement, la puissance utile est inférieure à celle déjà absorbée. La puissance thermique gagnée par le fluide caloporteur vaut :

$$\dot{Q}_u = \dot{Q}_{Abs} \cdot \eta_{th.col} \quad 5.4$$

$\eta_{th.col}$ représente le rendement thermique du collecteur.

La puissance thermique utile du fluide caloporteur HTF transportée au SSG est calculée par :

$$\dot{Q}_{HTF} = \dot{m}_{HTF} \cdot \Delta h_{HTF} \quad 5.5$$

$$\dot{Q}_{HTF} = \dot{m}_{HTF} \cdot C_{p_{VP1}} \cdot (T_s - T_e) \quad 5.6$$

Le control de température de sortie du fluide synthétique VP-1 est effectue par la variation du débit massique $\dot{m}_{HTF}$. La température de sortie T_s du HTF est fixée à 392 C°. Le rendement

du champ solaire est défini par le rapport entre la puissance thermique absorbée au niveau de l'absorbeur à celle de la puissance globale incidente sur la surface de concentrateur :

$$\eta_{CS} = \frac{\dot{Q}_{Abs}}{\dot{Q}_g} \quad 5.7$$

On déduit, le rendement du générateur de vapeur solaire SSG ; la relation s'écrit :

$$\eta_{SSG} = \frac{\Delta H_{eau}}{\dot{Q}_{HTF}} \quad 5.8$$

ΔH_{eau} , désigne la variation d'enthalpie entre l'entrée et la sortie du SSG de l'eau liquide saturée sous pression sortant sous forme de vapeur surchauffée à haute pression. $\dot{Q}_{HTF}$ est la puissance thermique délivrée par le fluide HTF au SSG.

La modélisation du champ solaire ainsi que le cycle de vapeur est réalisée par le logiciel Engineering Equation Solver EES [67-68]

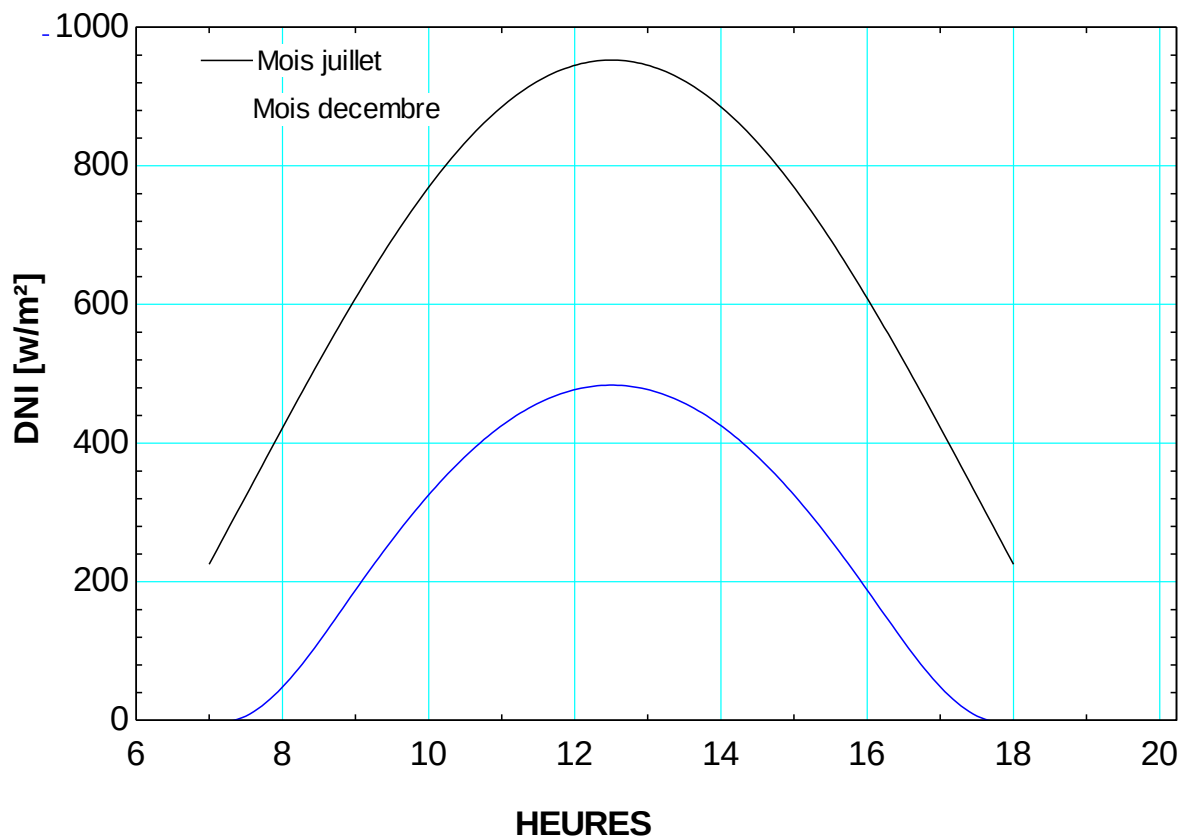


Figure 5.5 : Variation quotidienne du DNI pour les mois de juillet et de décembre

La figure 5.5 montre l'intensité des irradiations normales incidentes par tranche horaire pour le mois de décembre et le mois de juillet. Les données sont prises pour un intervalle de 12 heures, de 06h le matin à 18h de l'après midi. D'après les courbes présentées, on observe que dans le mois de juillet, le DNI commence à accroître dès le lever du soleil progressivement jusqu'à atteindre une valeur maximale de 945 W/m^2 entre 11h et 14h ensuite il commence à décroître par le changement de la course de soleil qui est plus longue à celle du mois de décembre. Par contre, en mois de décembre l'intensité est la plus faible de l'année, 477 W/m^2 seulement enregistré entre 12h et 14h, due au changement de l'axe de terre.

La figure 5.6 montre que l'irradiation solaire dépend des mois de l'année, pour les mois de novembre, décembre et janvier les irradiations sont minimales. L'intensité des DNI atteint son maximum dans les mois de mai, juin et juillet avec des rayonnements direct normaux respectivement de 926 , 941 et 945 W/m^2 , cela est représenté par le pic dans le graph des DNI, l'énergie globale incidente dépend fortement de l'intensité des irradiations solaire, l'énergie globale incidente suit la même tendance avec la variation du rayonnement direct, elle croît proportionnellement avec l'irradiation normale.

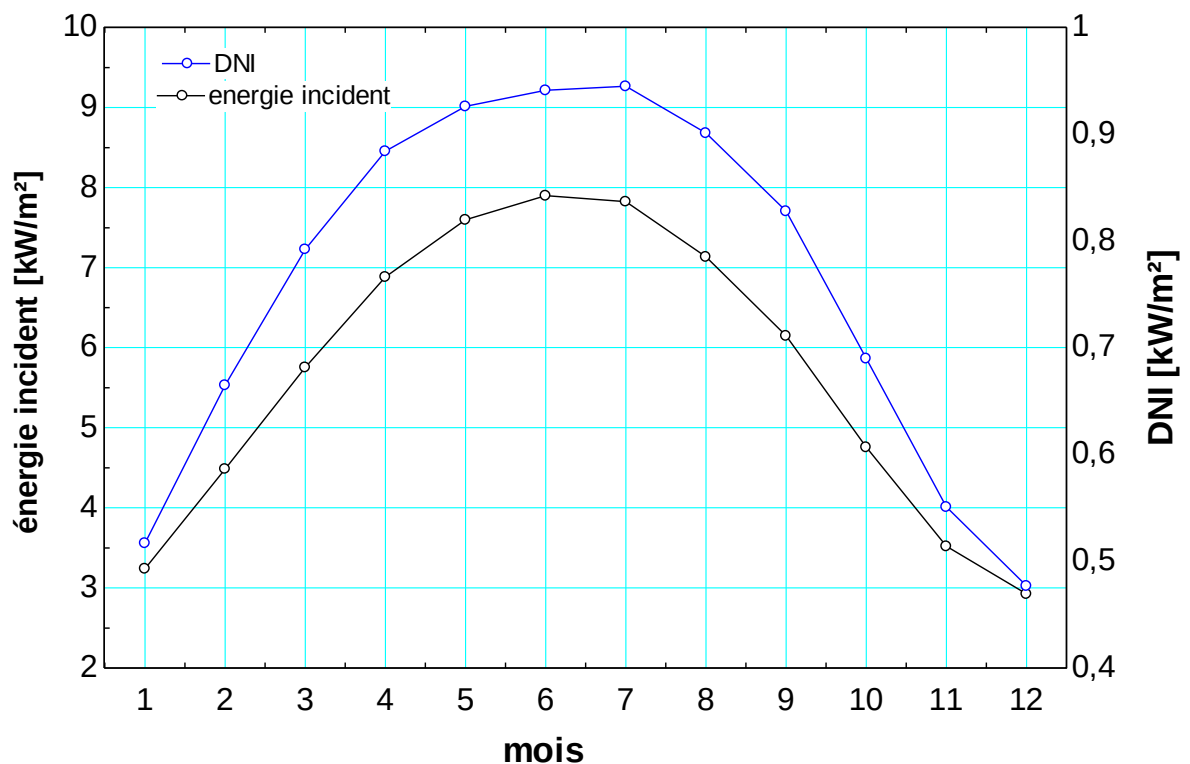


Figure 5.6 : Variation annuelle des DNI et l'énergie incidente.

On constate à partir du graphe de la figure 5.7 que la puissance globale incidente sur le champ solaire est supérieure à la puissance utile transmise par le fluide caloporteur. Avec l'augmentation des intensités des irradiances, la puissance utile augmente proportionnellement avec le changement des DNI. Puisque la puissance utile représente le taux récupéré par le HTF à partir de champ solaire. Les deux puissances, absorbée et utile, sont proportionnelle linéairement avec les valeurs des DNI. La différence entre les deux puissances est due à des caractéristiques des concentrateurs solaires et ses auxiliaires. Le concentrateur solaire est caractérisé par le rendement thermique et optique qui détermine les effets des pertes thermique à cause des phénomènes naturels de transfert thermique comme la convection entre le tube absorbeur et la surface réfléchissante due aux vents, ainsi que le phénomène de conduction entre les parties solides composant les concentrateurs. Les pertes thermiques sont représentées par l'aire entre les deux droites de la figure 5.7.

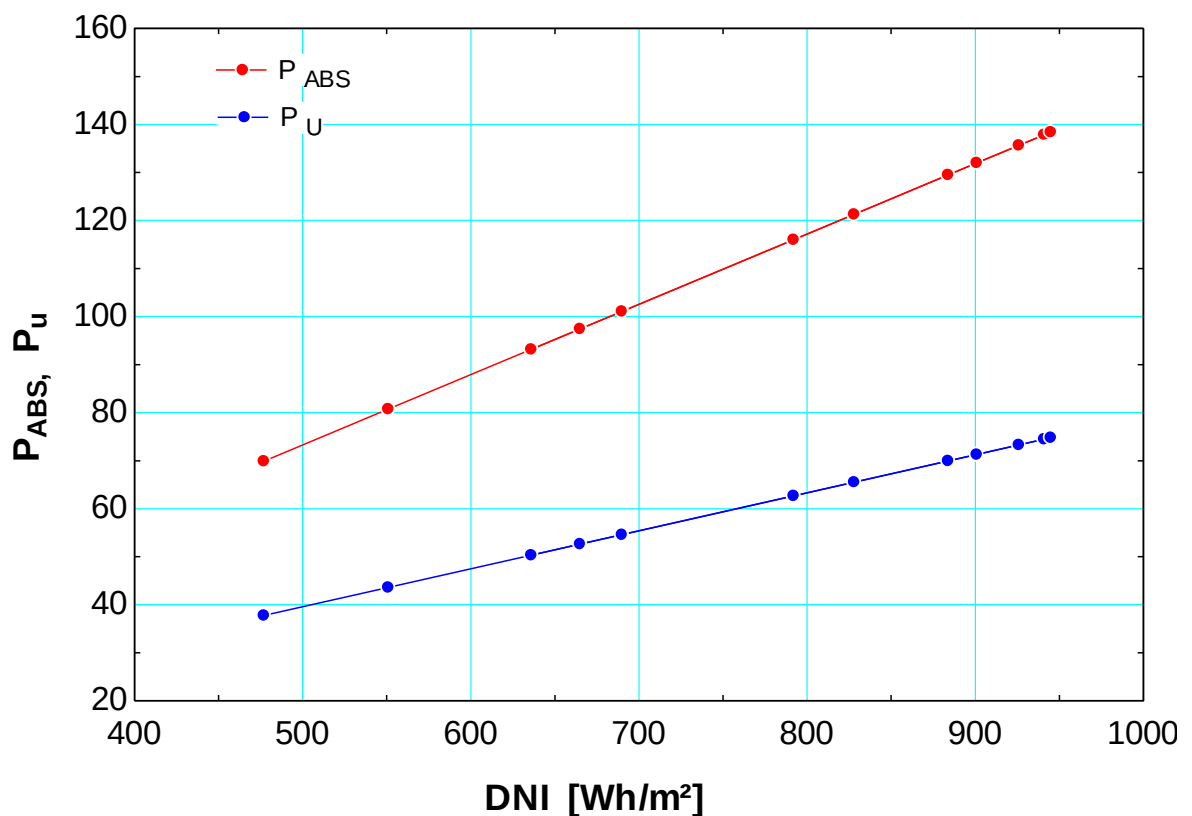


Figure 5.7 : Puissance absorbée et puissance utile en fonction du DNI.

On constate d'après le graphe de la figure 5.8 que la puissance utile dépend linéairement de l'intensité des DNI. On remarque que la surface du champ solaire est importante pour des puissances utiles définies, les irradiances normales incidentes sont collectées ou bien concentrées à l'aide d'un concentrateur caractérisé par sa surface de captation et d'après les

équations associées au concentrateur qui fait impliquer la valeur de la surface A , une simulation a été faite afin de déterminer la surface maximale qu'on pourra utiliser pour remplacer la puissance thermique dégagée depuis le cycle des turbines à gaz de la centrale hybride de Hassi- R'mel, dont sa quantité demeure constante suivant le régime de fonctionnement de la centrale. Dans le cas du mois de juillet avec un DNI égale 945 (W/m^2), le point d'intersection entre la droite horizontale représentant la puissance thermique des gaz évacués des deux turbines à gaz (178 MW) et celui de puissance utile correspond à cette valeur de DNI nous indique que la surface A doit être supérieur à $420 \cdot 10^3 \text{ (m}^2\text{)}$ ou 42 hectares, d'autre part, dans le cas où, on prend comme valeur moyenne de DNI égale à 711 W/m^2 , la surface dans ce cas correspond à 58 hectares, par contre, pour des DNI de 477 W/m^2 (mois décembre), l'intersection n'a pas eu lieu avec la droite horizontale. Pour rendre cette station cent pour cent solaire (pas de turbines à gaz) on besoin dans ce cas ci d'un champ solaire dont la superficie de captation est de l'ordre de 80 hectares, mais cette décision doit être prise suivant des considérations économiques et technologiques.

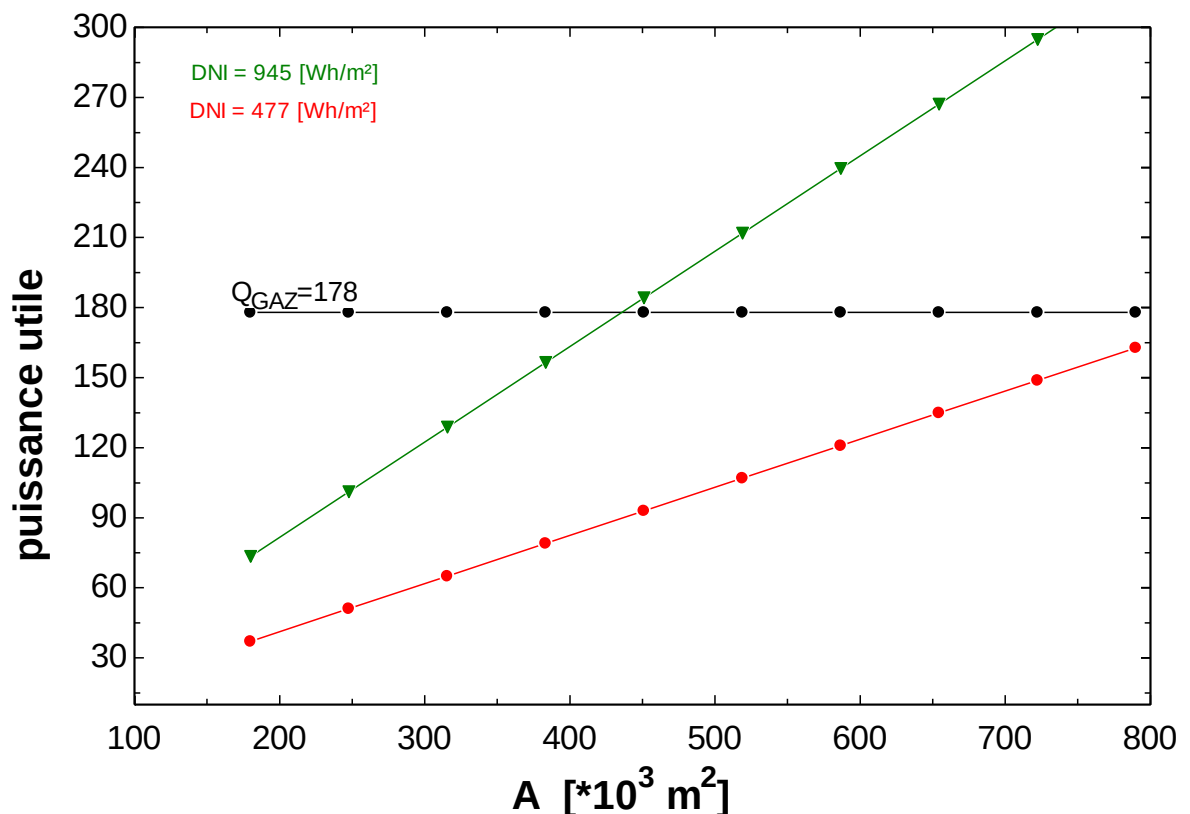


Figure 5.8 : Effet des variations de la surface du champ solaire sur la puissance utile pour des DNI variables.

5.4 ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU CYCLE DE VAPEUR

On suppose que le générateur de vapeur global GVG est l'ensemble du générateur de vapeur solaire SSG et le générateur de vapeur HRSG, donc l'énergie thermique globale fournie au générateur de vapeur GVG s'écrit :

$$\dot{Q}_t = \dot{Q}_{solaire} + \dot{Q}_{gaz\ d'echapement} \quad 5.9$$

$\dot{Q}_t$, désignant la chaleur totale fournie au cycle de Rankine à surchauffe,

$\dot{Q}_{solaire}$ est la chaleur récupérée par le fluide caloporteur à partir du champ solaire, cette quantité d'énergie est variable suivant certains facteurs tel que, l'intensité quotidienne, la température de sortie du fluide caloporteur du champ solaire, le débit de masse du HTF circulant à l'intérieur des boucles des concentrateurs cylindro – paraboliques.

$\dot{Q}_{gaz\ d'echapement}$: représente la puissance thermique dégagée par les gaz d'échappement des deux turbine à gaz du cycle combiné. Le régime de fonctionnement des deux turbines est supposé permanent. Donc la puissance thermique dégagée au niveau HRSG reste la même, et la performance du cycle de Rankine à surchauffe n'est fonction que des paramètres du fonctionnement du champ solaire et le générateur de vapeur solaire qui ont l'influence sur la puissance produite de la turbine à vapeur.

Tableau 5.2: Caractéristiques de fonctionnement de la turbine à vapeur [69]

Modèle	Siemens SST-600
Température d'entrée de la turbine	560°C
Pression d'entrée de la turbine	83 Bars
Débit massique de vapeur	70kg/s
Température du liquide condensé	52°C
Rendement isentropique de la turbine	0.9
Charge totale	80MW

Le travail net produit par le cycle est déterminé par la relation suivante :

$$W_{net} = W_t - W_p \quad 5.10$$

W_t est le travail mécanique de la turbine à vapeur,

W_p est le travail mécanique de la pompe de recirculation de l'eau dans le cycle

Donc, le rendement thermique :

$$\eta_{thermique} = \frac{W_{net}}{\dot{Q}_t} = \frac{W_t - W_p}{\dot{Q}_{sol} + \dot{Q}_{G,ech}} \quad 5.11$$

$$\dot{Q}_{sol} = P_u \quad 5.12$$

$$\dot{Q}_{G,ech} = \dot{m}_{g\ ec} * \Delta h_{GT} \quad 5.13$$

$\dot{m}_{g\ ec}$, désignant le débit des gaz d'échappement traversant la chaudière de récupération HRSG. Δh_{GT} est la variation d'enthalpies des gaz évacués par les turbines à gaz. Comme $\dot{Q}_{G,ech} = 142\ MW$ [69] et $\dot{Q}_{sol} = 50\ MW$, Pour un DNI = 751 W/m² le rendement thermique de la centrale est au alentour de $\eta_{thermique} = 35\%$.

Tableau 5.3 : Paramètres de fonctionnement du champ solaire [69]

Température d'entrée d'eau	195 °C
Pression d'entrée d'eau	93 bar
Température de Sortie de la vapeur	372 °C
Débit massique eau / vapeur	22,6 Kg/s
Température d'entrée HTF	392 °C
Température de sortie HTF	292 °C
Débit massique HTF	205 kg/s
Les pertes de pression côté l'eau / vapeur	5,8 bar
Les pertes de pression côté HTF	2 bar
Rendement isentropique	98 %

Suivant la procédure d'analyse du cycle idéal de Rankine à surchauffe, basée sur le premier et le deuxième principe de la thermodynamique, on injecte les données de fonctionnement de la centrale ainsi les équations d'états fondamentales dans le logiciel de simulation énergétique Engineering Equations Solver (EES). Les résultats sont présentés dans le tableau 5.4.

Le graph bleu dans la figure 5.9, représente le cycle de Rankine à surchauffe réel, tandis que, le graphe rouge représente le cycle dans le cas idéal. Les niveaux de pression sont 8300 kPa et 13 kPa.

Tableau 5.4 : Paramètres de fonctionnement du cycle de vapeur de la centrale hybride

Point d'état	P (kpa)	T (k)	h (KJ/Kg)	s (KJ/ Kg.K)	v (m ³ /Kg)
1	8300	325	224.2	0.723	0.001
1_{REV}	8300	325	220.5	0.716	0.001
2	8300	513	1037	2.689	0.0012
3	8300	602	2900	5.973	0.026
4	8300	833	3518	6.887	0.044
5	13	325	2347	7.293	10.29
5_{REV}	13	325	2214	6.887	9.63
6	13	324.2	213.7	0.716	0.0010

Le cycle de Rankine à surchauffe réel (1 – 2 – 3 – 4 – 5 – 6 – 1), figure 5.9, où on distingue les processus de changement de phase. L'eau liquide entre au point (1) qui représente l'état à l'entrée du générateur de vapeur (GV) avec une pression de 8300 kPa et une température d'entrée de 52 °C, le liquide saturé sous pression accède l'économiseur (1 – 2) et sort à une température de 240 °C, et une pression constante. Le liquide préchauffé dans l'économiseur est dirigé vers l'évaporateur, le processus de changement de phase se fait par l'apport de chaleur parvenant du champ solaire et les gaz d'échappement des turbines à gaz. On constate que la température change lors de la vaporisation du liquide de $T_2 = 240$ °C à $T_3 = 315$ °C

ce qui se traduit par les phénomènes des irréversibilités par comparaison avec le cycle idéal de Rankine à surchauffe (rouge) où la température restant constante. La vapeur d'eau produite est introduite vers un surchauffeur pour maximiser la température d'entrée de la turbine, ainsi que d'éviter les titres faibles de vapeur à la sortie de la turbine, point(5). La vapeur est surchauffée à la température de 560 °C, elle va être canalisée avec des tuyauteries vers l'entrée de turbine à vapeur (4). La vapeur détendue dans la turbine et évacuée à pression constante vers le condenseur à 13kPa, et une température de 52 °C avec un titre de vapeur en (5) égale à 89%. La vapeur humide entre dans le condenseur avec les paramètres 13kPa et 52°C, et dégage une partie de la chaleur vers l'extérieur jusqu'à obtention du liquide saturé, au point(6).

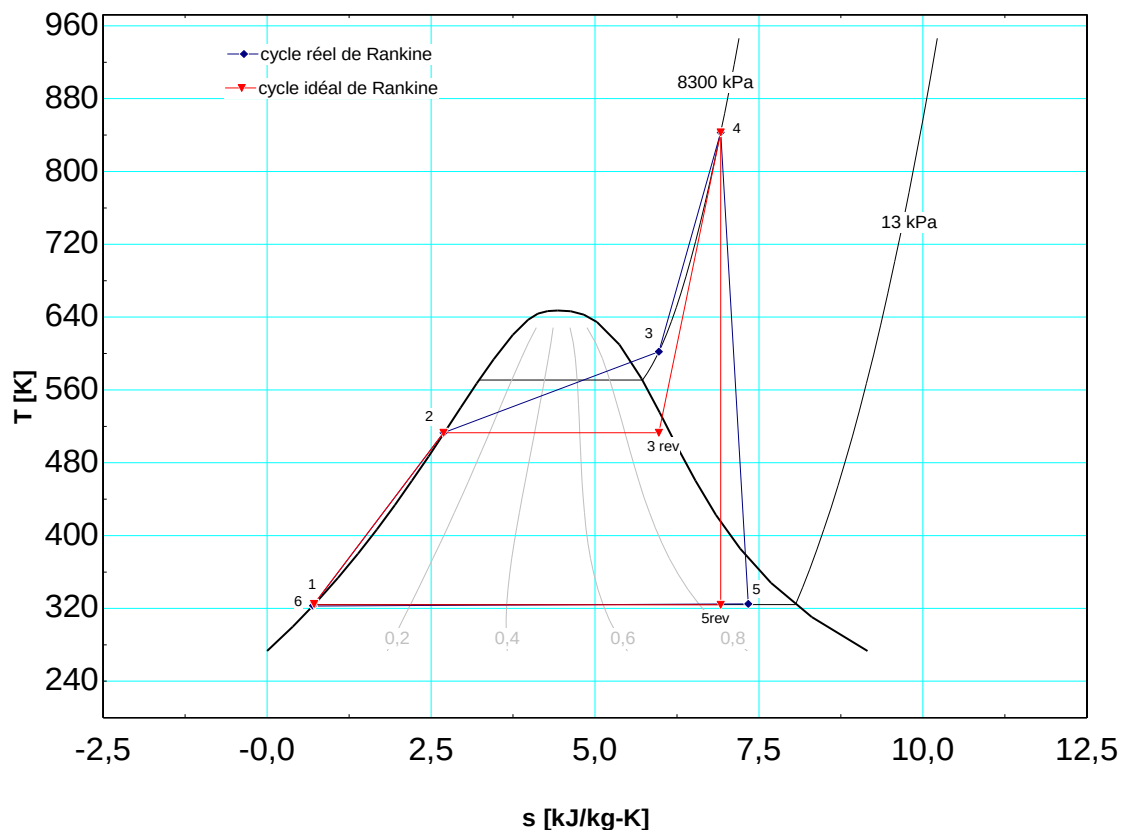


Figure 5.9: Diagramme (T, s) du cycle idéal et réel de Rankine avec surchauffe.

la différence qui existe entre le cycle réel et idéal est due essentiellement à l'existence des irréversibilités dans chaque éléments du système. En guise d'exemple, les irréversibilités dans le générateur de vapeur et le condenseur se manifestent comme des transfert de chaleur, les irréversibilités dans la pompe se présentent sous forme de frottements et compression mécanique de l'eau, au niveau de la turbine, ces derniers sont caractérisés par les frottements mécaniques entre paliers et rotor et le transfert thermique entre la vapeur et les aubes de la

turbine. Selon le deuxième principe de la thermodynamique, le taux d'entropie généré devient important dans les processus de transfert de chaleur. Les processus de vaporisation (1-4) et condensation (5-6) présentés dans le graph sont les étapes principales de variations d'entropie. Les irréversibilités sont interprétées par des variations d'entropie. *Plus élevées sont les irréversibilités importantes est la variation d'entropie* [70].

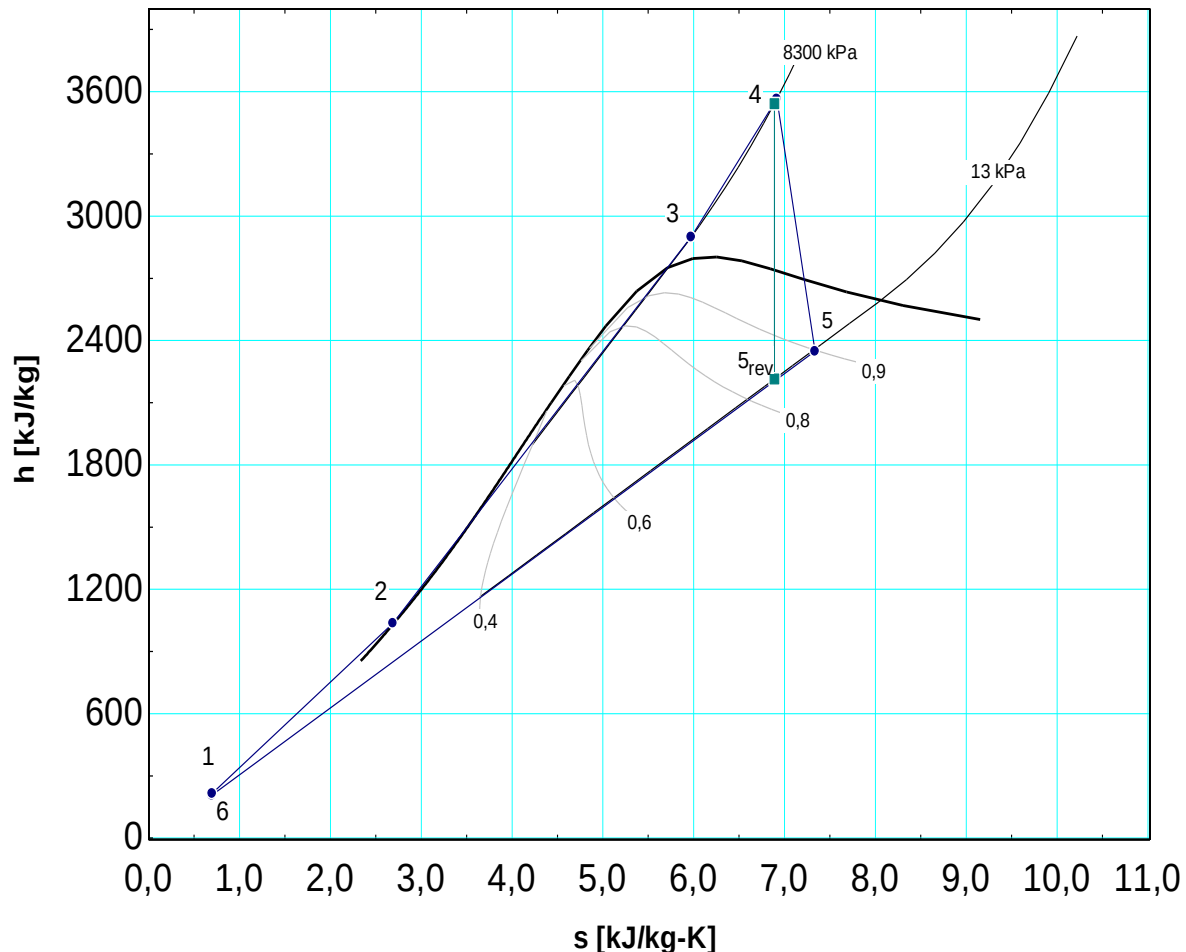


Figure 5.10 : Diagramme (h, s) du cycle de Rankine réel de la centrale ISCCS.

Le diagramme (h, s) donne un autre angle de vision du cycle, le diagramme (T, s) interprète le cycle en termes de température, alors que, le diagramme (h, s) représente le cycle du système en termes d'énergie. L'échange d'énergie sous forme de chaleur entre (1-4) et (5-6) est important par comparaison à celle de (4-5), on constate que l'énergie fournie pour le changement de phase du liquide soit à sa vaporisation Δh_{4-5} ou lors de la condensation Δh_{6-1} est plus élevé par rapport aux conditions établies de fonctionnement devant le travail produit par la turbine ou consommé par la pompe d'alimentation de la chaudière.

Puisque le travail de la pompe W_p est négligeable devant celui de la turbine W_t , donc, les points (6) et (1) apparus comme étant confondus.

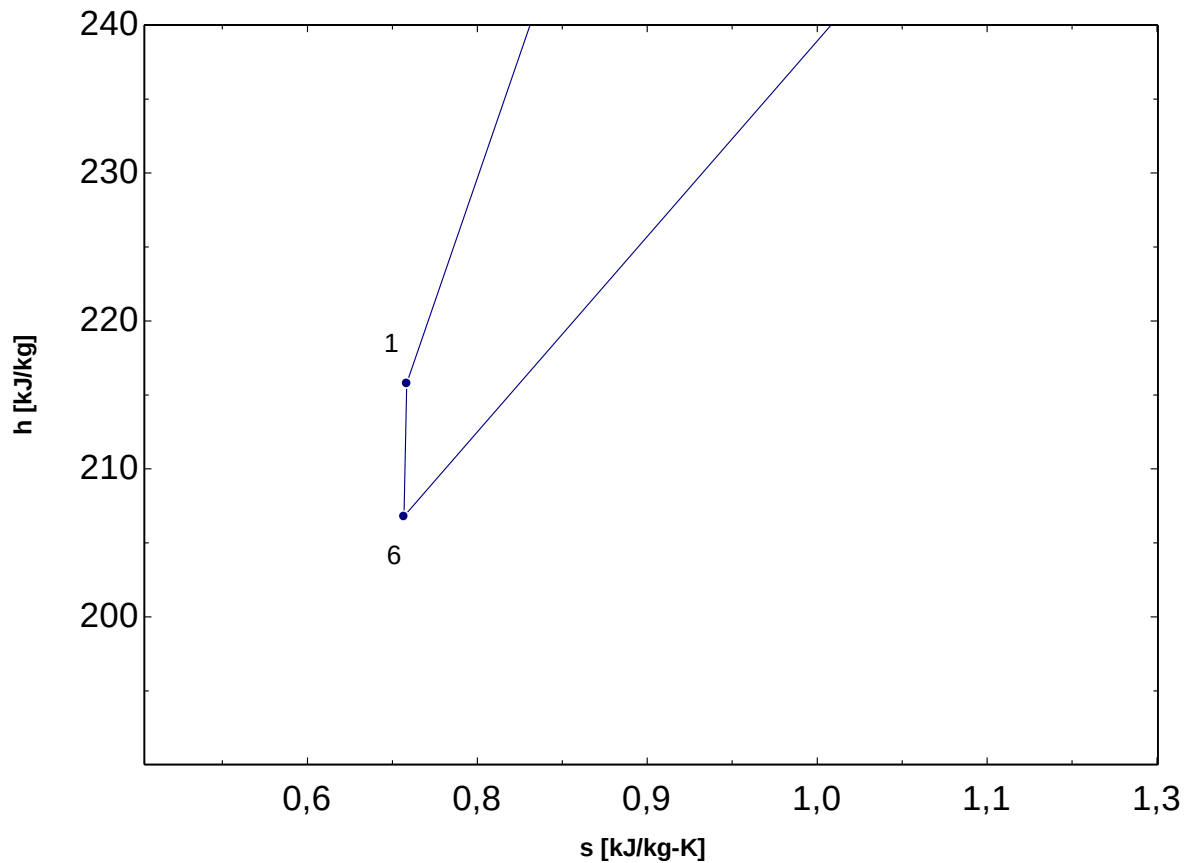


Figure 5.11 : Zoom du processus de compression de l'eau dans la pompe (6 – 1).

Ce diagramme représente une image zoomée de la transformation qui aura lieu dans la pompe. Dans le diagramme précédent qui n'est pas visible à cause de la petitesse des variations d'enthalpie de la pompe par rapport à celle de la turbine, le travail fourni est le même dans le cas du cycle idéal ou réel, on pourra dire que la variation d'entropie est presque nulle vu que l'efficacité de la pompe est très élevé.

A partir du graph de la figure 5.12, on constate qu'à chaque fois qu'on élève la température et la pression dans le générateur de vapeur, le rendement global de la station augmente, cela découle directement du premier principe de la thermodynamique et la définition du rendement thermique ce qui s'exprime par le rapport des chaleurs Q_{1-4} et Q_{5-6} pour différentes valeurs de températures d'entrée de turbine en augmentant la pression ce qu'implique une élévation de température du générateur de vapeur, par conséquent, le rendement thermique du cycle

devient important. La pression de 83 bars est optimale dans ce cas pour assurer le fonctionnement de la centrale sans perturbation et maximiser la durée de vie de la centrale.

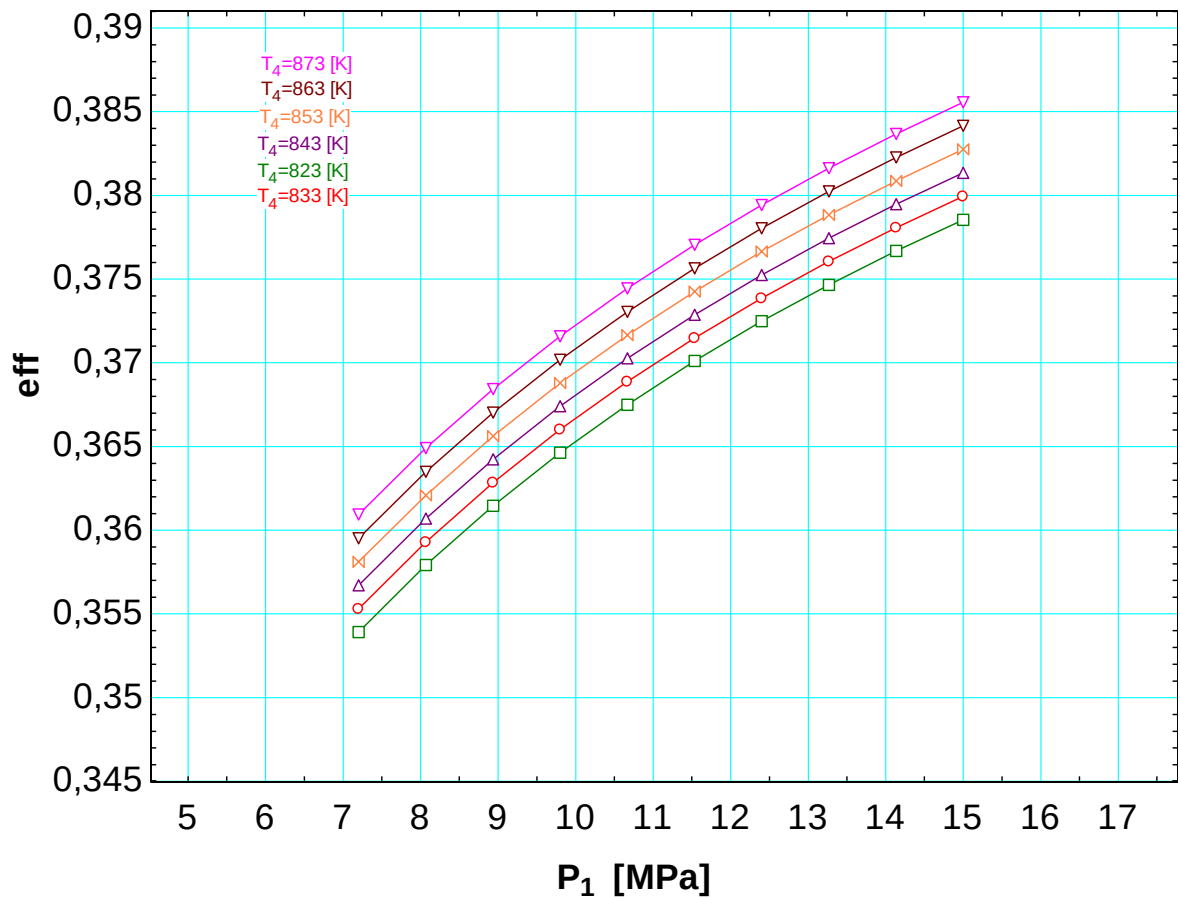


Figure 5.12: Variation du rendement thermique en fonction de la pression du (GV) pour des valeurs différentes de températures d'entrée de la turbine.

Mais, malheureusement, on ne peut pas élever beaucoup la pression à des niveaux de 150 bars par exemple en raison des considérations techniques et sécuritaires tel que, la limite de la résistance des matériaux qui ne pourra pas supporter des hautes pressions et des températures très élevées figure 5.13.

En fixant la température d'entrée de la turbine et en gardant au même temps les conditions opératoires, on voit que la chaleur exigée au niveau du générateur de vapeur est inversement proportionnelle avec la pression P_1 du (GV), la chaleur Q_{IN} devient minimale à des pressions de fonctionnement du générateur de vapeur plus élevées.

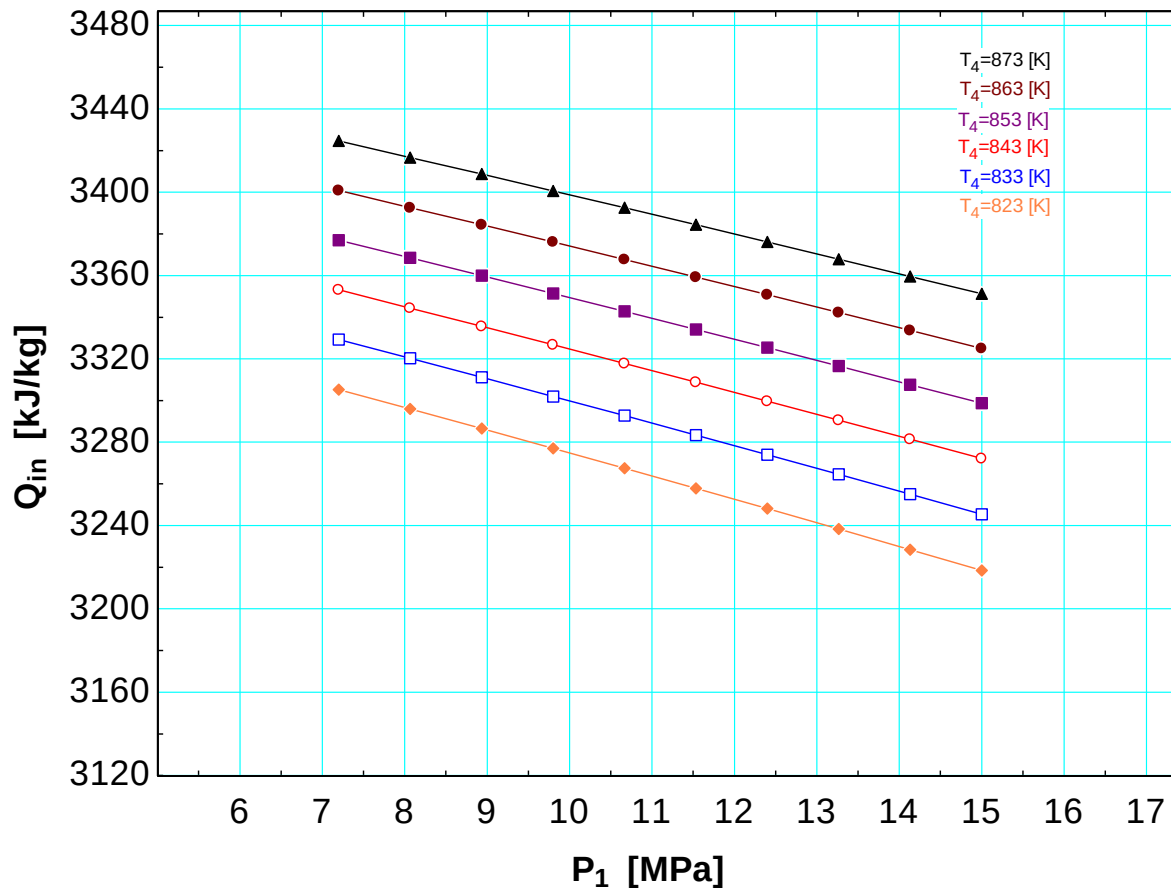


Figure 5.13 : Variation de la chaleur fournie Q_{IN} avec les variations de pression P_1 pour différentes températures d'entrée T_4 .

D'après le graph 5.14, on constate que le titre de vapeur à la sortie de la turbine baisse avec l'augmentation de la pression à l'intérieur du générateur de vapeur. on voit que le processus de détente de la vapeur figure 5.9, transformation (4 – 5) va dévier vers la gauche tant que la pression P_1 s'élève toute en gardant la température d'entrée de la turbine constante. Du même pour la température de surchauffe T_4 en pourra observer que pour des températures plus élevés, le titre de vapeur sera important pour une pression définie. Le titre de vapeur à la sortie de la turbine à la pression de 83bar et $T_4 = 560^\circ\text{C}$ est évalué dans ce cas à 89%. Ce résultat coïncide avec les normes de fonctionnement des majorités des centrales thermiques [69].

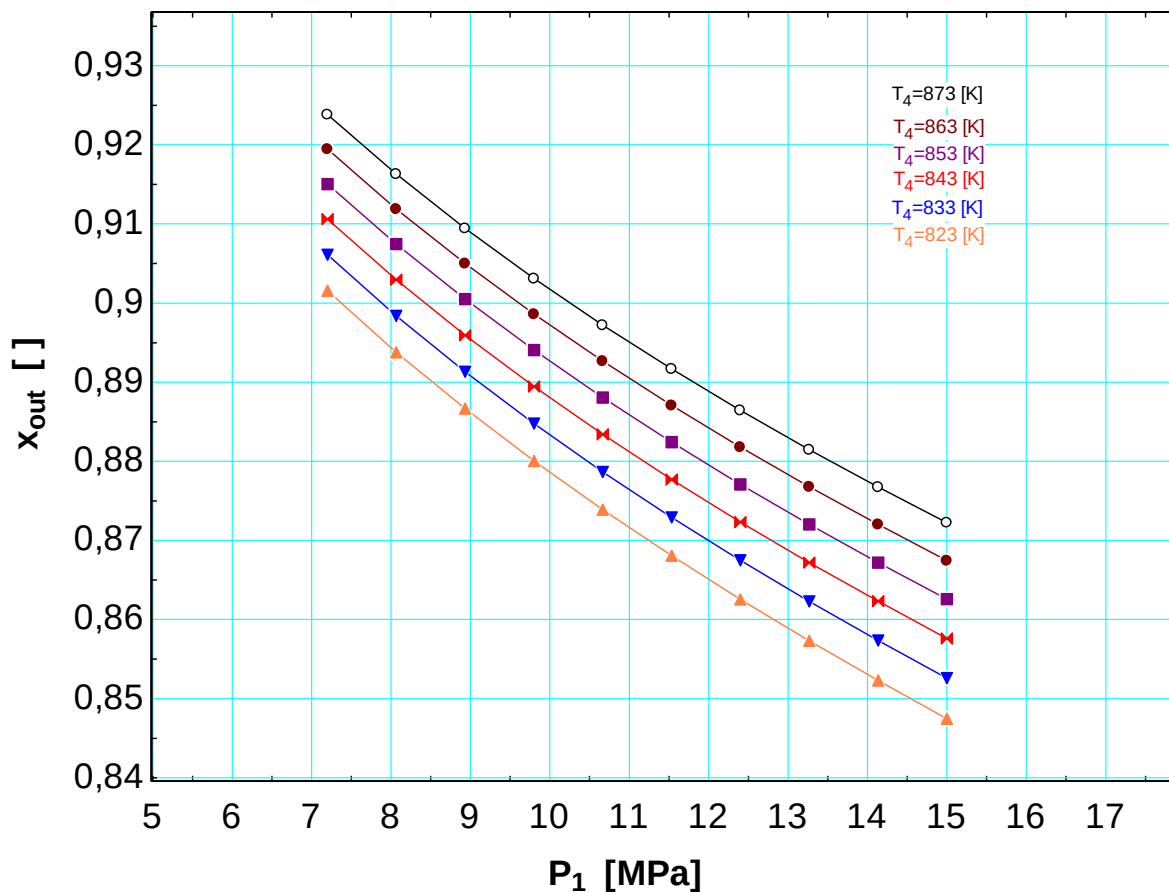


Figure 5.14 : Effet de la variation de la pression de la chaudière sur le titre de vapeur (X) à la sortie de la turbine.

Selon la figure 5.15, on remarque que le travail net produit augmente avec la pression, la dépendance linéaire entre les deux pourra être traduite par le changement d'aire [6 – 1 – 4 – 5 – 6], à des températures plus élevées d'entrée de la turbine on obtient des valeurs de travail net plus importantes ce qui influence sur le rendement thermique de cycle. De point de vue de la thermodynamique, le travail net représente la différence entre la chaleur fournie à celle qu'on a rejeté et comme le rendement c'est le rapport entre ce qu'on a récupéré à ce qu'on a dépensé, donc, *plus grand est le travail net, important est le rendement thermique.*

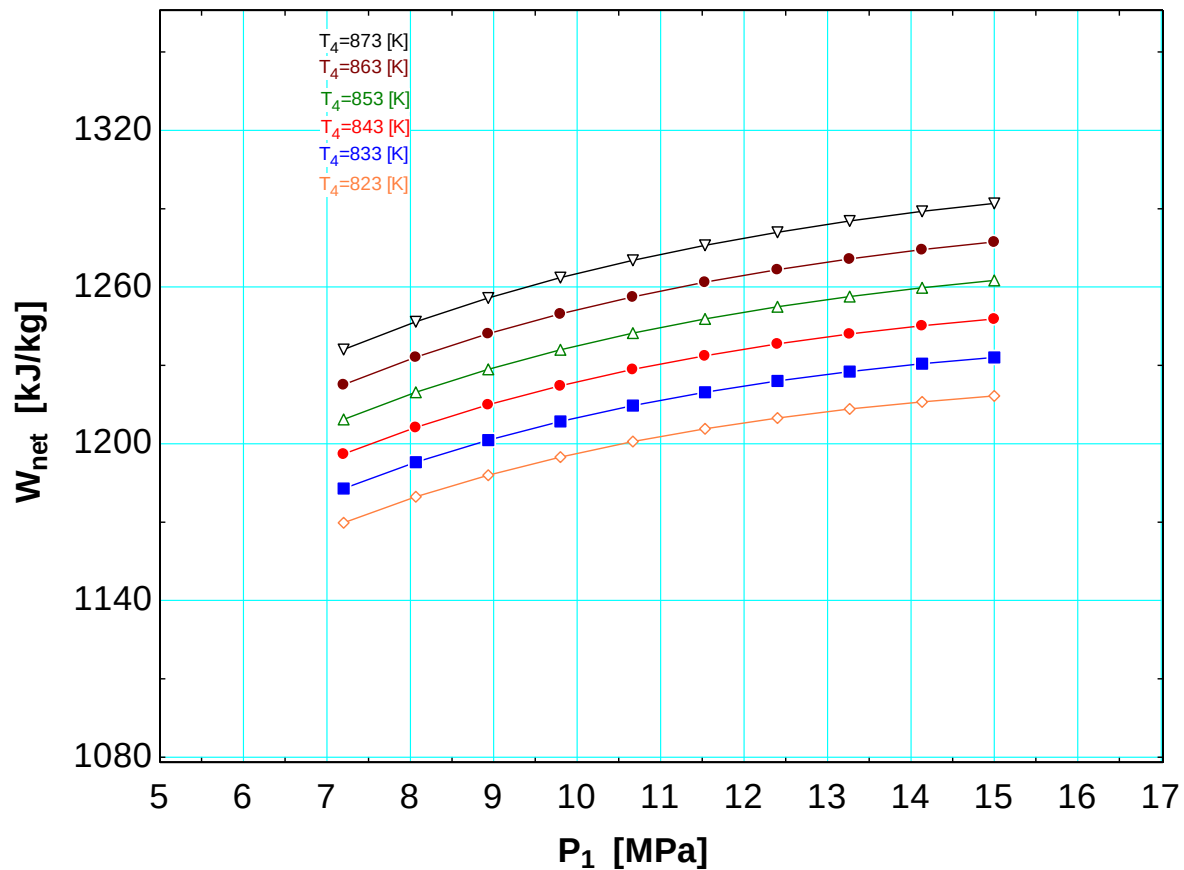


Figure 5.15 : Travail net en fonction de la pression P_1 de la chaudière.

On remarque à partir de la figure 5.16 qu'à une température constante, la chaleur dégagée du condenseur est proportionnelle à la pression du condenseur. La température de condensation liée directement avec la pression de saturation du milieu de refroidissement qui transmet l'énergie thermique dégagée hors centrale. Il existe des limitations d'applications des pressions de condensation. La pression ne doit pas être inférieure à la pression de saturation qui correspond à la température du fluide de refroidissement.

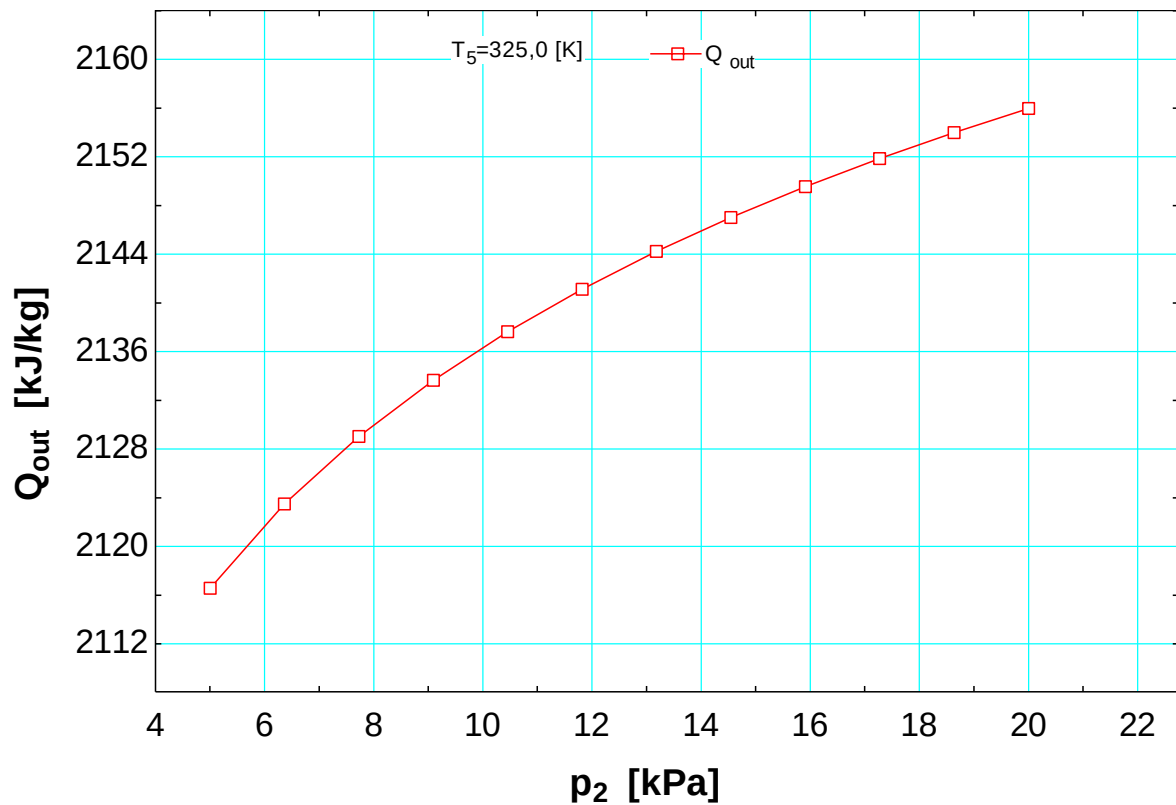


Figure 5.16 : Influence de la variation de pression de condensation sur la chaleur Q_{OUT} rejetée.

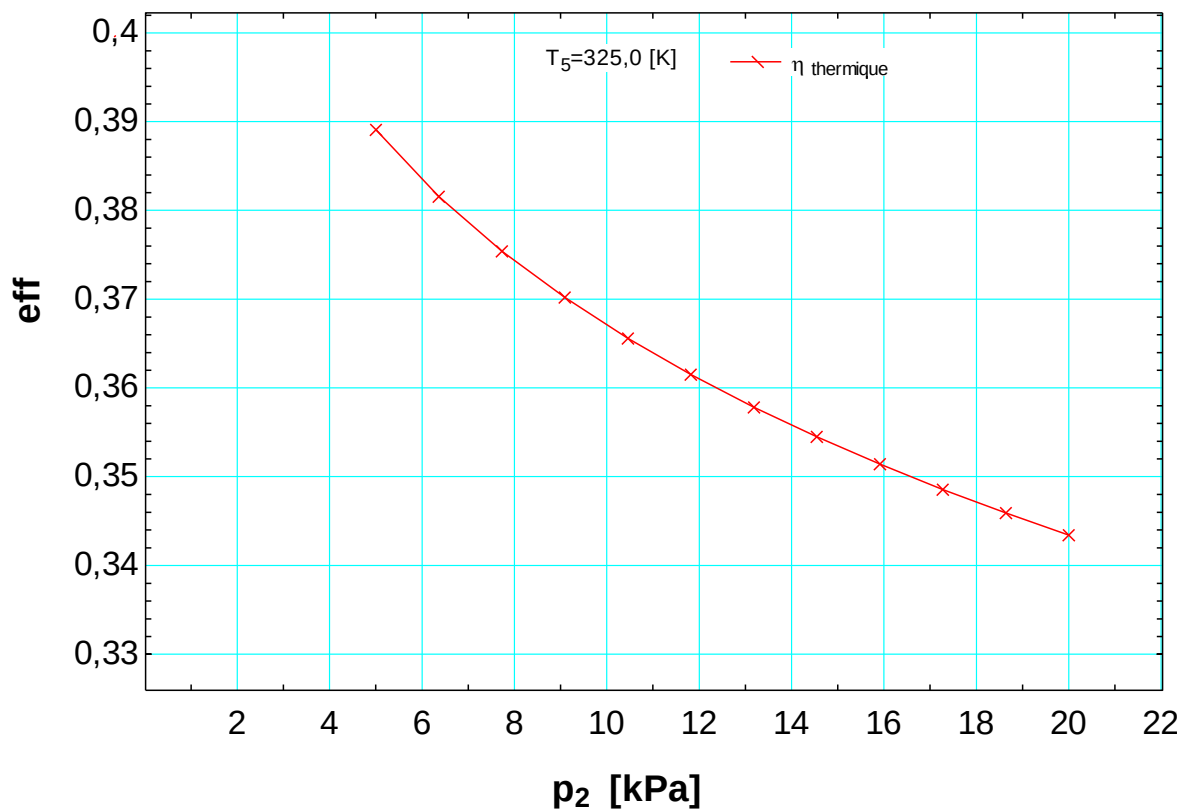


Figure 5.17 : Effet de la variation de pression du condenseur sur le rendement thermique.

D'après la figure 5.17, le rendement thermique de la centrale est inversement proportionnel à la pression au niveau du condenseur, cela coïncide avec la définition du rendement selon le premier principe de la thermodynamique. *Plus la pression est minimale dans le condenseur, plus le rendement du cycle est maximal.* L'efficacité d'un système dépend des températures des sources de chaleur où la centrale fonctionne, la température du condenseur influe sur le rendement. Le rendement de Carnot est supérieur lorsque la température reste minimale, dans les processus irréversibles on pourra jamais travailler avec des processus isotherme, en plus, la technologie récente utilisée permet de garder des niveaux des pressions minimales qui correspondent à des températures de condensation optimales afin de minimiser les chaleurs dégagées et par conséquent maximiser le rendement thermique global.

5.5 METHODE DES RENDEMENTS

Pour évaluer le rendement d'une installation thermique motrice il est nécessaire de savoir le rendement réversible de cette installation et de quels facteurs ce rendement dépend et comment peut-on améliorer ce rendement. En d'autres termes, il faut déterminer les pertes dues aux irréversibilités dans le cycle réel de l'installation et quel est l'organe de l'installation ou le degré des irréversibilités est le plus élevé et par conséquent, on pourra perfectionner cet organe qui va certainement élever le rendement global de cet équipement. Le degré de perfection des cycles réversibles est entièrement déterminé par le rapport du rendement thermique du cycle considéré au rendement thermique du cycle de Carnot réalisé dans le même intervalle de température. Le fonctionnement d'une installation motrice réelle comporte une série de pertes dues aux irréversibilités des processus thermiques, mécanique, électriques et chimiques. Ce sont les pertes par frottements dans les paliers des turbines et compresseurs, ou au cours du déplacement du piston dans le cylindre ou au cours des transferts de chaleur dans les parties chaudes de l'installation telles les chaudières, les tuyauteries ou les pertes électriques dans la génératrice d'électricité ou les pertes chimiques dans les réactions de combustion. Les méthodes les plus employées pour l'analyse de tels cycles sont la méthode des rendements, la méthode entropique et la méthode exergétique. Puisque une étude de la station solaire est déjà faite utilisant la méthode exergétique [56], nous avons décidé de prendre la méthode des rendements comparatifs.

L'étude qui suit a pour objet de mettre en évidence les grandeurs des pertes de chaque éléments de la centrale thermique de Hassi R'mel.

5.5.1 RENDEMENT DE CARNOT DES MOTEURS THERMIQUES

$$\eta_{CARNOT} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad 5.14$$

Où T_f et T_c sont les températures des sources froides et chaudes respectivement

5.5.2 RENDEMENT DU MOTEUR THERMIQUE REVERSIBLE OU IRREVERSIBLE

$$\eta_{thermique} = 1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{h_5 - h_6}{h_4 - h_1} \quad 5.15$$

Où Q_f et Q_c sont les chaleurs des sources froides et chaudes respectivement.

5.5.3 RENDEMENT ISENTROPIQUE DE LA TURBINE

$$\eta_{is,T} = \frac{h_4 - h_5}{h_4 - h_{5,rev}} \quad 5.16$$

Le rendement isentropique de la turbine à vapeur actuelle appelé par fois rendement relatif ou rendement du second principe est élevé, il peut atteindre 0.85-0.90 [71], voir figure 5.9 et 5.10 pour les enthalpies.

5.5.4 RENDEMENT ISENTROPIQUE DE LA POMPE

$$\eta_{is,P} = \frac{h_{1,rev} - h_6}{h_1 - h_6} \quad 5.17$$

Le rendement isentropique de la pompe actuelle appelé par fois rendement relatif ou rendement du second principe est élevé, il peut atteindre 0.90-0.95 [71]. Voir figure 5.9 et 5.10 pour les enthalpies.

Les pertes dans la pompe sont souvent négligeables car l'augmentation de l'enthalpie de l'eau dans la transformation 1-6 figure 5.11 est très petite devant la variation de l'enthalpie dans la turbine 4-5 figure 5.9. Il est clair que l'accroissement de l'entropie dans la turbine est très important par rapport à celui de la pompe.

5.5.5 TRAVAIL REVERSIBLE DU CYCLE DE LA CENTRALE THERMIQUE

$$W_{rev,cycle} = (h_4 - h_{5,rev}) - (h_{1,rev} - h_6) \quad 5.18$$

C'est la différence du travail idéal de la turbine à celui de la pompe.

5.5.6 TRAVAIL REEL DU CYCLE RANKINE

$$W_{réel,cycle} = (h_4 - h_5) - (h_1 - h_6) \quad 5.19$$

C'est la différence du travail réel de la turbine à celui de la pompe.

5.5.7 RENDEMENT ISENTROPIQUE DU CYCLE

$$\eta_{is,cycle} = \frac{W_{réel,cycle}}{W_{rev,cycle}} = \frac{(h_4 - h_{5,rev})\eta_{is,T} - (h_{1,rev} - h_6)}{(h_4 - h_{5,rev}) - (h_{1,rev} - h_6)} \quad 5.20$$

Le rendement isentropique du cycle ou rendement relatif ou rendement du second principe certainement sa valeur est comprise entre 0.85-0.90 vue que le travail de la pompe est

négligeable devant celle de la turbine. Avec une bonne approximation on pourra dire que le rendement isentropique du cycle de Rankine complet est égal à celui de la turbine à vapeur.

5.5.8 RENDEMENT ABSOLU DU CYCLE

$$\eta_{a,cycle} = \eta_{is,cycle} \cdot \eta_{thermique} = \frac{(h_4 - h_{5,rev}) \eta_{is,T} - \frac{(h_{1,rev} - h_6)}{\eta_{is,P}}}{(h_4 - h_{5,rev}) - (h_{1,rev} - h_6)} * \left(1 - \frac{h_5 - h_6}{h_4 - h_1}\right) \quad 5.21$$

Le rendement absolu représente le produit du rendement du premier principe et du second.

5.5.9 TRAVAIL MECANIQUE DE LA TURBINE

$$W_{m Tur} = \eta_{mec} \cdot W_{réel tur} \quad 5.22$$

Une partie du travail mécanique de la turbine ou bien du cycle est absorbée par les organes mécaniques de la turbine tels les frottements dans les paliers, butées et garnitures, l'entraînement de la pompe à l'huile pour le graissage des parties frottantes, les pièces de régulation et de contrôle etc...la valeur de ces pertes est caractérisée par le rendement mécanique de la turbine définit comme étant le rapport entre le travail mécanique de la turbine au travail réel de la turbine équation 5.22.

5.5.10 RENDEMENT EFFICACE DE LA TURBINE A VAPEUR

Si nous définissons maintenant le rendement efficace global de la turbine ou encore le rendement efficace global de la centrale thermique :

$$\eta_{eff tur} = \frac{W_{m Tur}}{h_4 - h_1} = \frac{W_{réel tur}}{h_4 - h_1} \cdot \frac{W_{m Tur}}{W_{réel tur}} = \eta_{abs,cycle} \cdot \eta_{mec} = \eta_{thermique} \cdot \eta_{is,cycle} \cdot \eta_{mec} \quad 5.23$$

5.5.11 RENDEMENT DE LA GENERATRICE ELECTRIQUE

Le travail mécanique net de la turbine $W_{m Tur}$ représente le travail transmis à l'arbre de la génératrice électrique accouplée à la turbine. Une partie de ce travail est dépensé sous forme de pertes dans la génératrice. Soit le rendement de la génératrice défini comme étant le rapport entre le travail électrique produit par la génératrice W_{elec} au travail mécanique net de la turbine $W_{m Tur}$:

$$\eta_{gén elc} = \frac{W_{elec}}{W_{m Tur}} \quad 5.24$$

Actuellement le rendement des génératrices électriques de grande efficacité pourra atteindre 0.95% [72].

5.5.12 RENDEMENT DU GROUPE TURBO-GENERATEUR

Introduisant la notion du rendement du turbo-génératrice ;

$$\eta_{eff\ tur\ gen} = \frac{W_{elec}}{h_4 - h_1} = \frac{W_{elec}}{W_{m\ Tur}} \cdot \frac{W_{m\ Tur}}{h_4 - h_1} = \eta_{gén\ elc} \cdot \eta_{eff\ tur} = \eta_{gén\ elc} \cdot \eta_{thermique} \cdot \eta_{is,cycle} \cdot \eta_{mec} \quad 5.25$$

5.5.13 RENDEMENT DE LA TUYAUTERIE

Durant le passage de la vapeur entre le générateur de vapeur principal qui englobe dans ce cas les deux générateurs de vapeur alimentés par l'énergie thermique des gaz d'échappement des deux turbines à gaz et le générateur de vapeur solaire connecté au champ solaire. Les déperditions de la chaleur à travers les parois de l'ensemble des tuyauteries est inévitable. La quantité de chaleur produite par le générateur principal qui est représentée par la variation d'enthalpie $(h_4 - h_1)$ ne sera pas totalement livrée à la turbine à vapeur. Une partie de cette énergie thermique sera perdue dans les tuyauteries. Désignant par h'_4 l'enthalpie juste à l'entrée de la turbine à vapeur donc le rendement de la tuyauterie sera :

$$\eta_{tuyauterie} = \frac{h_4 - h_1}{h'_4 - h_1} \quad 5.26$$

5.5.15 RENDEMENT DU GENERATEUR DE VAPEUR PRINCIPAL

Rappelant que le générateur de vapeur principal comprenant les deux générateurs de vapeur alimentés par l'énergie thermique des gaz d'échappement des deux turbines à gaz et le générateur de vapeur solaire connecté au champ solaire. Dans le générateur principal, la chaleur n'est pas intégralement transférée à l'eau pour se transformer en vapeur donc le rendement du générateur de vapeur vaut :

$$\eta_{gen\ vap} = \frac{h'_4 - h_1}{(h_4 - h_1)'} \quad 5.27$$

La variation d'enthalpie $(h_4 - h_1)'$ est la chaleur réelle transmise à l'eau dans le générateur de vapeur principal. Dans les générateurs de vapeur modernes, leurs rendements peuvent atteindre 0.89 à 0.93 [73]

5.5.16 RENDEMENT EFFICACE GLOBAL DE LA CENTRALE THERMIQUE

Le rendement efficace global de la centrale thermique de Hassi R'mel doit être défini par le rapport de la quantité d'énergie électrique destinée directement au consommateur à la quantité de chaleur nette réellement transmise à l'eau dans le générateur principal de vapeur.

$$\eta_{glo\ cen\ th} = \frac{W_{elec}}{(h_4 - h_1)'} = \frac{W_{elec}}{h_4 - h_1} \cdot \frac{h_4 - h_1}{(h_4 - h_1)'} = \eta_{gen\ vap} \cdot \eta_{tuyautrie} \cdot \eta_{eff\ tur\ gen} = \eta_{gen\ vap} \cdot \eta_{tuyautrie} \cdot \eta_{gén\ elc} \cdot \eta_{thermique} \cdot \eta_{is,cycle} \cdot \eta_{mec} \quad 5.28$$

5.6 DIAGRAMME DE GRASSMANN

La figure 5.18 représente le diagramme de Grassmann. Ce diagramme schématise une vue de synthèse d'un système énergétique en montrant les gains et les pertes dans les différents organes de l'installation. Dans notre cas les plus importantes pertes sont localisées au niveau du condenseur, en réalité ces pertes sont inévitables car pour qu'est moteur thermique produit du travail il doit inévitablement perdre de l'énergie, c'est le principe de Clausius. Mais évidemment on pourra améliorer les techniques d'échanges de chaleur afin de minimiser les pertes. A partir du diagramme de Grassmann on constate que des pertes ont eu lieu au niveau du générateur de vapeur, ses pertes sont estimées à 9%, vu qu'il est conçu avec une très haute efficacité. L'énergie perdue dans les tuyauteries est très faibles à cause des techniques avancées de calorifugeage. Pareillement les pertes électriques au niveau de la génératrice sont très faibles. Finalement le gain global soutiré à partir de cette station est estimé environ de 35%. En d'autre terme si on investit 100 MW d'énergie thermique au niveau du générateur de vapeur on récupère 35 MW d'énergie électrique nette destinée au consommateur.

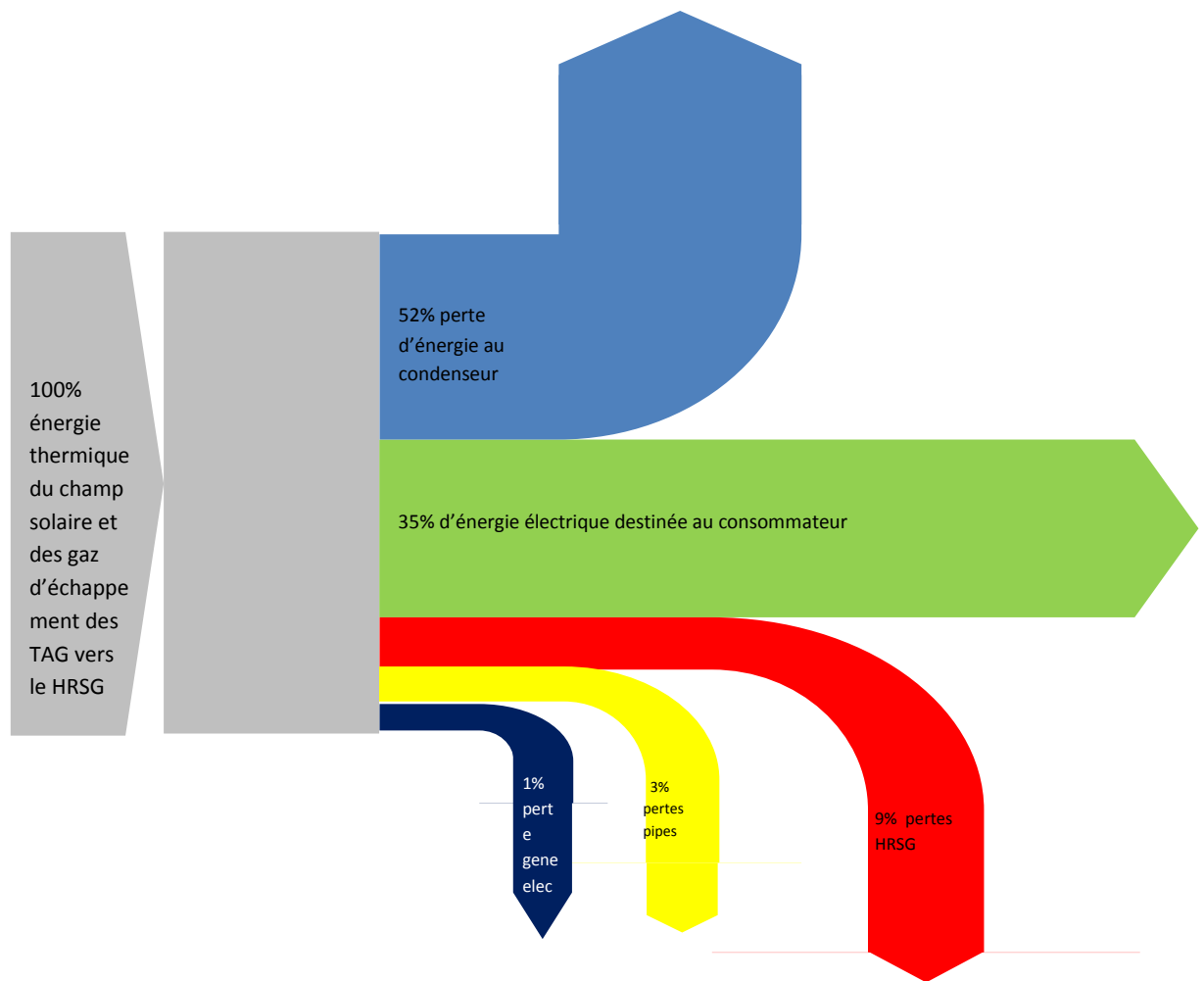


Figure 5.18: Diagramme de Grassmann

5.7 ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA TURBINE A GAZ

Le cycle de Brayton a été proposé pour la première fois par George Brayton pour les moteurs alimentés par de l'huile, qu'il a développé vers 1870. Aujourd'hui, il est utilisé pour les turbines à gaz uniquement. Les trois principaux domaines d'application des turbines à gaz sont la propulsion d'avions, la production d'électricité et l'industrie pétrochimique. Lorsqu'elle est utilisée pour la propulsion d'avions, la turbine à gaz produit suffisamment d'énergie pour entraîner le compresseur et un petit générateur pour alimenter l'équipement auxiliaire. La vitesse élevée des gaz d'échappement sont responsables de produire la poussée nécessaire pour propulser l'avion. Les turbines à gaz sont également utilisées dans des centrales pour la production de l'électricité en tant qu'éléments autonomes ou en combinaison avec la puissance d'une turbine à vapeur. Dans ces usines, les gaz d'échappement des turbines à gaz servent de source de chaleur à la turbine à vapeur. La turbine à gaz peut également être utilisée dans les centrales nucléaires. Beaucoup de systèmes de propulsion pour les moyens de transport maritimes utilisent des turbines à gaz combinées avec des moteurs diesel car les turbines à gaz. Dans ces systèmes, le diesel est utilisé pour des charges et des vitesses faibles alors que les turbines à gaz sont utilisées lorsque des vitesses élevées sont nécessaires [71].

5.7.1 CYCLE DE BRAYTON IDEAL

Les turbines à gaz fonctionnent avec un cycle ouvert, tel qu'illustré à la figure 5.19 (a), l'air frais aux conditions ambiantes est aspiré par le compresseur, où sa température et sa pression s'élèvent. L'air à haute pression pénètre dans la chambre de combustion, où le carburant est brûlé à pression constante. Les gaz à haute température entrent dans la turbine, où ils se détendent à la pression atmosphérique tout en produisant de la puissance. Les gaz d'échappements sortant de la turbine sont rejetés et non recyclés, ce qui fait que le cycle est classé comme un cycle ouvert.

Le cycle de turbine à gaz ouvert décrit ci-dessus peut être modélisé en tant que cycle fermé comme le montre la figure 5.19 (b). Ici Les processus de compression et de détente restent les mêmes, mais la combustion est remplacée par une source externe fournissant de la chaleur à pression constante. Le processus d'échappement est remplacé par un échangeur de chaleur qui dégage de la chaleur vers d'autres utilités à pression constante. Le cycle idéal que le fluide subit dans cette boucle fermée du cycle de Brayton, est constitué de quatre processus réversibles:

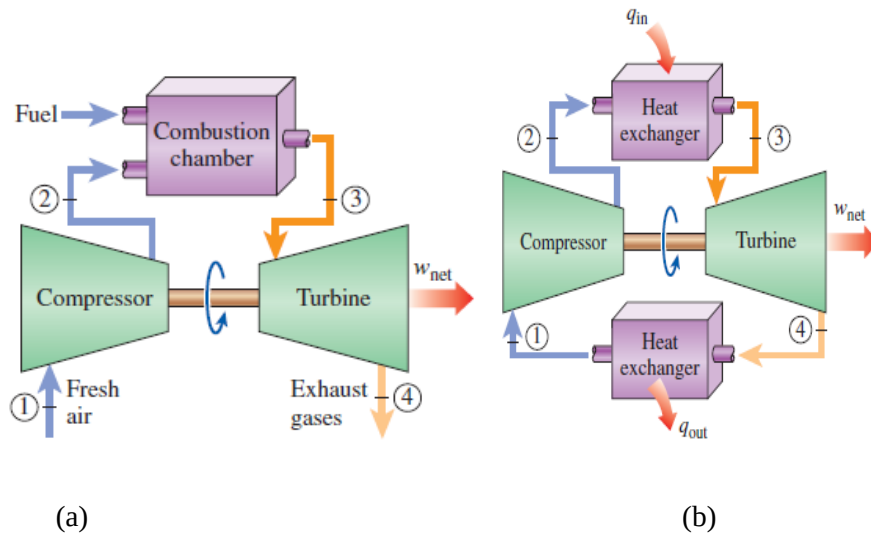


Figure 5.19 : Schéma de turbine à gaz à cycle ouvert (a) à cycle fermé (b)

1-2 Compression isentropique (dans un compresseur)

2-3 Apport de chaleur à pression constante

3-4 Détente isentropique (dans une turbine)

4-1 Rejet de chaleur à pression constante

Les diagrammes T-s et P-v du cycle de Brayton idéal sont montrés à la Figure. 5.20 (a) et (b).

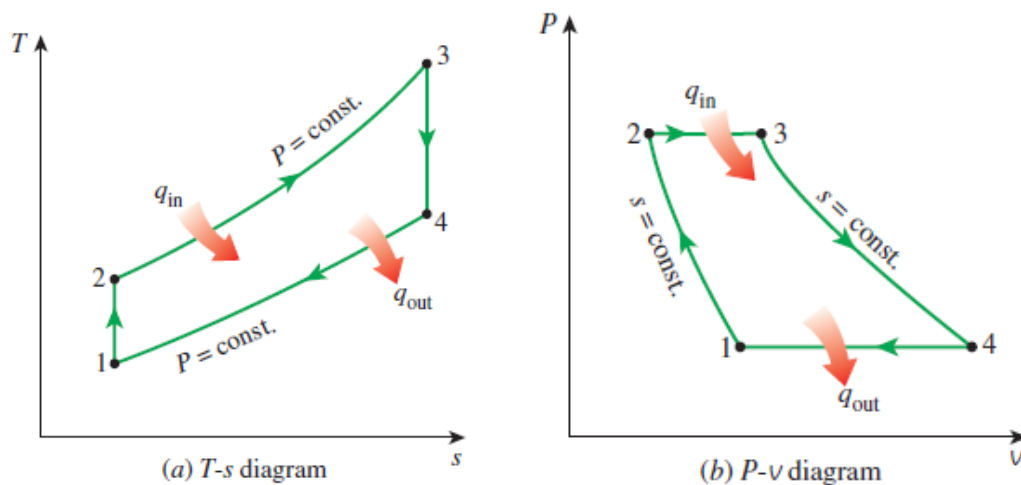


Figure 5.20 : Cycle de Brayton dans un diagramme (a) T-s et (b) P-v.

Notons que les quatre processus du cycle de Brayton sont exécutés en régime continu, par conséquent, ils doivent être analysés comme des processus à débit constant. Quand la

variation des énergies cinétiques et potentielles sont négligés, le bilan énergétique du cycle peut être exprimé, par unité de masse, comme :

$$(q_{ent} - q_{sor}) + (w_{ent} + w_{sor}) = h_{sor} + h_{ent} \quad 5.29$$

Ainsi la chaleur transférée au et du fluide de travail est :

$$q_{ent} = h_3 - h_2 = c_p(T_3 - T_2) \quad 5.30$$

Et

$$q_{sor} = h_4 - h_1 = c_p(T_4 - T_1) \quad 5.31$$

Le rendement thermique du cycle de Brayton idéal est :

$$\eta_{th rev} = \frac{w_{net}}{q_{ent}} = 1 - \frac{q_{sor}}{q_{ent}} = 1 - \frac{c_p(T_4 - T_1)}{c_p(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1(\frac{T_4}{T_1} - 1)}{T_2(\frac{T_3}{T_2} - 1)} \quad 5.32$$

Les transformations 1-2 et 3-4 sont isentropiques et comme $P_2=P_3$ et $P_1=P_4$ donc :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}} = \left(\frac{P_3}{P_4}\right)^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}} = \frac{T_3}{T_4} \quad 5.33$$

Substituant 5.33 dans 5.32 ;

$$\eta_{th rev} = 1 - \frac{1}{\tau^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}}} \quad 5.34$$

Avec :

$$\tau = \frac{P_2}{P_1} \quad 5.35$$

τ est le rapport de compression du compresseur axial de la turbine et γ est le coefficient adiabatique ou le rapport des chaleurs spécifiques. L'équation 5.35 montre que le rendement thermique du cycle de Brayton idéal dépend du rapport de compression de la turbine à gaz et du rapport des chaleurs spécifiques du fluide de travail. Le rendement thermique augmente avec ces deux paramètres, ce qui est également le cas pour les turbines à gaz réelles. La température la plus élevée dans le cycle se produit à la fin de la combustion (point 3 du

diagramme T-s, figure 5.20). Il est limité par la température maximale que les aubes des turbines peuvent résister. Cela limite également les rapports de compression dans le cycle. Par conséquent, il devrait y avoir un compromis entre le rapport de compression (donc le rendement thermique) et le travail net produit. Avec moins de production de travail par cycle, un débit massique plus important, donc un système surdimensionné est nécessaire pour maintenir la même puissance de sortie, ce qui peut ne pas être économique. Dans la plupart des conceptions courantes, le rapport de compression du gaz à turbines varie d'environ 11 à 16 [70].

5.7.2 CYCLE DE BRAYTON REEL

Le cycle réel de la turbine à gaz diffère du cycle idéal de Brayton. D'une part, une chute de pression pendant l'ajout et le rejet de chaleur est inévitable. Le travail réel à l'entrée du compresseur est plus grand, et le rendement réel de la turbine est moins élevé à cause des irréversibilités.

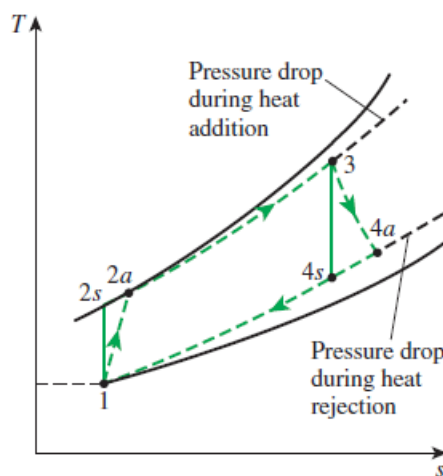


Figure 5.21 : Déviation du cycle de Brayton réel par rapport au cycle idéal dans un diagramme T-s.

Le rendement du compresseur est ;

$$\eta_c = \frac{w_s}{w_a} = \frac{h_{2s} - h_1}{h_{2a} - h_1} \quad 5.36$$

Le rendement de la turbine est

$$\eta_T = \frac{w_a}{w_s} = \frac{h_3 - h_{4a}}{h_3 - h_{4s}} \quad 5.37$$

Où les états 2a et 4a sont les états réels de sortie du compresseur et la turbine, respectivement, et 2s et 4s sont les états correspondants au cas isentropique ou idéal comme c'est illustré à la figure 5.21. La température réelle est plus élevée que la température théorique, que se soit à la sortie de la turbine ou du compresseur ($T_{2a} > T_{2s}$ et $T_{4a} > T_{4s}$), et la transformation de compression et de détente n'est plus isentropique 1-2s ou 3-4s mais plutôt irréversible 1-2a et 3-4a.

5.8 ETUDE DU CYCLE REEL DE LA STATION DE HASSI R'MEL

La centrale hybride solaire-gaz de HassiR'mel contient deux turbines à gaz de marque Siemens, type SGT-800. Les calculs sont effectués pour une seule turbine. Les paramètres de fonctionnement de cette turbine à gaz sont résumés dans le tableau 5.5

On considère que les gaz parcourant de cycle se comportent comme des gaz parfaits, l'équation d'état des gaz parfaits est :

$$PV = nRT \quad 5.38$$

$$PV = m r_a T \quad 5.39$$

Où P est la pression absolue du gaz qui représente la somme de la pression relative et la pression atmosphérique, V est le volume, n est le nombre de mole, m est la masse du gaz, R est la constante universelle des gaz parfaits r_a est la constante massique de l'air et T la température absolue du gaz.

On néglige la variation de la chaleur massique Cp et Cv en fonction de la température.

On suppose que le débit massique $\dot{m}$ est constant dans le cycle.

Tableau 5.5 : Paramètres de fonctionnement de la turbine à gaz Siemens SGT800 [69]

Pression ambiante après le filtre	0.928 bar
Température ambiante	35°C
Pouvoir calorifique du gaz naturel	45778kJ/kg
taux de compression	20.2
température à l'entrée du compresseur	15°C
température à la sortie de la chambre de combustion	1200°C
rendement isentropique du compresseur	0.88
rendement isentropique de la turbine	0.88
débit massique des gaz d'échappement	120.2kg/s
débit massique du gaz naturel dans la chambre de combustion	2.36kg/s
chaleur massique de l'air isobarique	1005J/kg.K
constante massique de l'air	287.15kJ/kg.K

5.8.1 ETUDE DE COMPRESSEUR

Coefficient adiabatique de l'air γ_a est :

$$\gamma_a = \frac{c_{p_a}}{c_{v_a}} = \frac{c_{p_a}}{c_{p_a} - r_a} \quad 5.40$$

Le travail isentropique du compresseur est :

$$W_{ist.C} = c_{p_a}(T_{2s} - T_1) = c_{p_a} \cdot T_1 \left(\frac{T_{2s}}{T_1} - 1 \right) \quad 5.41$$

En compression isentropique :

$$P \cdot V^\gamma = Cte \quad 5.42$$

A partir de l'équation 5.33 on peut tirer

$$\frac{T_{2s}}{T_1} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{(1-\gamma_a)/\gamma_a} = (\tau)^{(\gamma_a-1)/\gamma_a} \quad 5.43$$

A partir de l'équation 5.36 on peut tirer le rendement isentropique du compresseur :

$$\eta_{ist.C} = \frac{W_{ist.C}}{W_{réel.C}} = \frac{T_{2s}-T_1}{T_{2a}-T_1} \quad 5.44$$

$$W_{ist.C} = Cp_a \cdot T_1 ((\tau)^{(\gamma_a-1)/\gamma_a} - 1) \quad 5.45$$

$$W_{réel.C} = \frac{W_{ist.C}}{\eta_{ist.C}} \quad 5.46$$

On sait que :

$$W_{réel.C} = Cp_a \cdot (T_{2a} - T_1) \quad 5.47$$

La température à la sortie du compresseur T_{2a} est :

$$T_{2a} = \frac{W_{réel.C}}{Cp_a} + T_1 \quad 5.48$$

5.8.2 ETUDE DE LA CHAMBRE DE COMBUSTION

La combustion est isobare $P_2 = P_3$

$$Q_{CC} = Cp_m(T_3 - T_2) \quad 5.49$$

Avec Cp_m la chaleur spécifique moyenne des fumées

5.8.3 ETUDE DE LA TURBINE

Le coefficient adiabatique moyen des fumées est exprimé comme suite :

$$\gamma_m = \frac{Cp_m}{Cp_m - r_{fumée}} \quad 5.50$$

Le travail isentropique récupéré au niveau de la turbine

$$W_{ist.T} = Cp_m(T_3 - T_{4s}) = Cp_m T_3 \left(1 - \frac{T_{4s}}{T_3}\right) \quad 5.51$$

Détente isentropique

$$\frac{T_{4s}}{T_3} = \left(\frac{P_3}{P_4}\right)^{(1-\gamma_m)/\gamma_m} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(1-\gamma_m)/\gamma_m} \quad 5.52$$

$$T_{4s} = T_3 \left(\frac{1}{\tau} \right)^{(\gamma_m - 1)/\gamma_m} \quad 5.53$$

$$W_{ist.T} = C p_m T_3 \left(1 - \left(\frac{1}{\tau} \right)^{(\gamma_m - 1)/\gamma_m} \right) \quad 5.54$$

$$\eta_{ist.T} = \frac{T_3 - T_{4a}}{T_3 - T_{4s}} \quad 5.55$$

Le travail réel fourni à la turbine est :

$$W_{réel.T} = \eta_{ist.T} W_{ist.T} \quad 5.56$$

La température à la sortie de la turbine

$$T_{4a} = T_3 - \frac{W_{réel.T}}{C p_m} \quad 5.57$$

5.8.4 CALCUL DES PUISSANCES

La puissance du compresseur

$$\dot{W}_c = m_a \cdot C p_a \cdot (T_2 - T_1) = m_a (h_2 - h_1) \quad 5.59$$

La chaleur en termes de puissance à partir de la chambre de combustion

$$\dot{Q}_{cc} = \dot{m}_{fumée} \cdot C p_m (T_3 - T_2) = \dot{m}_{fumée} (h_3 - h_2) \quad 5.60$$

La puissance de la turbine

$$\dot{W}_T = \dot{m}_{fumée} \cdot C p_m (T_3 - T_4) = \dot{m}_{fumée} (h_3 - h_4) \quad 5.61$$

La puissance utile de la turbine à gaz

$$\dot{W}_{Util} = \dot{W}_{T réel} - \dot{W}_c \quad 5.62$$

Le rendement thermique de la turbine à gaz est :

$$\eta_{TG} = \frac{\dot{W}_{Util}}{\dot{Q}_{cc}} = \frac{(1+f) \cdot C p_m (T_3 - T_4) - C p_a \cdot (T_2 - T_1)}{(1+f) C p_m (T_3 - T_2)} \quad 5.63$$

Rendement thermique de la turbine à gaz en fonction de la température ambiante

$$\eta_{TG} = \frac{\dot{W}_{Util}}{\dot{Q}_{cc}} = \frac{(1+f) \cdot C p_m T_1 \left(\frac{T_3}{T_1} - \frac{1}{(\tau)^{(\gamma_m - 1)/\gamma_m}} \right) * \eta_{ist.T} - C p_{air} \cdot T_1 \left(\frac{\gamma_a - 1}{\eta_{isc}} \right)}{(1+f) \cdot C p_m (T_3 - T_1) \left(\frac{\gamma_a - 1}{\tau^{\gamma_a}} \right)} \quad 5.64$$

5.8.5 CALCULE DES DEBITS MASSIQUES

Le bilan de masse dans la chambre de combustion est comme suite :

$$\dot{m}_{fumée} = \dot{m}_{air} + \dot{m}_{GN} \quad 5.65$$

$\dot{m}_{fumée}$: débit massique des fumées

$\dot{m}_{air}$: débit massique de l'air

$\dot{m}_{GN}$: débit massique du combustible gaz naturel

$$\dot{m}_{air} \cdot h_2 + \dot{m}_{GN} \cdot PCI = \dot{m}_{fumée} \cdot h_3 \quad 5.66$$

En divisant 5.66 par $\dot{m}_{air}$ on obtient

$$h_2 + f \cdot PCI = (1 + f) \cdot h_3 \quad 5.67$$

$$f = \frac{\dot{m}_{air}}{\dot{m}_{GN}} \quad 5.68$$

f représente le rapport des débits du combustible dans ce cas le gaz naturel et le débit de l'air.

A partir de 5.67 on peut conclure que :

$$f = \frac{Cp_m(T_3 - T_2)}{PCI - Cp_m T_3} = \frac{h_3 - h_2}{PCI - h_3} \quad 5.69$$

5.8.7 RENDEMENT DE LA TURBINE A GAZ AVEC POSTE COMBUSTION

On utilise ce poste à l'entrée du générateur de vapeur car les gaz d'échappement de la turbine à gaz ne sont pas suffisants pour chauffer la vapeur à la température désirée.

$$Q_{pc} = Cp_m(T_5 - T_4) \quad 5.70$$

T_5 est la température de sortie du poste de combustion voir figure 5.23

Le débit de gaz à la sortie du poste combustion

$$\dot{m}_{fumée.pc} = \dot{m}_{fumée} + \dot{m}_{GN1} \quad 5.71$$

Chaleur totale apportée au gaz

$$Q_{total} = Q_{cc} + Q_{pc} \quad 5.72$$

Rendement de la turbine à gaz avec poste combustion

$$\eta_{TG} = \frac{W_{util}}{Q_{total}} \quad 5.73$$

Rendement thermique développé de turbine à gaz avec poste de combustion

$$\eta_{TG} = \frac{W_{Util}}{Q_{total}} = \frac{(1+f).Cp_m T_1 \left(\frac{T_3}{T_1} - \frac{\frac{T_3}{T_1}}{(\tau)^{(\gamma-1)/\gamma}} \right) * \eta_{ist.T} - Cp_a \cdot T_1 \left(\frac{(\tau)^{(\gamma_a-1)/\gamma_a}}{\eta_{isc}} \right)}{(1+f).Cp_m \left(T_3 - T_1 \times (\tau)^{\frac{\gamma_a-1}{\gamma_a}} \right) + \dot{m}_{GN1} Cp_m (T_5 - T_4)}. \quad 5.74$$

5.9 CYCLE COMBINE SOLAIRE-GAZ-VAPEUR

La poursuite de la quête d'une plus grande efficacité thermique a entraîné des modifications innovantes aux centrales électriques classiques. Une modification plus populaire implique un cycle d'alimentation en gaz raccordé à un cycle de puissance de vapeur, qui s'appelle le cycle combiné gaz-vapeur, ou tout simplement cycle combiné. Le cycle combiné le plus intéressant est le cycle de la turbine à gaz fonctionnant suivant le cycle de Brayton couplé à une turbine à vapeur travaillant avec le cycle de Rankine, dont le rendement thermique est plus élevé que si l'un ou l'autre des cycles travaille individuellement. Les cycles de turbine à gaz fonctionnent généralement à des températures nettement plus élevées que celles des cycles de vapeur.

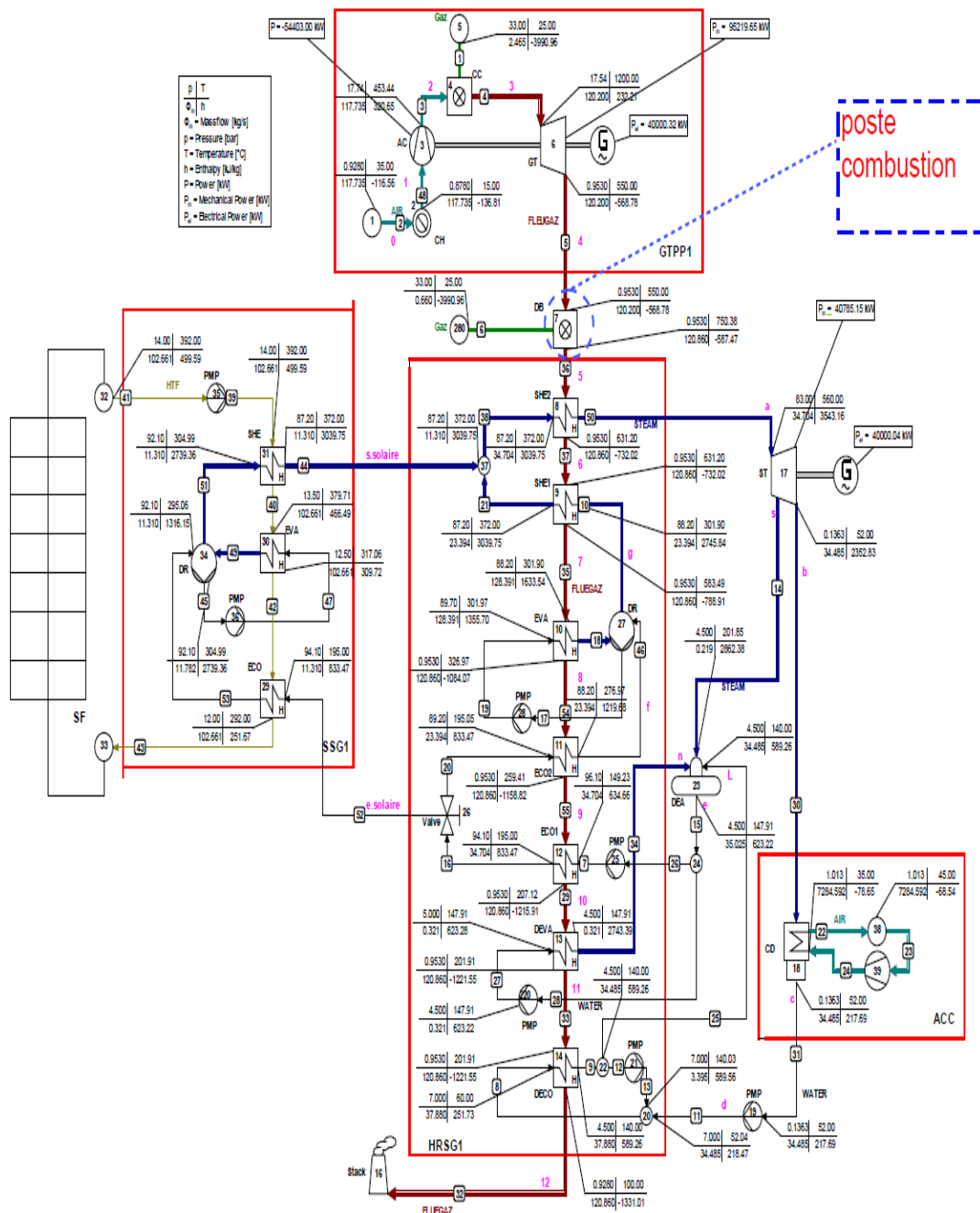


Figure 5.23 : Diagramme global de fonctionnement de la centrale hybride de hassi r'mel.

La température maximale du fluide à l'entrée de la turbine est environ 620°C pour les centrales à vapeur modernes, mais plus de 1425°C pour les centrales électriques à turbine à gaz. Elle est plus de 1500°C à la sortie des chambres de combustion des turboréacteurs.

L'utilisation des températures plus élevées dans les turbines à gaz est rendue possible grâce aux développements du refroidissement des aubes de la turbine et de revêtir ces dernières avec des matériaux réfractaires, résistant aux hautes températures, comme la céramique [74-75].

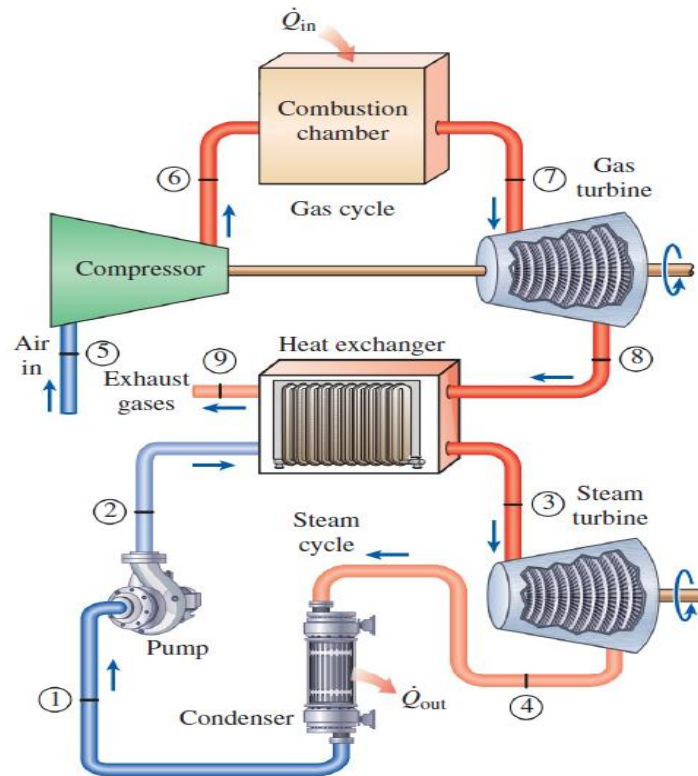


Figure 5.23 : Centrale thermique équipée d'un cycle combiné de Brayton-Rankine

En raison de la température moyenne plus élevée à laquelle la chaleur est fournie, les cycles de la turbine à gaz ont un plus grand potentiel d'efficacité thermique. Les gaz sortent de la turbine à gaz à des températures très élevées, généralement supérieure à 500°C, cela représente des gains potentiels si cette énergie perdue est récupérée. Le résultat est un cycle combiné gaz-vapeur, tel qu'illustré sur la figure 5.23. Dans ce cycle, l'énergie récupérée des gaz d'échappement sera transférée à la vapeur d'eau dans un échangeur de chaleur qui sert de chaudière. En général, plus d'une turbine à gaz est nécessaire pour fournir une chaleur suffisante à la vapeur, cas de la station hybride solaire-gaz de Hassi R'mel.

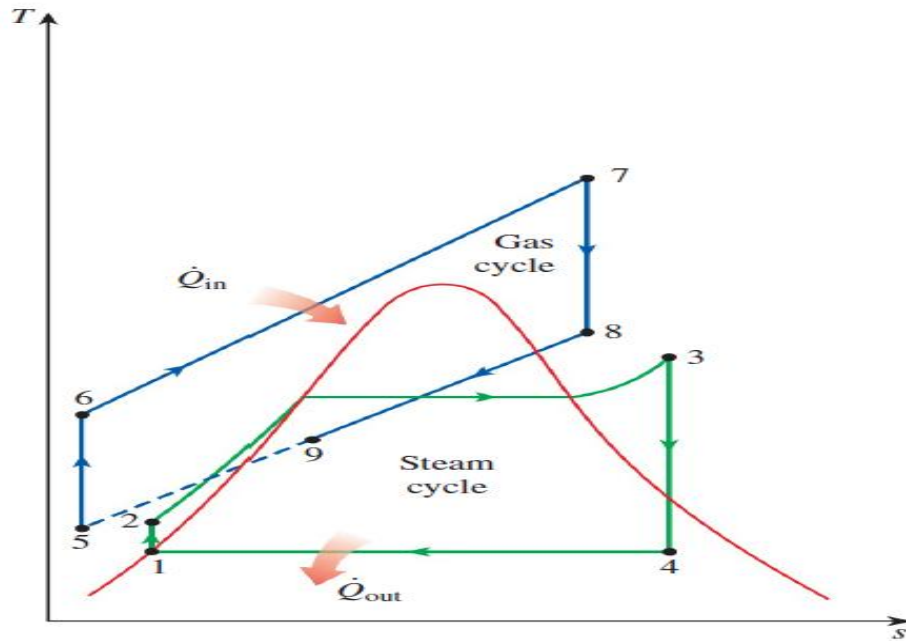


Figure 5.24 : Diagramme T-s du cycle combiné de Brayton-Rankine

L'évolution technologique des turbines à gaz a permis de combiner le cycle de Brayton-et celui de Rankine d'une manière harmonique donnant naissance à un nouveau cycle qui est économiquement très attrayant. Le cycle combiné augmente le rendement thermique global de la centrale sans augmenter considérablement le coût initial. Par conséquent, plusieurs centrales électriques récentes fonctionnent suivant la technique des cycles combinés, et beaucoup de centrales thermiques à la vapeur ou des centrales thermiques à turbine à gaz sont converties en centrales thermique à cycle combiné. Le rendement thermique global des centrales actuelles à base de cycle combiné dépasse facilement 64%, alors que les centrales thermiques conventionnelles ont une efficacité de 40 à 43% [72].

5.9.1 DISCUSSION DES RESULTATS

Comparant le rendement de l'installation de turbine à gaz global avec poste combustion et sans poste combustion en faisant varier les paramètres tel que la température ambiante, le

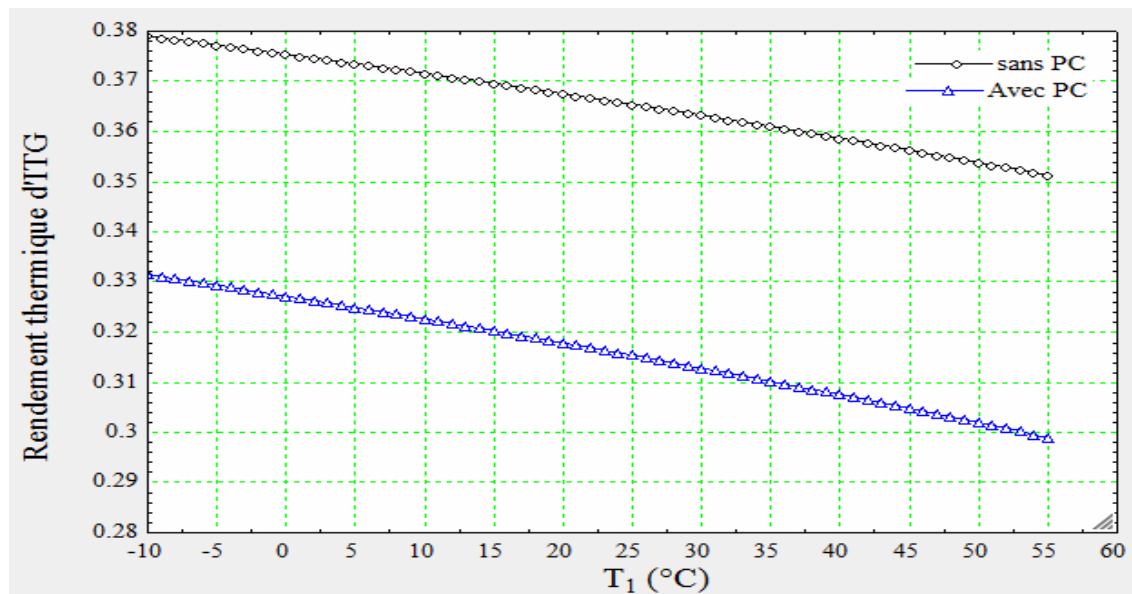


Figure 5.25 : Effet de la variation de température d'admission du compresseur sur le rendement de l'installation de turbine à gaz avec et sans poste combustion.

rapport de compression, le rapport des débits et le rendement de la turbine à gaz.

On constate à partir de la figure 5.25 que le rendement de l'installation de turbine à gaz ITG augmente dans le cas où la température ambiante admise dans le compresseur axial de la turbine à gaz est moins élevée en d'autres termes en période hivernale. Durant cette période le rendement pourra atteindre 36-37% sans le poste combustion mais avec poste combustion il est de l'ordre de 32-33%, et comme la région de HassiR'Mel vu sa situation géographique, qui se caractérise par un climat continental et désertique c'est-à-dire une forte chaleur dans la plupart des mois de l'année donc le rendement est toujours aux alentours de 30%.

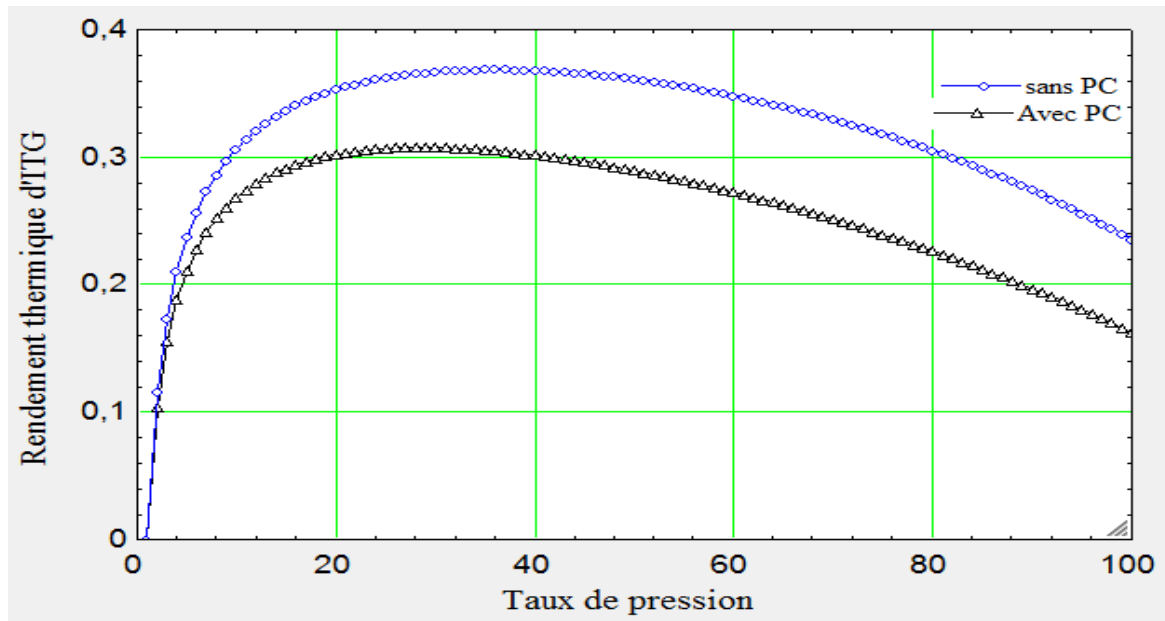


Figure 5.26 : Effet de la variation du taux de compression sur le rendement de l'installation de turbine à gaz avec et sans poste de combustion.

L'évolution du rendement de l'installation de turbine à gaz ITG en fonction du taux de compression atteint sa valeur maximale et commence alors à diminuer progressivement avec une augmentation de ce dernier. L'équation 5.75 est utilisée pour calculer le taux qui correspond au rendement maximum.

$$\frac{d\eta_{th}}{d\tau} = 0 \quad 5.75$$

Le taux de compression où le rendement atteint son maximum c'est-à-dire le point d'inflexion de la courbe sans poste de combustion est 40 pour un rendement de 43%. Dans la réalité le taux de compression optimal ne dépasse pas 20 à cause des considérations techniques, technologiques et financières...etc.

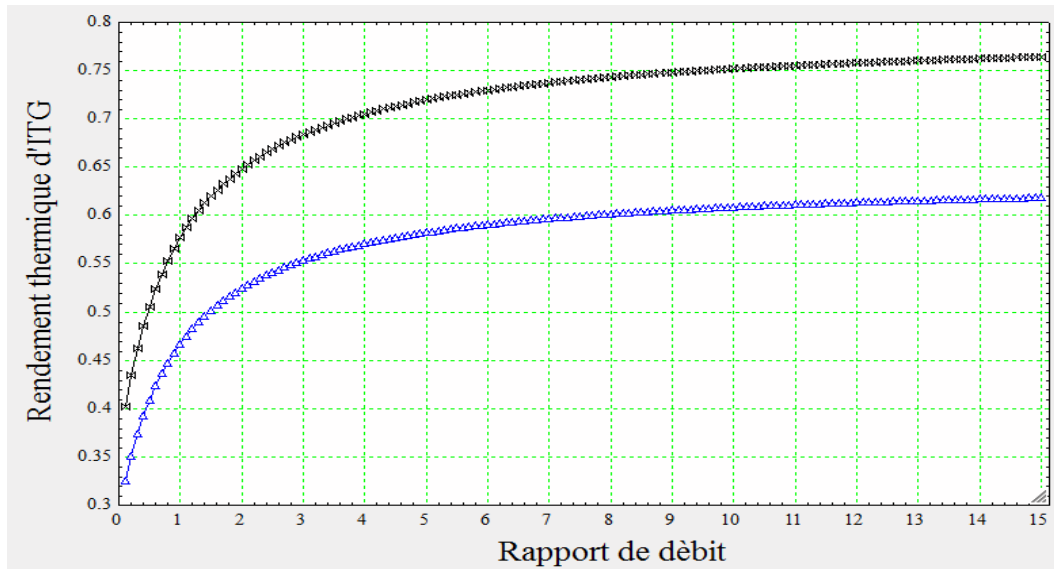


Figure 5.27 : Effet de la variation du rapport des débits f sur le rendement de l'installation de turbine à gaz avec et sans poste combustion.

On constate à partir de la figure 5.27 que le rapport optimal entre le carburant et le comburant ou rapport entre l'air et le méthane pour l'installation de la turbine à gaz est 5. Dans ce cas le rendement de la turbine à gaz sans poste combustion courbe en noire pourra atteindre 73%, alors que le rendement dans le cas où le poste combustion, courbe en bleu, existe, le rendement chute jusqu'à 57%

5.9.2 RENDEMENT DU CYCLE COMBINÉ VAPEUR-GAZ

L'expression du rendement du cycle combiné global solaire- gaz-vapeur est comme suite :

$$\eta_{CCVG} = \frac{\dot{W}_{TG} + \dot{W}_{TV}}{\dot{Q}_{TG} + \dot{Q}_g} \quad 5.76$$

Où :

$\dot{W}_{TG}$: Travail en termes de puissance de la turbine à gaz,

$\dot{W}_{TV}$: Travail en termes de puissance de la turbine à vapeur,

$\dot{Q}_{TG}$: Chaleur en termes de puissance tirée des gaz d'échappement des deux turbines en plus de la chaleur du poste combustion voir figure 5.23,

$\dot{Q}_g$: L'énergie globale en termes de puissance du rayonnement solaire incident directement sur la surface réfléchissante du collecteur équation 5.1

$$\eta_{TG} = \frac{\dot{W}_{TG}}{\dot{Q}_{TG}} \quad 5.77$$

$$\eta_{TV} = \frac{\dot{W}_{TV}}{\dot{Q}_{TG\,exg} + \dot{Q}_g} \quad 5.78$$

Où $\dot{Q}_{TG\,exg}$ représente la chaleur échangée entre la fumée des gaz d'échappement de la turbine à gaz et le générateur de vapeur.

Le rendement thermique de la turbine à gaz dans le cas du cycle combiné pourra être exprime comme suite :

$$\eta_{TG} = 1 - \frac{\dot{Q}_{TG\,exg}}{\dot{Q}_{TG}} \quad 5.79$$

Où

$$\dot{Q}_{TG\,exg} = \dot{Q}_{TG}(1 - \eta_{TG}) \quad 5.80$$

Remplaçant 5.80 dans 5.78

$$\eta_{TV} = \frac{\dot{W}_{TV}}{\dot{Q}_{TG}(1 - \eta_{TG}) + \dot{Q}_g} \quad 5.81$$

Combinant les équations entre 5.77 à 5.81 et remplaçant le résultat dans l'équation 5.76 on aura :

$$\eta_{CCVG} = \eta_{TV} + \eta_{TG} \frac{1}{1 + \frac{\dot{Q}_g}{\dot{Q}_{TG}}} \quad 5.82$$

Avec le rendement de la turbine à vapeur qui va être tiré de l'équation suivante :

$$\eta_{eff\,tur} = \frac{W_{m\,Tur}}{h_4 - h_1} = \frac{W_{réel\,tur}}{h_4 - h_1} \cdot \frac{W_{m\,Tur}}{W_{réel\,tur}} = \eta_{abs,cycle} \cdot \eta_{mec} = \eta_{thermique} \cdot \eta_{is,cycle} \cdot \eta_{mec} \quad 5.23$$

Et le rendement de la turbine à gaz va être tiré de l'équation suivante :

$$\eta_{TG} = \frac{\dot{W}_{Util}}{\dot{Q}_{total}} = \frac{(1+f) \cdot C_p m T_1 \left(\frac{T_3}{T_1} - \frac{\frac{T_3}{T_1}}{(\tau)^{(\gamma-1)/\gamma}} \right) * \eta_{ist.T} - C_p a \cdot T_1 \left(\frac{(\tau)^{(\gamma_a-1)/\gamma_a}}{\eta_{isc}} \right)}{(1+f) \cdot C_p m \left(T_3 - T_1 \times (\tau)^{\frac{\gamma_a-1}{\gamma_a}} \right) + \dot{m}_{GN1} C_p m (T_5 - T_4)} \quad 5.74$$

On tire le rendement thermique $\eta_{thermique}$ à partir de l'équation 5.15 et le rendement isentropique du cycle $\eta_{is,cycle}$ à partir de l'équation 5.20 et le rendement mécanique de la turbine à vapeur à partir de l'équation 5.22

Donc le rendement du cycle combiné vapeur-gaz sera :

$$\eta_{CCVG} = 1 - \frac{h_5 - h_6}{h_4 - h_1} \cdot \frac{(h_4 - h_{5,rev})\eta_{is,T} - \frac{(h_{1,rev} - h_6)}{\eta_{is,P}}}{(h_4 - h_{5,rev}) - (h_{1,rev} - h_6)} \cdot \frac{(h_4 - h_5) - (h_1 - h_6)}{(h_4 - h_{5,rev}) - (h_{1,rev} - h_6)} + \frac{(1+f).Cp_m T_1 \left(\frac{T_3}{T_1} - \frac{\frac{T_3}{T_1}}{\frac{\gamma_a - 1}{\gamma_a}} \right) * \eta_{ist.T} - Cp_a . T_1 \left(\frac{\frac{\gamma_a - 1}{\gamma_a}}{\eta_{isc}} \right)}{(1+f).Cp_m \left(T_3 - T_1 \times (\tau)^{\frac{\gamma_a - 1}{\gamma_a}} \right) + \dot{m}_{GN1} Cp_m (T_5 - T_4)} \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{\dot{Q}_g}{\dot{Q}_{TG}}} \right) \quad 5.83$$

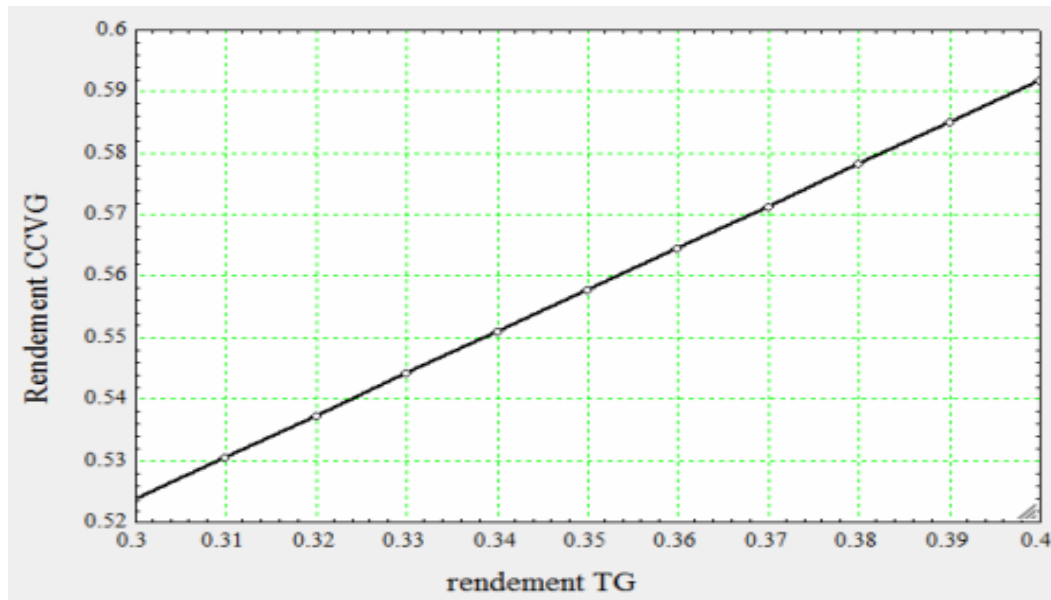


Figure 5.28 : Effet de la variation du rendement de l'installation de turbine à gaz ITG sur le rendement global du cycle combiné vapeur-gaz CCVG

A partir de l'équation 5.83, on constate qu'il existe plusieurs paramètres qui peuvent influencer le rendement global de la station hybride solaire-gaz de Hassi R'mel. Dans ce cas nous avons choisies de voir l'effet de la variation du rendement de l'installation de turbine à gaz sur le rendement global du cycle combiné vapeur-gaz, car la turbine à gaz est la source principale produisant l'énergie thermique pour le fonctionnement de la turbine à vapeur. Elle produit aux environ de 75% de l'énergie thermique nécessaire à la station de Hassi R'mel, le reste de l'énergie thermique c'est-à-dire les 25% sont fournies par le champ solaire et le poste combustion. On constate à partir du graphe de la figure 5.29 que le rendement de cycle combiné de la station solaire dépend étroitement du rendement de l'installation de la turbine à gaz. Il est directement proportionnel et c'est la raison pour la quelle la courbe est linéaire. On remarque que le rendement du cycle combiné pourra atteindre facilement 60% si les conditions opératoires du cycle de Brayton sont favorables. Les conditions opératoires de la turbine à gaz sont résumées dans les figures 5.26, 5.27 et 5.28. Si le taux de compression au niveau du compresseur axial est optimal et si les conditions climatiques sont favorables et si la combustion est optimale, le rendement de l'installation de la turbine à gaz pourra dépasser 40%. Dans le cas réel le rendement de la station hybride solaire –gaz de Hassi R'mel est évalué à 58% avec le poste combustion et 63% sans le poste combustion.

CHAPITRE 6

ANALYSE THERMODYNAMIQUE DES CYCLES THERMOCHIMIQUES

6.1 INTRODUCTION

L'hydrogène peut être produit en utilisant des combustibles fossiles, de l'eau, de la biomasse, des déchets anthropiques et des sulfures d'hydrogène. L'eau est l'une des ressources les plus prometteuses pour la production d'hydrogène à cause de son abondance et son accessibilité d'une manière équitable sur le globe terrestre ainsi que son prix de revient qui est presque symbolique par rapport au coût d'exploitation des autres sources d'énergies. L'eau peut être décomposée en hydrogène et oxygène par plusieurs technologies. L'électrolyse à haute et basse température, les cycles de séparation thermochimiques purs et hybrides, les systèmes photochimiques et radiochimiques sont des technologies prometteuses pour la production d'hydrogène à partir de l'eau. L'électrolyse est l'une des façons les plus simples de produire de l'hydrogène à partir de l'eau. Cette technique est basée sur la conversion de l'énergie électrique en énergie chimique sous forme d'hydrogène et d'oxygène en tant que sous-produit avec deux réactions dans chaque électrode; anode et cathode. Il existe un séparateur entre les électrodes d'anode et de cathode qui garantisse que les produits restent isolés. Les électrolyseurs à basse température consomment que de l'électricité pour la production simultanée d'hydrogène et oxygène tels que les électrolyseurs alcalins et les électrolyseurs à membrane à échange de protons (PEM). Les électrolyseurs à haute température utilisent en plus de l'énergie électrique, l'énergie thermique.

6.2 CYCLES THERMOCHIMIQUES

La représentation simplifiée d'un cycle thermochimique et électro-thermochimique de dissociation de l'eau est représenté sur la figure 6.1 et 6.2. En général, le cycle nécessite de la chaleur et de l'eau et génère deux gaz de l'hydrogène et oxygène. Le processus le plus simple du genre se compose d'un réacteur direct de thermolyse de l'eau couplé à un système de séparation pour l'extraction de l'hydrogène et de l'oxygène. Essentiellement, la thermolyse de l'eau est le processus de base pour une séparation thermochimique d'eau à une seule étape avec une chaleur à haute température. La thermolyse de l'eau est techniquement possible à

des températures supérieures à 3 500 K, malgré cette température, les produits sont difficiles à obtenir [76].

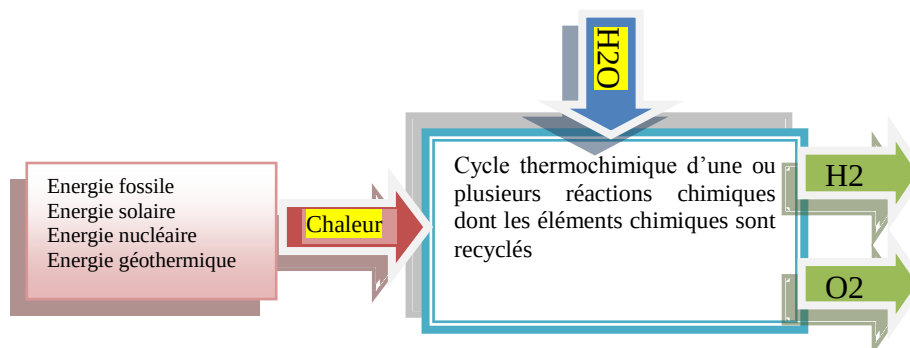


Figure 6.1 : Schéma simplifié du cycle thermochimique de production d'hydrogène

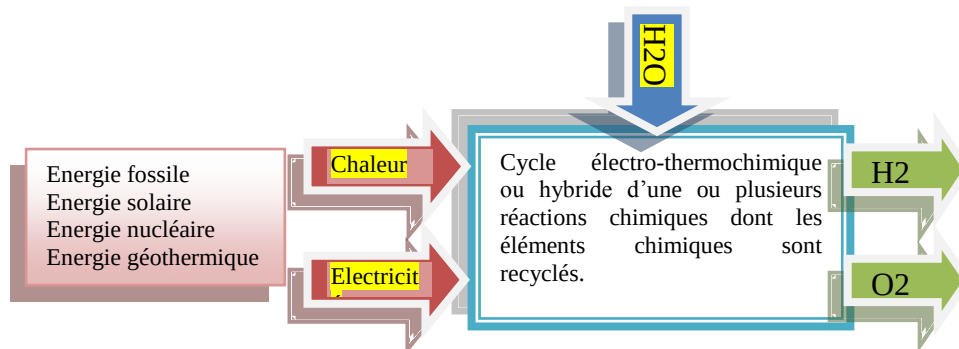


Figure 6.2 : Schéma simplifié du cycle électro-thermochimique de production d'hydrogène

Plusieurs processus multi-étapes impliquant des produits chimiques recyclés ont été développés en deux étapes, en trois étapes, en quatre étapes, en cinq étapes et même en six étapes. L'étape représente une réaction chimique ou parfois un processus physique important tels que l'électrolyse, l'hydrolyse, le séchage, l'extraction, la cristallisation...etc. La figure 6.2 illustre la représentation des cycles électro-thermochimiques ou hybrides, montrant qu'en plus de la chaleur, ils ont également besoin d'électricité. D'une manière générale les cycles hybrides fonctionnent avec des températures moyennes et intermédiaires, tandis que les cycles thermochimiques sont conçus pour la plus haute gamme de sources de températures. La figure 6.3 montre la gamme de températures requises corrélée au nombre d'étapes des réactions chimiques [77]. Comme mentionné, la thermolyse directe nécessite les températures les plus élevées. Le niveau de température diminue avec le nombre d'étapes chimiques impliquées dans le cycle. Il existe à la fois des procédés pure-thermochimiques et hybrides

avec plusieurs étapes. Cependant, tous les cycles avec des températures inférieures à 1000 K sont en général hybrides. Le développement des cycles thermochimiques implique l'identification de certains composés chimiques intermédiaires et des réactions chimiques ou électrochimiques qui facilitent les processus de séparation de l'eau et des produits réagissant durant le cycle.

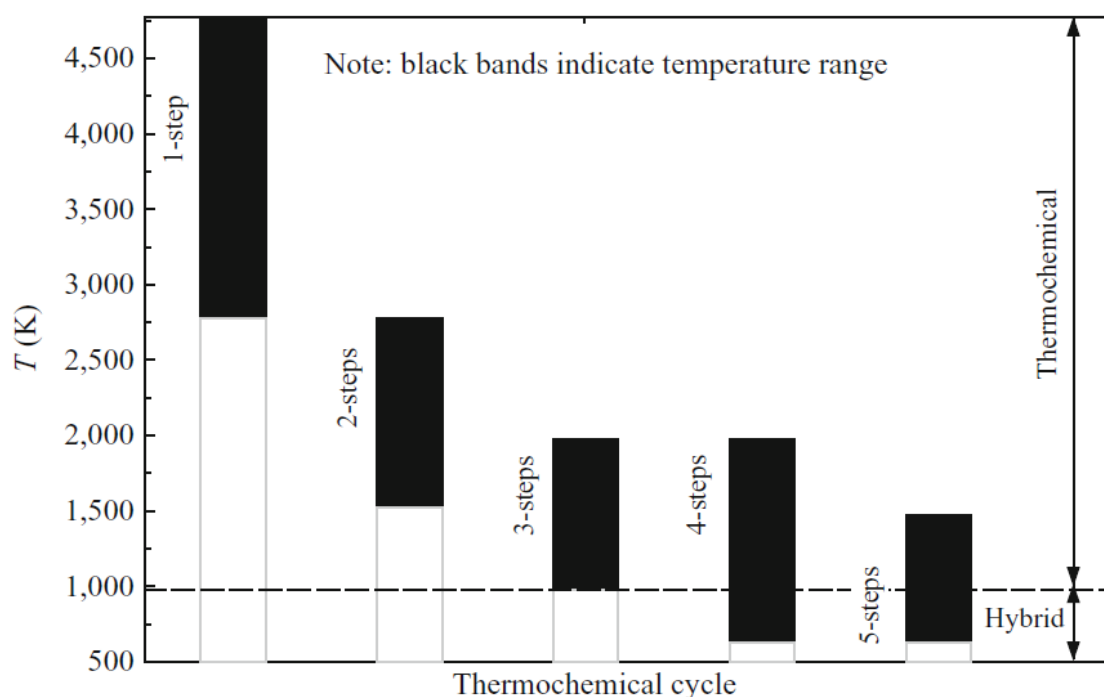


Figure 6.3 : Plage de température des cycles thermochimiques et hybrides suivant le nombre d'étapes

La décomposition thermochimique de l'eau par des réactions chimiques cycliques est considérée comme étant une des méthodes les plus prometteuses pour produire d'hydrogène à partir de l'énergie thermique en raison de son utilisation efficace de l'énergie thermique. Le cycle thermochimique comprend une série de réactions chimiques endothermiques et exothermiques en boucle. La source primaire de l'énergie thermique pour la production d'hydrogène par la thermochimie peut être l'énergie fossile, l'énergie renouvelable ou l'énergie nucléaire. Bien que plusieurs centaines de cycles thermochimiques aient été identifiés, une recherche démontrant que la faisabilité technique et financière n'a été signalée que pour quelques cycles. Une sélection des cycles les plus prometteurs a été réalisée en fonction de certains facteurs qui influent la faisabilité technique et commerciale de la production d'hydrogène. Les trois cycles qui vont être cités dans les paragraphes suivants sont ; le cycle à base de Soufre- Iode, le cycle UT-3 et le cycle à base de Cuivre-Chlore. Ces

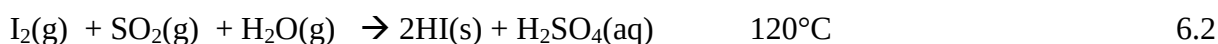
trois cycles présentent plusieurs avantages, en raison de leur simplicité, leur faisabilité technique et financière, leur température de fonctionnement relativement basse et leur rendement relativement élevé.

Tableau 6.1 : Principaux pays et institutions développant les cycles thermochimiques

Pays	Institution	Éléments	T°C max	η %
Canada	University of Toronto	Cu-Cl	550	42
France	Gas de France	K	825	31
Germany	Rheinisch-Westfaelische Technische Hochschule Aachen	Fe, S	950	56
Italie	Joint Research Centre Ispra	Mark series I-S	900	45
Japan	Japan Atomic Energy Research Institute	I, Ni, S	850	26
	Mitsubishi Heavy Industry	Cl, Cu, Fe	750	27
	University of Osaka Osaka-75	Ba, C, I, N	800	48
	University of Tokyo UT-3	Br, Ca, Fe	750	50
USA	Argonne National Laboratory	Ag, Br, Na	1000	25
		Cu, Cl	550	42
	General Atomic Company GA (Mark 16)	I, S	850	47
	General Electric Agnes process	Cl, Fe, Mg	850	25
	General Electric Catherine process	I, K, Li, Ni	700	22
	Institute of Gas Technology (IGT) A-2	Cl, Fe	1000	51
	Lawrence Livermore Laboratory, University of California (LLLC)	Mg, Se	873	34
	Los Alamos Scientific Laboratory (LASL)	Li, Mn	1000	56
	University of Nevada Los Alamos 159		750	58
	University of Kentucky (UoK) UoK-8	Ba, Fe, S	1073	49
	Allison Laboratory of General Motors	Cl, Ta	973	30

6.2.1 CYCLE A BASE DE SOUFRE-IODE

Le cycle à base de soufre-iode est proposé par la General Atomic Compagny des Etats Unies d'Amérique, il est formé de trois étapes sous forme de réactions chimiques :



La première étape du cycle implique la décomposition de l'acide sulfurique à une température de 850°C. Cette étape génère également de l'oxygène gazeux. La deuxième étape serve pour le recyclage de l'acide sulfurique et de l'iodure d'hydrogène, également appelé réaction de

Bunsen. Cette réaction est exothermique à environ 120 °C. La dernière étape est la génération d'hydrogène par décomposition de l'iodure d'hydrogène. Cette étape de réaction se produit à environ 400°C. Ce cycle a une efficacité thermique d'environ 47% et potentiellement arrive jusqu'à un rendement de 60% avec cogénération d'hydrogène et d'électricité [78].

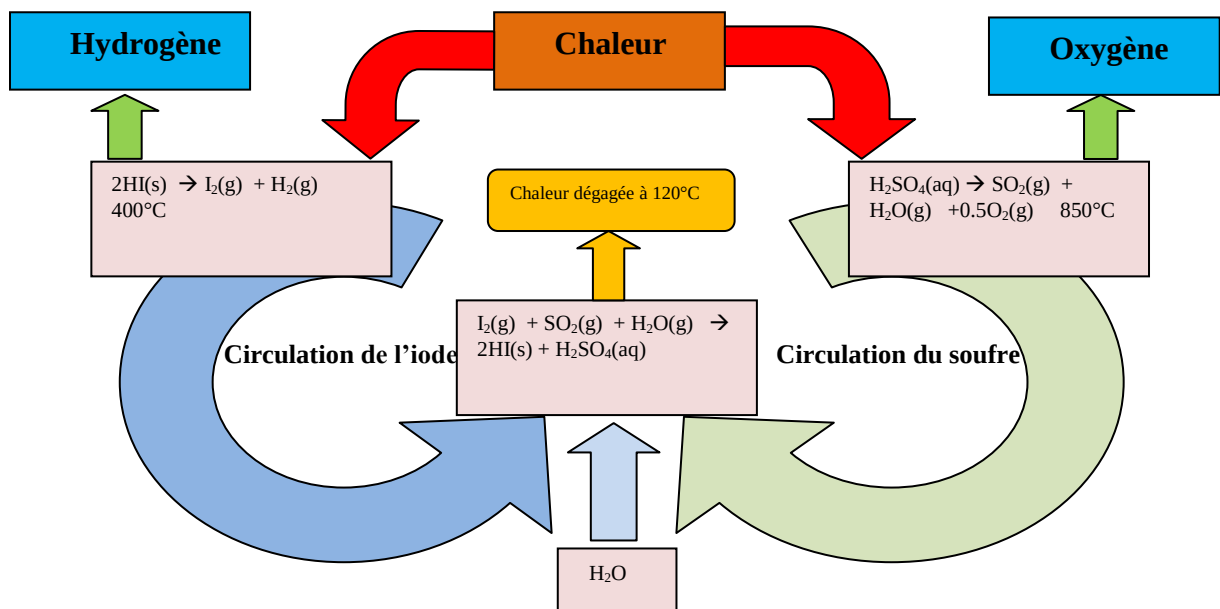


Figure 6.4 : Schématisation du cycle thermochimique Soufre-Iode

6.2.2 CYCLE UT-3

UT-3 est un cycle thermochimique de la production d'hydrogène développé initialement à l'Université de Tokyo -3. Ce cycle est basé essentiellement sur les éléments chimiques qui sont le brome, le calcium et le fer. Le cycle est formé de quatre étapes qui comportent que des composants solides et gazeux, la température maximale est d'environ 750 °C. Les étapes du cycle UT-3 sont indiquées ci-dessous.



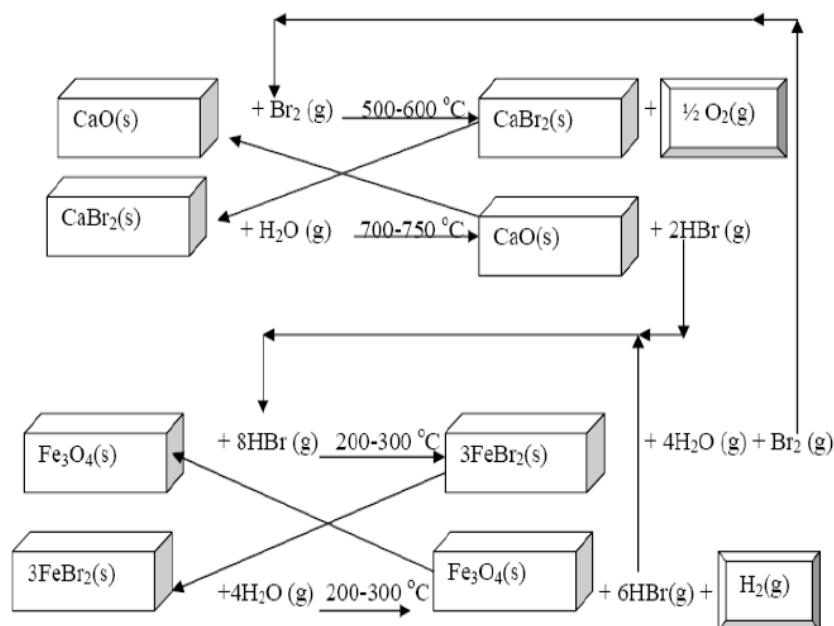


Figure 6.5 : Schématisation du cycle thermochimique UT-3.

Le rendement thermique prédit du cycle UT-3 adiabatique varie entre 35% et 50%, selon l'efficacité des séparateurs à membrane, et si l'électricité est co-générée avec de l'hydrogène ou non. Une augmentation de l'efficacité globale du cycle de 10% est projetée dans le cas d'une cogénération. Le cycle UT-3 présente un avantage de changer la direction de l'écoulement des composants gazeux, les composants solides restant fixés, effectuant à la fois des réactions endothermiques et exothermiques de manière intermittente dans un réacteur. Cela peut éliminer les inconvénients de la manipulation des solides à mesure que les solides restent dans le réacteur à lit fixe [79].

6.2.3 CYCLE A BASE DE CUIVRE-CHLORE

Le cycle thermochimique à base de cuivre-chlore, avec ses plusieurs variantes - est sous recherche et développement dans plusieurs institutions à travers le monde. Le département de l'énergie aux Etats Unies d'Amérique DOE prévoit l'utilisation de ce cycle en conjonction avec l'énergie solaire concentrée pour générer de l'hydrogène. Au Canada, Énergie Atomique du Canada limitée (EACL) s'intéresse à ce développement du cycle pour leurs centrales nucléaires qui génèrent de la chaleur de 800 à 900 K. Au Japan et en France, beaucoup de recherches sont menées sur ce cycle pour le coupler aux centrales nucléaires existantes.

Une étude comparative de quatre cycles hybrides par Argonne National Laboratory aux Etats Unies d'Amérique a conclu que le cycle électro-thermochimique à base de cuivre-chlore est retenu car c'est un candidat potentiel pour un développement ultérieur pour les raisons suivantes :

- L'efficacité du cycle est relativement élevée,
- Les réactions chimiques sont maitrisables et matures,
- Les éléments chimiques impliqués sont accessibles et à cout modéré et ne présentent aucun danger potentiel au cours de la manipulation,
- La température de fonctionnement est la plus réduite par rapport aux autres cycles.

Les principaux défis identifiés pour les produits électrochimiques est la génération du cuivre et aux développements liés à la membrane de l'électrolyseur, la recherche de matériaux d'électrode appropriés et la détermination des conditions de fonctionnement pour générer une solution de chlorure cuivrique bien concentrée.

Actuellement quatre différentes configurations du cycle électro-thermochimique à base de cuivre-chlore sont en recherches et développements à savoir.

6.2.3.1 CONFIGURATION DU CYCLE Cu-Cl A TROIS REACTIONS

Le cycle cuivre-chlore est illustré à la figure 6.6. Il se compose des trois réactions majeures indiquées dans tableau 6.2. La réaction 1 est un procédé électrolytique dans lequel le chlorure de cuivre (CuCl) est converti en dichlorure de cuivre (CuCl₂) à l'anode et l'ion hydrogène est converti en H₂ à la cathode. Le CuCl₂ de la réaction 1 est hydrolysé à l'oxychlorure de cuivre (Cu₂OCl₂) à 400°C selon la réaction 2. Le Cu₂OCl₂ est ensuite décomposé pour donner le CuCl fondu et de l'oxygène à 550°C et 1 bar en réaction 3.

Tableau 6.2 : Différentes étapes et réactions et conditions de fonctionnement du cycle Cu-Cl à trois réactions [80]

Etapes	Réactions	Conditions
Electrolyse	$2\text{CuCl(aq)} + 2\text{HCl(a)} \rightarrow 2\text{CuCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$	100°C, 24 Bar
Hydrolyse	$2\text{CuCl}_2\text{(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{Cu}_2\text{OCl}_2\text{(s)} + 2\text{HCl(g)}$	400°C, 1 Bar
Décomposition	$\text{Cu}_2\text{OCl}_2\text{(s)} \rightarrow 1/2\text{O}_2\text{(g)} + 2\text{CuCl(s)}$	550°C, 1 Bar

6.2.3.2 CONFIGURATION DU CYCLE Cu-Cl A QUATRE REACTIONS

Le cycle Cu-Cl à quatre étapes est représenté avec les principales réactions décrites dans le tableau 6.3. La première étape est approximativement équivalente à la combinaison des étapes

1 et 4 dans le cycle à cinq étapes. Le chlorure cuivrique aqueux est d'abord séché en un produit solide de particules de chlorure cuivrique; puis introduit dans le réacteur d'hydrolyse pour produire de l'oxychlorure de cuivre. Le cycle en 4 étapes [81] combine ces processus en fournissant du chlorure cuivrique aqueux dans la chambre d'hydrolyse, par exemple en vaporisant la solution avec de la vapeur d'écoulement pour produire le même produit d'oxychlorure de cuivre (voir tableau 6.3). Le processus en 4 étapes présente un avantage de réduire la complexité en éliminant la manipulation des solides et donc moins d'équipement. Cependant, le processus en 5 étapes peut être avantageux du point de vue de l'efficacité énergétique et exergétique, car la chaleur de qualité inférieure peut être utilisée pour éliminer l'eau dans le processus de séchage, plutôt que la chaleur à haute température dans le réacteur d'hydrolyse pour la chaleur latente inutile de vaporisation de l'eau.

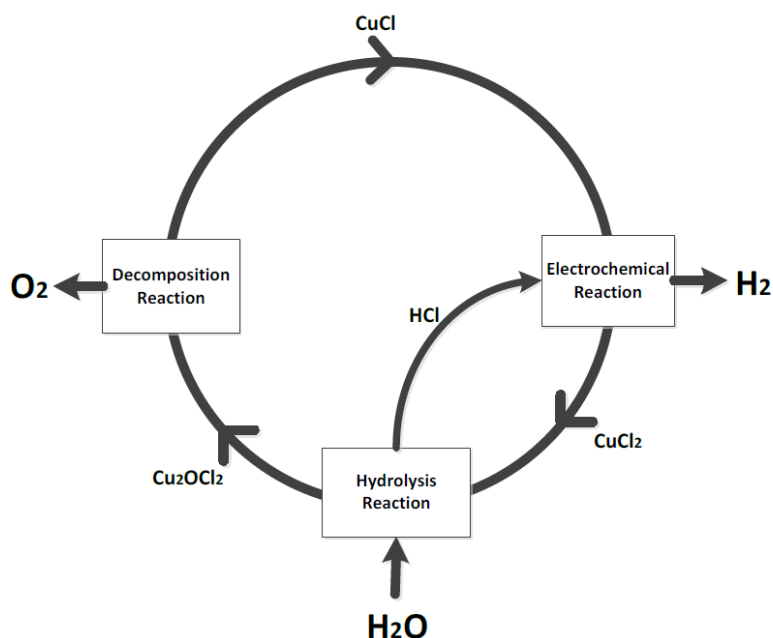


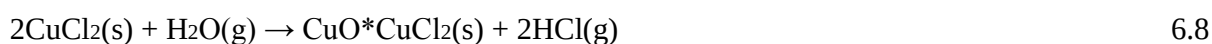
Figure 6.6 : Schéma de fonctionnement du cycle Cu-Cl à trois étapes

Tableau 6.3 : Différentes étapes et réactions et conditions de fonctionnement du cycle Cu-Cl à quatre réactions [82]

Etapes	Réactions	Conditions
Electrolyse	$2\text{CuCl}(\text{aq}) + 2\text{HCl}(\text{a}) \rightarrow 2\text{CuCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$	100°C, 1 Bar
Séchage	$2\text{CuCl}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{CuCl}_2(\text{s})$	100°C 1Bar
Hydrolyse	$2\text{CuCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{Cu}_2\text{OCl}_2(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$	400°C, 1 Bar
Décomposition	$\text{Cu}_2\text{OCl}_2(\text{s}) \rightarrow 1/2\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{CuCl}(\text{s})$	500°C, 1 Bar

6.2.3.3 CONFIGURATION DU CYCLE Cu-Cl A CINQ REACTIONS

Comme l'illustre la figure. 6.7, la chaleur provenant des centrales nucléaires et l'eau entrent dans le processus et seuls le H₂ et l'O₂ se produisent. L'eau liquide à température ambiante pénètre dans le cycle et passe à travers plusieurs échangeurs de chaleur où il s'évapore et augmente de température jusqu'à 400 ° C. La chaleur pour ce procédé est obtenue à partir du refroidissement des gaz d'hydrogène et d'oxygène avant qu'ils ne quittent le cycle. La vapeur à 400°C et le chlorure de cuivre solide (CuCl₂) à 400 ° C à partir du séchoir pénètrent dans le lit fluidisé, où se produit une réaction chimique. La formulation chimique pour cette réaction est :



Cette réaction est endothermique et donne des gaz d'acide chlorhydrique (HCl) et Cu₂OCl₂. Le gaz d'acide chlorhydrique est comprimé et le Cu₂OCl₂ est transféré à une autre étape du procédé après que sa température augmente à la température de réaction de production d'oxygène à 500 °C. Dans la deuxième étape (production de l'oxygène), une réaction chimique endothermique à lieu:



Dans lequel Cu₂OCl₂ est chauffé, et O₂ et le monochlorure de cuivre (CuCl) sont produits. Le monochlorure de cuivre liquide se solidifie en le refroidissant à 20 ° C, après quoi il entre dans la troisième étape avec le monochlorure de cuivre solide à partir de la cinquième étape. Dans cette étape le chlorhydrate de cuivre solide et l'eau réagissent de manière successive à 20°C comme suit:



Tableau 6.4 ; Différentes étapes et réactions et conditions de fonctionnement du cycle Cu-Cl à cinq réactions [82]

Etapas	Réactions	Conditions
HCl production	$2\text{CuCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{Cu}_2\text{OCl}_2(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$	400°C, 1 Bar
Décomposition	$\text{Cu}_2\text{OCl}_2(\text{s}) \rightarrow 1/2\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{CuCl}(\text{l})$	500°C 1Bar
Hydrolyse	$4\text{CuCl}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{CuCl}_2(\text{aq}) + 2\text{Cu}(\text{s})$	25-80°C, 1 Bar
Séchage	$2\text{CuCl}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{CuCl}_2(\text{s})$	100°C 1Bar
Electrolyse	$2\text{Cu}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow 2\text{CuCl}(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g})$	430-475°C, 1 Bar

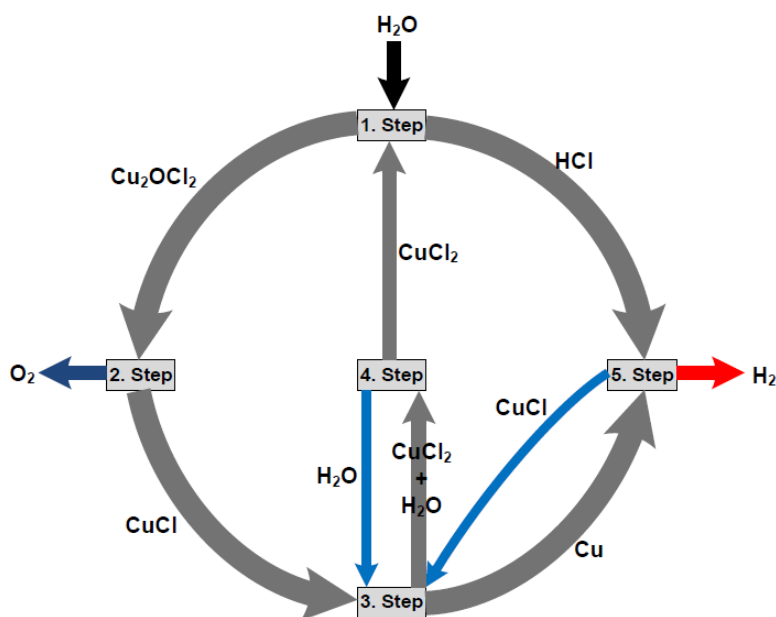


Figure 6.7 : Schéma de fonctionnement du cycle Cu-Cl à cinq étapes

Dans cette réaction, l'eau agit comme un catalyseur et ne réagit pas avec les autres éléments ou composés. Une autre spécification pour cette troisième réaction qui différencie cette étape des autres et la rend plus coûteuse, en fonction du prix de l'électricité. Dans cette réaction, du cuivre solide et une solution de chlorure de cuivre avec de l'eau sont produites. Un mélange de chlorure de cuivre et d'eau est transféré à la sécheuse à l'étape 4, et le cuivre solide entre dans la cinquième étape après que sa température augmente à la température de fonctionnement de cette étape. Une réaction physique se déroule dans la sécheuse comme suit:



Dans la cinquième étape ou étape de production d'hydrogène, le gaz chlorhydrique et le cuivre entrent, et sont convertis en hydrogène gazeux H_2 et en monochlorure de cuivre solide (CuCl). La réaction a lieu à 450 °C à l'état stationnaire comme suit:



Une disposition alternative d'un cycle Cu-Cl en cinq étapes est donnée dans la Figure 6.8. Cette disposition a été conçue pour une récupération de chaleur efficace. Comme expliqué ci-dessus, il y a cinq étapes principales dans le cycle. Une réaction chimique a lieu à chaque étape à des températures variées et élevées. Ces réactions chimiques forment une boucle

interne fermée qui recycle tous les produits chimiques en continu. Le produit d'une étape est un réactif pour une autre. Cependant, comme chaque étape est à une température différente, le produit d'une étape doit être refroidi ou chauffé à la température de l'étape suivante avant de le faire entrer. Ainsi, il existe de nombreuses possibilités de récupération de chaleur dans le cycle. L'énergie récupérée ainsi que l'énergie qui est libérée des réactions exothermiques pourraient être réutilisées dans le cycle, comme l'illustre la Figure 6.8.

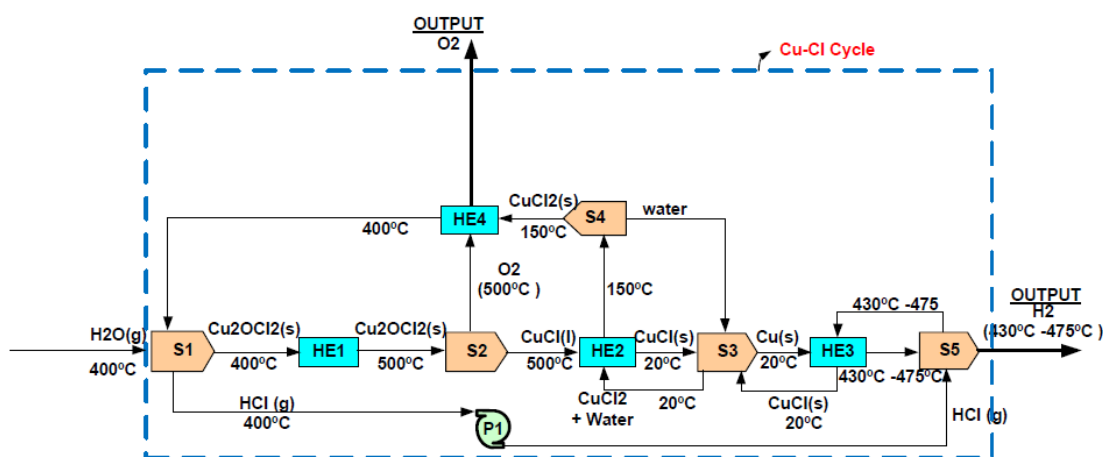


Figure 6.8 : Fonctionnement du cycle Cu-Cl à cinq étapes suivant le mode d'économie d'énergie

6.2.3.4 CONFIGURATION DU CYCLE Cu-Cl A SIX REACTIONS

Dans cette configuration, il existe deux étapes électrochimiques au lieu d'une seule comme dans le cas du cycle à cinq étapes. La raison d'être de cette réaction en plus est de réduire la température pour la dissociation de la molécule du CuCl dont le but de produire le gaz de chlore Cl₂ et du cuivre solide pour des fins de recyclage.

Tableau 6.5 Différentes étapes et réactions et conditions de fonctionnement du cycle Cu-Cl à cinq réactions [83-84]

Etapes	Réactions	Conditions
Electrolyse	$2\text{Cu(s)} + 2\text{HCl(g)} \rightarrow 2\text{CuCl(l)} + \text{H}_2\text{(g)}$	450°C
Electrolyse	$4\text{CuCl(s)} + 4\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow 4\text{CuCl}_2(\text{aq})$	30°C, 1 Bar
Production Cu	$4\text{CuCl}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{CuCl}_2(\text{aq}) + 2\text{Cu(s)} + 4\text{Cl}^-(\text{aq})$	30°C 1Bar
Séchage	$2\text{CuCl}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{CuCl}_2(\text{s})$	100°C, 1 Bar
Hydrolyse	$2\text{CuCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{CuO(s)} + \text{CuCl}_2(\text{s}) + 2\text{HCl(g)}$	400°C 1Bar
Décomposition	$\text{CuO(s)} + \text{CuCl}_2(\text{s}) \rightarrow 1/2\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{CuCl(l)}$	550°C, 1 Bar

6.3 PREMIERE PROPOSITION : CENTRALE SOLAIRE COUPLEE AU CYCLE A BASE DE CUIVRE-CHLORE

La plupart des cycles thermochimiques exigent des processus thermiques à très haute température, chose qui restreint la production intensive de l'hydrogène par la majorité des centrales thermiques, nucléaires et solaires. Récemment, des cycles thermochimiques produisant l'hydrogène à des températures relativement basses sont développés afin d'être compatibles avec les gammes de températures produites par la pluparts des centrales solaires à concentration. Le cycle électro-thermochimique cuivre –chlore, en particulier, est spécialement prometteur. Ce cycle à l'avantage d'être fonctionnel à des températures de 540°C, ce qui peut être facilement opérationnel avec les sources thermiques récupérées par les centrales thermiques, nucléaires ou solaires, l'exemple de la présente étude. La nouveauté dans cette recherche est de relier l'unité de production d'hydrogène fonctionnant à base du couple cuivre-chlore à une centrale solaire hybride conçue d'une manière différente. Cette nouvelle *station hybride solaire-hydrogène* produit de l'électricité, de l'hydrogène et de l'oxygène, c'est une centrale de trigénération. Le cycle électro-thermochimique analysé consiste à une série de trois étapes de réactions chimiques dans les quelles, l'eau est décomposée en hydrogène et oxygène par l'intermédiaire des éléments cuivre et chlore qui seront par la suite recyclé. Dans cette étude une analyse énergétique et exergétique du cycle est établie.

6.3.1 DESCRIPTION DE LA CENTRALE

Dans cette étude, on va établir une analyse selon le premier et le deuxième principe de la thermodynamique du cycle électro-thermochimique cuivre –chlore par la séparation de la molécule d'eau en utilisant de l'énergie solaire. Cette étude est menée à la ville de Laghouat (Latitude nord 33°48', Longitude 02°53 est) à 400 km au sud de la capitale de l'Algérie, Alger. Les paramètres climatiques de cette région tel que l'ensoleillement durant les douze mois de l'année (294 jours) ainsi que la puissance solaire récupérée (5,23 kWh/m²/jour) [85], sont très favorables pour la réalisation de telle centrales.

Le système de concentration utilisé dans la présente étude est une tour solaire thermique à héliostat. Un héliostat est un capteur à double axe qui dirige l'énergie du soleil vers un grand absorbeur situé au sommet d'une tour. Ces capteurs possèdent un ensemble de grands miroirs qui suit le mouvement du soleil durant la journée. Les miroirs concentrent les rayons du soleil sur le récepteur volumétrique pressurisé en haut de la grande tour. Un ordinateur régule la position de l'ensemble des miroirs de telle manière que les rayons du soleil, qui sont

réfléchis, visent toujours le récepteur afin de maximiser le rendement de la centrale [86]. Avec ce type de concentration, la température peut dépasser 1000 °C surtout dans les régions et les périodes chaudes. Le fluide caloporteur qui circule entre la tour solaire et le générateur

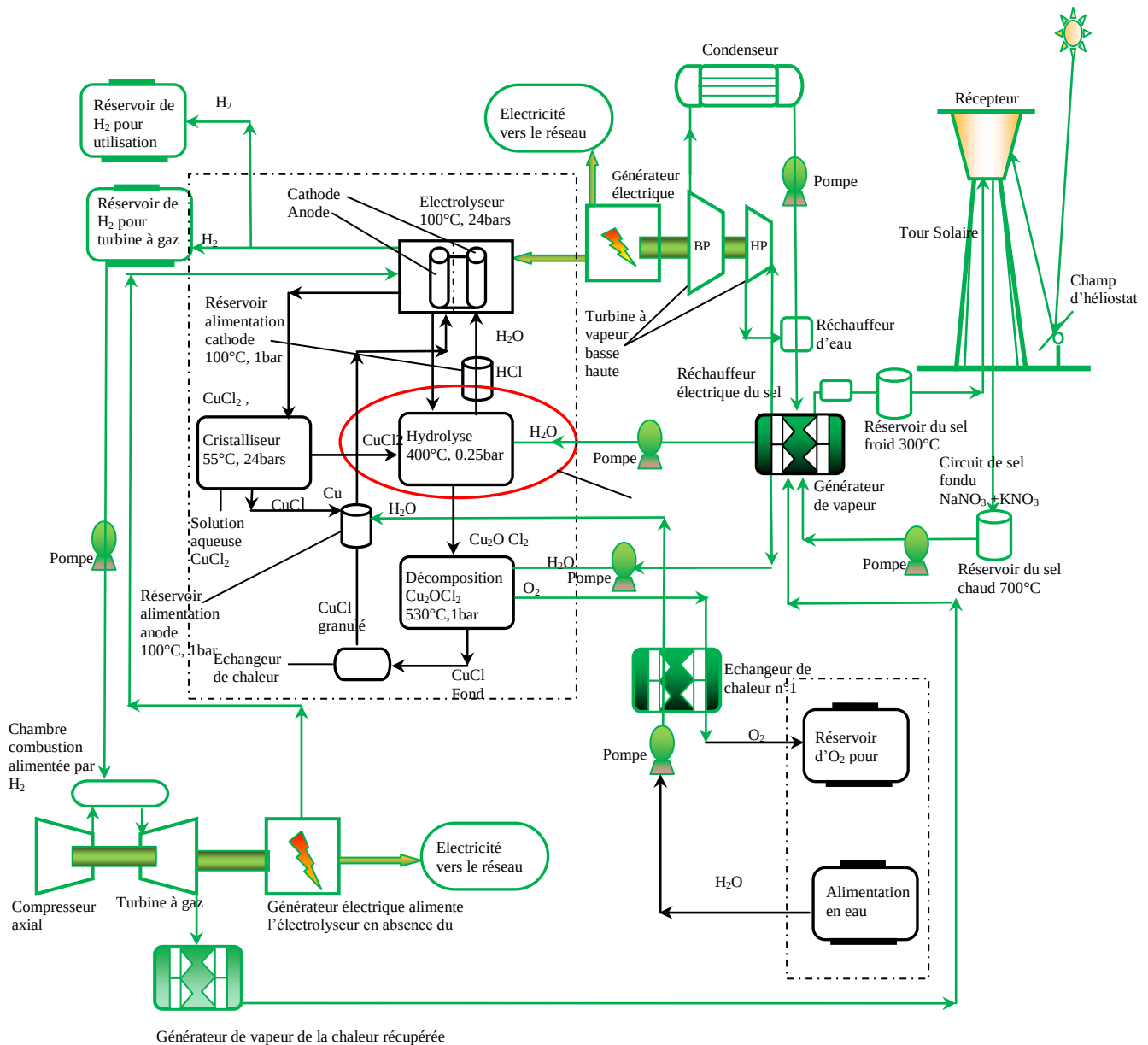


Figure 6.9 : Schémas global de la centrale de production d'hydrogène solaire proposée.

De vapeur passe par deux réservoirs de sel, l'un chaud maintenu à 700°C, l'autre froid à 300°C. Un réchauffeur électrique est actionné dans le cas où la température descend en bas de 264°C, car au dessous de cette température le sel commence à se solidifier. Le fluide caloporteur est un mélange de sel fondu de 60% de nitrate de sodium NaNO_3 et 40% de nitrate de potassium KNO_3 [87]. Ces fluides ont une capacité calorifique très élevée à l'ordre

de $15 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ qui peut être utilisé pour stocker l'énergie, et une conductivité thermique très faible, estimée à $0.57 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. L'avantage de la basse conductivité thermique est de minimiser les déperditions thermiques dans le circuit reliant la tour solaire et le générateur de vapeur. La température du fluide caloporteur dans les conditions normales peut atteindre facilement 900°C . De la vapeur d'eau entre dans le générateur de vapeur et sort sous haute température 550 à 650°C et haute pression, 140bars à 160bars [86], pour se détendre dans la turbine à vapeur afin d'entraîner un générateur d'électricité pour l'alimentation de l'électrolyseur en énergie électrique. Le reste de l'énergie électrique produite va être connecté au réseau de distribution local. La turbine à vapeur haute et basse pression, travaille avec un cycle de Rankine régénéré avec plusieurs réchauffeurs d'eau en boucle fermées dans le but d'augmenter le travail produit. Evidemment, la vapeur d'eau passe par un condenseur et une pompe pour boucler le circuit. Le générateur de vapeur alimente aussi l'unité d'hydrolyse à 400°C et 0.25bar et l'unité de décomposition du Cu_2OCl_2 à 540°C et 1bar [88]. Dans l'unité de décomposition du Cu_2OCl_2 , l'oxygène est produit à 500°C est canalisé pour être stocker ou utiliser. Pour ne pas perdre cette quantité de chaleur, un échangeur de chaleur est placé afin de récupérer cette énergie thermique et la communiquer à l'eau d'alimentation du cycle. Une partie de l'hydrogène gazeux produit par le cycle électro-thermochimique va alimenter les chambres de combustion de la turbine à gaz fonctionnant avec le cycle de Brayton. Les gaz échappés ne comportent pas des gaz polluants et à effet de serre tel que SO_2 , CO , CO_2 , NO_x , les gaz seront de la vapeur d'eau ce qui représente une turbine à gaz écologique. Ces gaz sous forme de vapeur d'eau vont être récupérées et renvoyer vers le générateur de vapeur. Cette idée de cycle combiné ou bien de cogénération entre la turbine à gaz et la turbine à vapeur est très indispensable le soir ou sous un ciel couvert afin que la centrale soit productive en continuité. Cette turbine à gaz entraîne à son tour un générateur électrique dont le rôle est d'alimenter l'électrolyseur en cas d'absence du soleil, le reste de l'énergie électrique produite va être connecté au réseau de distribution local. Dans le schéma conceptuel de la centrale tous les équipements encadrés avec la ligne en pointillé représentent le cycle électro-thermochimique du chlore-cuivre développé par Argonne National Laboratory et Atomic Energy. Le reste des équipements de la centrale peints en couleur verte font l'objet de la contribution de conception de cette centrale apportée par l'auteur de cette thèse.

6.3.2. DESCRIPTION DU CYCLE ELECTRO-THERMOCHIMIQUE ; CHLORE-CUIVRE

A l'origine, le cycle électro-thermochimique chlore –cuivre est développé aux Etats Unies et au Canada. Ce cycle possède comme source thermique, la chaleur des centrales nucléaires et thermiques récupérées.

Nous avons fait une légère modification du cycle Cu-Cl proposé au tableau 6.2. Le cycle hybride Cu-Cl se compose essentiellement de trois étapes résumées dans le tableau 6.6. Les deux premières étapes nécessitent de l'énergie thermique, alors que la troisième étape exige de l'énergie électrique. Les recherches et développements concernant ce cycle sont relativement matures, toutes les réactions chimiques sont vérifiées dans les laboratoires [89].

Tableau 6.6 : Différentes étapes et réactions chimiques du cycle électro-thermochimique Cu-Cl

Étape	Réaction	Température °C / Pression bar
1.Hydrolyse, Production HCl	$2\text{CuCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Q} \rightarrow \text{Cu}_2\text{OCl}_2(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$	340°C-400°C/ 0.25bar
2.Production de O ₂	$\text{Cu}_2\text{OCl}_2(\text{s}) + \text{Q} \rightarrow 2\text{CuCl}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	450°C-540°C/1bar
3.Electrolyse, Production de H ₂	$2\text{CuCl}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{l/g}) + \text{V} + \text{Q} \rightarrow 2\text{CuCl}_2(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g})$	100°C/24bars
Q: énergie thermique; V : énergie électrique ; g : gaz ; l :liquide ;s :solide		

Le processus est décrit tout d'abord par une transformation d'hydrolyse du bichlorure de cuivre CuCl_2 solide pour former l'oxychlorure de cuivre Cu_2OCl_2 et l'acide chlorhydrique gazeux, le HCl. Le Cu_2OCl_2 solide est décomposé à la plus haute température du cycle afin de produire de l'oxygène O_2 et du chlorure de cuivre solide. Le CuCl et le HCl sont électrolysés pour former deux moles CuCl_2 et une mole d'hydrogène H_2 . Ces réactions chimiques forment une boucle de recyclage interne des éléments sous forme continue.

Le cycle électro-thermochimique à base de Cu-Cl est l'une des techniques les plus prometteuses de production d'hydrogène à haute efficacité énergétique et à une température relativement basse 540°C et sans dégagement des émissions à effet de serre.

6.3.3 ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU CYCLE

La méthode traditionnelle d'évaluation d'énergie d'une opération impliquant des transformations physiques et/ou chimiques, avec un accompagnement de transfert ou conversion d'énergie, est sanctionnée par un équilibre d'énergie. Cet équilibre est basé principalement sur le premier principe de la thermodynamique. Dans cette étude, une tentative de réduire les pertes de chaleurs et/ou accroître les récupérations de chaleurs. A partir du premier principe, aucune information n'est disponible concernant la dégradation d'énergie ni le sens du déroulement du processus. La méthode exergetique d'analyse surpasse les limites du premier principe de la thermodynamique. Le concept de l'exergie est basé sur les deux principes de la thermodynamique. L'analyse exergetique peut facilement localisée la dégradation de la qualité de l'énergie dans une transformation, chose qui peut améliorer l'opération ou bien la technologie de l'équipement. Le principal objectif d'une telle analyse est d'identifier les causes qui affectent le bon déroulement des transformations et de calculer la valeur de l'exergie détruite.

En thermodynamique l'exergie est une grandeur permettant de calculer le travail maximal que peut fournir un système à l'extérieur lorsqu'il se met à l'équilibre thermodynamique avec son environnement. Si l'énergie ne peut que se transformer sans jamais se détruire (Premier principe), l'exergie ne peut en revanche que diminuer dans les transformations réelles. L'exergie détruite au cours d'une réaction est appelé anergie. Ce phénomène est lié à l'entropie du système et de son environnement, qui ne peut qu'augmenter au cours d'une transformation réelle, non réversible, (Deuxième principe de la thermodynamique). L'exergie a la caractéristique d'être conservée, seulement quand toutes les transformations du système et l'environnement sont réversibles. L'exergie est détruite chaque fois qu'une transformation irréversible aura lieu. Quand une analyse exergetique est appliquée sur système réel, telle qu'une centrale thermique, une industrie chimique ou système de réfrigération, les imperfections thermodynamiques seront quantifiées comme étant l'exergie détruite qui représente la perte de travail ou le manque a gagné du travail [90 -91 -70].

Avant de se lancer cette analyse, on commence par supposer que le régime permanent est établi durant le processus, la centrale de production d'hydrogène est adiabatique. La température et pression du milieu ambiant sont respectivement 25°C et 100kPa ou 1bar. Les propriétés physico-chimiques des réactants et produits du cycle sont constants. Puisqu'on travaille avec la convention anglaise du signe que se soit pour le travail W ou pour la

chaleur Q . La quantité Q est positive pour les réactions chimiques endothermiques, négative pour les réactions exothermiques.

Selon le principe de la conservation de la masse pour système sous un régime permanent la masse en terme de débit reste constante à l'entrée et à la sortie;

$$\sum_{entr} \dot{m} = \sum_{sortie} \dot{m} \quad 6.13$$

Pour un système ouvert en régime permanent la variation de l'énergie totale pour ce système est nulle ;

$$\dot{E}_{ent} - \dot{E}_{sor} = \frac{dE_{sys}}{dt} = 0 \quad 6.14$$

D'après le premier principe, l'énergie se conserve, donc l'énergie qui entre est égale à celle qui sort ;

$$\dot{E}_{ent} = \dot{E}_{sor} \quad 6.15$$

Pour un système ouvert et d'une manière générale, le premier principe de la thermodynamique, s'écrit comme suite ;

$$\dot{Q}_{ent} + \dot{W}_{ent} + \sum_{ent} \dot{m} \left(h + \frac{v^2}{2} + gz \right) = \dot{Q}_{sor} + \dot{W}_{sor} + \sum_{sor} \dot{m} \left(h + \frac{v^2}{2} + gz \right) \quad 6.16$$

Pour le cas présent, le premier principe peut être écrit ainsi ;

$$\dot{Q} - \dot{W} = \sum_{ent} \dot{m} \left(h + \frac{v^2}{2} + gz \right) - \sum_{sor} \dot{m} \left(h + \frac{v^2}{2} + gz \right) \quad 6.17$$

La variation d'enthalpie H est égale au flux d'enthalpie qui rentre et qui sort, avec n , le nombre de moles,

$$\Delta H = \sum_{ent} n H - \sum_{sor} n H \quad 6.18$$

L'entropie du système S_s vaut :

$$S = \Delta S - \frac{Q}{T_0} \quad 6.19$$

La variation d'entropie S est égale au flux d'entropie qui rentre et qui sort avec n , le nombre de moles

$$\Delta S = \sum_{ent} n S - \sum_{sor} n S \quad 6.20$$

Combinant 6.18 et 6.19 nous aurons :

$$S = \Delta S - \frac{W + \Delta H}{T_0} \quad 6.21$$

Les irréversibilités, telle que les transferts de chaleurs, les frottements, les mélanges des solutions, les réactions chimiques, la compression et la détente, génèrent toujours de l'entropie et toutes transformations produisant de l'entropie provoquent la destruction de l'exergie. l'exergie détruite X_{det} est proportionnelle à l'entropie générée on peut reformuler cette équation comme suite :

$$X_{det} = T_0 S_{gen} \geq 0 \quad 6.22$$

L'équation 6.22 est appelée parfois le théorème de Gouy-Stodola [91].

Il faut savoir que l'exergie détruite est une quantité positive pour les processus réels et elle se réduit au zéro pour les transformations réversibles. L'exergie détruite est appelée parfois la perte du travail potentiel ou irréversibilité.

L'exergie détruite totale du processus ou dans notre cas présent, du cycle thermochimique est la somme des exergies détruites pour chaque étape :

$$X_{det Total} = \sum_{i=1}^n X_{det i} \quad 6.23$$

Le rendement thermique global ou le rendement selon le premier principe de la thermodynamique pour un cycle de production d'hydrogène est calculé comme suite [92] ;

$$\eta_{Th} = \frac{Q(H_2) + Q_e}{\sum Q_i} \quad 6.24$$

Où $Q(H_2)$ est le pouvoir calorifique supérieur de l'hydrogène, Q_e est la chaleur en excès dans le cycle thermochimique et $\sum Q_i$ est la somme des énergies thermiques fournies à l'unité de production d'hydrogène. $Q(H_2) = 285.9 \text{ kJ/molH}_2$. L'énergie totale fournie à l'unité du cycle thermochimique est la chaleur produite au niveau du générateur de vapeur voir figure 6.9.

Le rendement exergetique global du processus est :

$$\eta_X = \frac{X(H_2) + X(O_2) + X_e}{\sum X_i} \quad 6.25$$

Où $X(H_2)$ est l'exergie chimique de l'hydrogène, $X(O_2)$ est l'exergie chimique de l'oxygène, X_e est l'exergie en excès dans le cycle thermochimique et $\sum X_i$ est la somme des l'exergies fournies à l'unité de production d'hydrogène. $X(H_2) = 236090 \text{ kJ/molH}_2$ et , $X(O_2) = 3970 \text{ kJ/molO}_2$.

On suppose que l'unité proposée produise un débit molaire d'hydrogène de 2 kmol/s et un débit molaire d'oxygène de 1 kmol/s [93] et puisque la quantité de chaleur maximum nécessaire pour l'unité d'hydrogène est $106500 \text{ kJ/kmolH}_2$, voir figure 6.10. On suppose que l'excès de chaleur et d'exergie est nul donc :

$$\eta_{Th} = 0.35$$

$$\eta_{ex} = 0.47$$

Dans cette section suivante nous allons voir la variation de la quantité de chaleur nécessaire pour l'unité de production d'hydrogène.

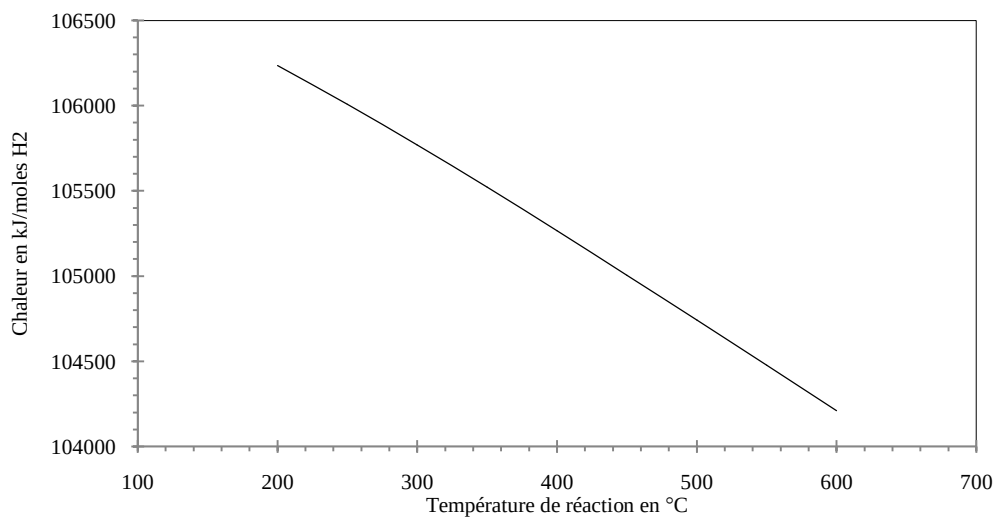


Figure 6.10 : Variation de la chaleur de réaction en fonction de la température

La figure 6.10 montre la variation des quantités de chaleurs en kJ/moles de H_2 en fonction de la variation des températures du générateur de vapeur qui reçoit de la chaleur à partir du champ solaire ainsi que de la turbine à gaz. Les températures de la chaleur produite varient

dans l'intervalle de 200 °C à 600 °C. Cet intervalle de température est choisi pour les raisons suivantes. Comme il a été mentionné précédemment, on ne peut pas descendre en bas de 200 °C car le fluide caloporteur (sel fondu) dans la centrale se solidifie. Et en même temps cette centrale thermodynamique ne peut pas délivrer plus que 600°C à la centrale de production d'hydrogène car cette station solaire alimente en parallèle une turbine à vapeur pour la production de l'énergie électrique destinée à l'électrolyseur et l'unité de décomposition du Cu_2OCl_2 , voir figure 6.9.

Les réactions chimiques sont de nature endothermique dans l'unité d'hydrolyse et l'unité de décomposition. Suivant que la température de la réaction augmente, la quantité de la chaleur de réaction diminue. Il est préférable de travailler à des hautes températures afin d'économiser la quantité de chaleur fournie et d'augmenter par conséquent la performance du cycle. Le choix de la tour solaire à la place des concentrateurs cylindro-parabolique est fortement justifié dans ce cas car les concentrateurs cylindro-paraboliques peuvent atteindre des températures maximales de 400°C. L'allure de la courbe est presque linéaire.

Le rendement exergétique de cette centrale, figure 6.11, varie entre 0.53 et 0.69, il décroît avec l'augmentation de la température de l'unité de production d'hydrogène car aux températures élevées, les irréversibilités augmentent et c'est la cause principale de la dégradation du rendement exergétique. On constate que dans la zone des basses températures les rendements sont quasi stationnaire alors que leur décroissance devient très rapide dans les hautes températures.

Contrairement à la température de réaction, la température ambiante, comme le montre la figure 6.12, a un effet significatif sur le rendement exergétique. A chaque fois que la température du milieu extérieur augmente le rendement exergétique baisse rapidement d'une manière presque linéaire. On constate que l'effet de la variation de la température ambiante, est significatif sur l'exergie détruite, vu que l'exergie est une combinaison entre le système et son milieu extérieur. Donc à chaque fois que la température ambiante est en hausse, l'exergie détruite est en hausse aussi. D'après l'équation 6.22, l'exergie détruite est en fonction de l'entropie générée et la température absolue, puisque ces deux termes sont toujours positifs pour les processus irréversibles et à la limite, nuls pour les processus réversibles, donc l'exergie détruite est une quantité toujours positive ou nulle.

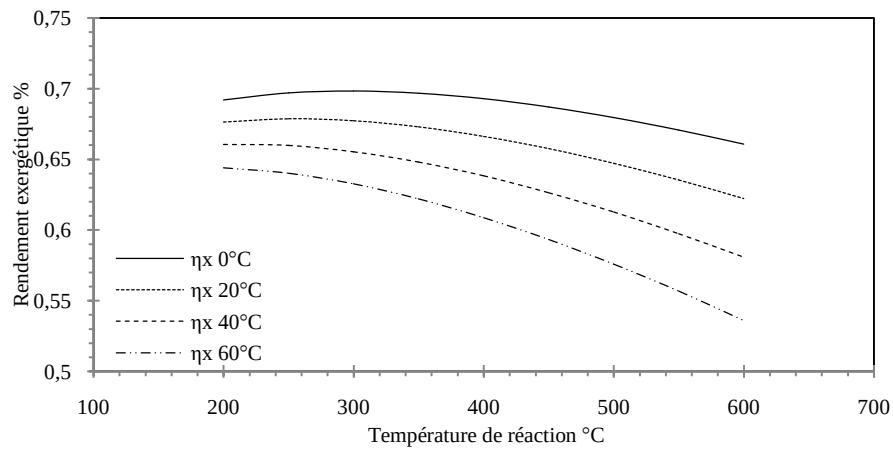


Figure 6.11 : Variation du rendement exergétique en fonction de la variation de température de réaction pour différentes températures ambiantes.

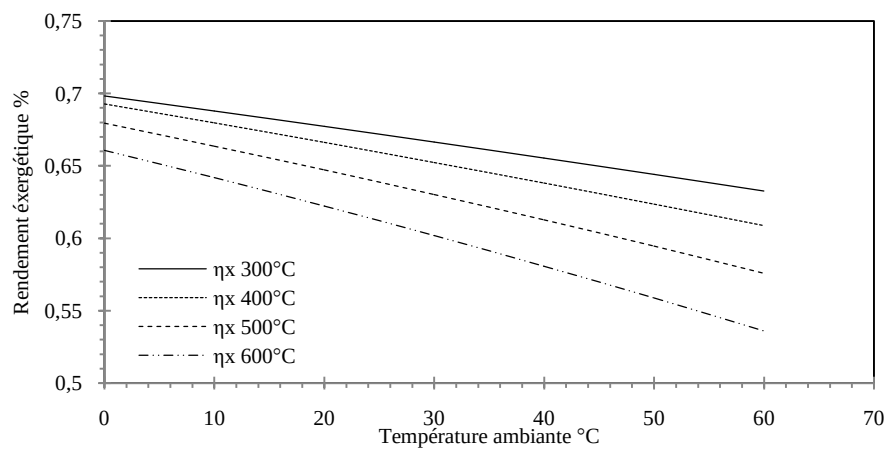


Figure 6.12 : Variation du rendement exergétique en fonction de la variation de température ambiante pour différentes températures de réaction.

6.4 DEUXIEME PROPOSITION : NOUVEAU CYCLE THERMOCHIMIQUE A BASE DE MAGNESIUM ET DE CHLORE

La plupart des cycles thermochimiques exigent des processus thermiques complexes et à très haute température, chose qui restreint la production et l'utilisation de l'hydrogène à grande échelle. Récemment, des cycles thermochimiques produisant l'hydrogène à des températures relativement basses, sont développés afin d'être compétitifs avec les autres sortes d'énergies surtout celles qui sont d'origine fossile. Les basses températures exigées par ces cycles permettent à ces derniers d'être fonctionnels avec les chaleurs récupérées par les centrales thermiques ou nucléaires ou bien être connecté à un système de concentration solaire compatible avec les gammes de températures demandées.

Présentement, les technologies de production à l'échelle industrielle sont concentrées principalement sur le reformage de la vapeur de méthane utilisant le gaz naturel. Cependant, les usines utilisant cette technologie émettent des quantités considérables des gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Les techniques de production d'hydrogène réputées d'être écologiques et durables sont la décomposition de l'eau par voies thermochimiques ainsi que l'électrolyse de l'eau. Les cycles thermochimiques sont plus rentables que l'électrolyse sur le plan de production d'hydrogène vu qu'ils évitent le processus intermédiaire de générer l'électricité avant de produire de l'hydrogène. Depuis le début de développement des cycles thermochimiques il y a maintenant quatre décennies, une très longue liste de 280 cycles thermochimiques de décomposition de l'eau ont été découverts, mais peu d'entre eux qui ont subis des études exhaustives et ont donné des résultats prometteurs.

Dans cette partie, une étude approfondie du cycle Mg-Cl est menée, ses systèmes intégrés sont développés et diverses évaluations sont réalisées en utilisant plusieurs analyses et outils de thermodynamique et de thermochimie. De nouvelles réactions sont adaptées au cycle Mg-Cl idéal afin de surmonter les problèmes existants de réactions, où les réactions développées sont validées avec des simulations et des études de la littérature. Enfin, un cycle efficace est développé avec des réactions plus réalisables tout au long du cycle et une diminution des besoins en énergie thermique des réacteurs. Les résultats sont transférés au logiciel d'équation d'ingénierie (EES) pour l'évaluation thermodynamique et les études paramétriques.

L'objectif principal de cette partie de travail est d'étudier le cycle Mg-Cl en menant des recherches sur les réactions individuelles du cycle, en considérant de nouvelles approches pour améliorer la thermochimie du cycle et pour intégrer ce dernier avec divers autres

systèmes thermiques pour une opération énergétique plus économique et rentable. Les études de la littérature disponibles ne fournissent pas d'informations adéquates sur les performances du cycle et l'économie pour les conditions pratiques. Diverses évaluations thermodynamiques dans la littérature reposent principalement sur des approches théoriques de base qui ne fournissent pas de performance détaillée du système et n'indiquent aucune solution pour un cycle performant. Par conséquent, ce travail de thèse se concentre sur les détails près du cycle Mg-Cl pour préciser les points forts ainsi que les faiblesses et combler les lacunes en développant de nouvelles méthodes pour une production d'hydrogène plus efficace et plus rentable.

6.4.1 DIFFERENTES CONFIGURATIONS EXISTANTES DU CYCLE Mg-Cl

Le cycle Mg-Cl peut être simulé en considérant toutes les réactions chimiques individuelles. La majorité de ces réactions sont déjà connues ainsi que leurs cinétiques chimiques. Initialement, trois options sont évaluées en fonction de leurs besoins en chaleur. La première option est considérée comme l'hydrolyse à haute température de MgCl_2 dans le gaz MgO et HCl (Mg-Cl-A).

La deuxième option est l'hydrolyse à température relativement plus faible de MgCl_2 particules solides du gaz HCl, où deux moles unitaires de MgCl_2 doivent être introduites dans le réacteur d'hydrolyse afin d'obtenir la même quantité de gaz HCl que dans la première option (Mg-Cl-B).

Une nouvelle quatrième étape est introduite dans la troisième configuration avec une étape de décomposition de MgOHCl dans du gaz MgO et HCl (Mg-Cl-C). Toutes les options sont conçues pour produire 3600 kmol/h de H_2 , et les besoins en chaleur nette de ces configurations sont déterminés en considérant les réactions exothermiques comme isothermes. Une conception finale est ensuite modifiée pour diminuer davantage l'exigence du travail électrique du cycle avec une capture de HCl sec. Ce cycle est encore considéré comme le cycle Mg-Cl-C avec un processus de séparation supplémentaire pour capturer le HCl en utilisant un oxyde métallique dans deux réactions successives, à savoir la capture de HCl et la réaction de décomposition voir tableau 6.7 [93]. L'étape d'électrolyse de toutes les options a été calculée en supposant que tout le gaz HCl est converti en H_2 et Cl_2 . Les exigences en matière d'énergie thermiques et électriques sont calculées en fonction de leurs exigences pratiques.

Tableau 6.7 : Différentes configurations du cycle Mg-Cl [93]

Cycles	Température max °C	Etapes	Réactions
(Mg-Cl)-A	573	Hydrolyse	$\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgO} + 2\text{HCl}_{\text{aq}}$
		Chloruration	$2\text{MgOHCl} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$
		Electrolyse	$2\text{HCl}_{\text{aq}} + \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2 (1.8\text{V})$
(Mg-Cl)-B	500	Hydrolyse	$2\text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MgOHCl} + 2\text{HCl}_{\text{aq}}$
		Chloruration	$2\text{MgOHCl} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$
		Electrolyse	$2\text{HCl}_{\text{aq}} + \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2 (1.8\text{V})$
(Mg-Cl)-C	450	Hydrolyse	$\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgOHCl} + \text{HCl}_{\text{aq}}$
		Décomposition	$\text{MgOHCl} \rightarrow \text{MgO} + \text{HCl}_{\text{g}}$
		Chloruration	$\text{MgO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + 1/2\text{O}_2$
		Electrolyse	$2\text{HCl}_{\text{aq}} + \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2 (1.4-1.8\text{V})$

6.4.2 DESCRIPTION DU CYCLE THERMOCHIMIQUE PROPOSE

Le cycle thermochimique à base de magnésium et du chlore proposé par l’auteur de la présente thèse est totalement différent sur ce qu’on trouve dans la littérature. Ce cycle pourra avoir comme source thermique, l’énergie solaire, la chaleur récupérée des centrales thermiques, des turbines à gaz et des moyens de transport tel que les voitures.

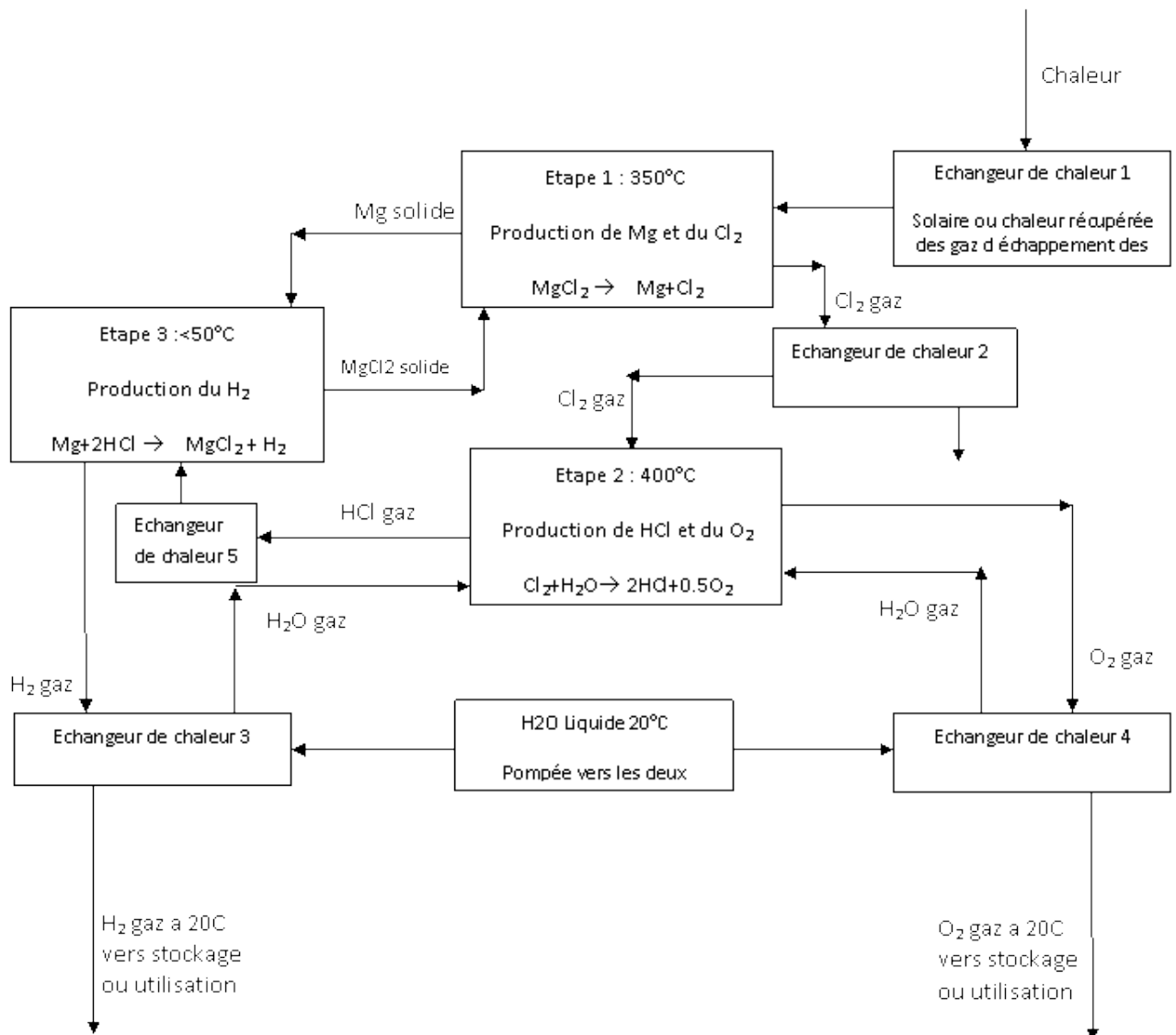


Figure 6.13. Diagramme de fonctionnement du cycle Mg-Cl Proposé

Le cycle se compose essentiellement de trois étapes, résumées dans le tableau 6.7. Les trois étapes nécessitent de l'énergie thermique. Les recherches et développements concernant les réactions de ce cycle sont relativement matures. La réaction chimique principale est la réaction de production d'hydrogène les autres réactions sont pour le recyclage des éléments chimiques pour la continuité du fonctionnement du cycle.

Tableau 6.8 : Différentes étapes et réactions chimiques du cycle thermochimique proposé

Étape	Réaction	Température °C / Pression atm
1. Production de Mg et Cl ₂	$\text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{Q} \rightarrow \text{Mg}(\text{s}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g})$	300°C-400°C/ 1atm
2. Production de HCl et O ₂	$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l/g}) + \text{Q} \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	350-450°C/1atm
3. Production de H ₂	$\text{Mg}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{Q}$	<50°C/1atm
Q: énergie thermique; ; g : gaz ; l : liquide ; s : solide		

Le processus est décrit tout d'abord par une transformation de décomposition du dichloromagnésium solide à la plus haute température du cycle de 350-450°C afin de produire du magnésium sous la phase solide et du chlore gazeux. La seconde étape représente la mise en réaction du gaz dichlore et de l'eau liquide ou vapeur afin de produire deux moles de HCl et une demi-mole d'oxygène gazeux. Cette réaction est appelée réaction de Deacon inverse. Le Mg et le HCl entre en réaction dans la dernière étape pour former une mole MgCl₂ et une mole d'hydrogène H₂. Ces réactions chimiques forment une boucle de recyclage interne des éléments et composants sous forme continue. Le cycle thermochimique à base de Mg-Cl est l'une des techniques prometteuses de production d'hydrogène à une température relativement basse 350-450°C et sans dégager des émissions à effet de serre.

6.4.3 ANALYSE DE FAISABILITE DES REACTIONS CHIMIQUES

Une réaction chimique est une transformation de la matière au cours de laquelle les espèces chimiques (atomiques, ioniques ou moléculaires) qui constituent la matière sont modifiées. Les espèces qui sont consommées sont appelées réactifs. Les espèces formées au cours de la réaction sont appelées produits de réaction. Depuis les travaux de Lavoisier (1777), les scientifiques savent que la réaction chimique se fait sans variation mesurable de la masse : « Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme » cela traduit le principe de la conservation de la masse. Les réactions chimiques provoquent un changement de la nature chimique de la matière. Les transformations thermiques et mécaniques, comme les changements d'état (fusion, solidification, évaporation, ébullition, etc.), l'usure et l'érosion, et la rupture sont donc exclues.. D'une manière générale, une réaction ne peut avoir lieu que si certaines conditions sont réunies (présence de tous les réactifs, conditions de température, de pression, de lumière). Certaines réactions nécessitent ou sont facilitées par la présence

d'une substance chimique appelée catalyseur. Classiquement, les réactions chimiques impliquent des changements qui concernent le mouvement des électrons, la formation et la rupture des liaisons chimiques. Cependant, le concept général d'une réaction chimique, en particulier la notion d'équation chimique, est aussi applicable aux transformations élémentaires des particules et des réactions nucléaires. En chimie organique, diverses réactions chimiques sont combinées dans la synthèse chimique afin d'obtenir le produit désiré. La réaction chimique est le modèle descriptif d'une transformation chimique ; son écriture symbolique, traduisant le bilan de la transformation, est l'équation chimique. Les proportions de réactifs consommés et de produits formés sont données par des nombres stœchiométriques, obtenus en appliquant la loi de conservation des éléments chimiques et des charges électriques. Dans un cas général où les espèces en présence sont représentées par les lettres A, B, C et D affectées des coefficients stœchiométriques respectifs a, b, c et d, l'équation chimique s'écrit



Dans cette équation, les espèces qui ne subissent aucune transformation et ne prennent pas part à la réaction chimique, ne sont pas représentées.

Les nombres stœchiométriques doivent être ajustés de manière à respecter

- la conservation des éléments chimiques,
- la conservation de la charge électrique globale.

Soit un système chimique fermé dont la composition varie en raison de l'existence de la réaction chimique :



Lorsqu'on part d'un état initial quelconque, le système évolue irréversiblement dans le sens 1 (gauche vers droite) ou 2 (droite vers gauche) de façon à diminuer son enthalpie libre. Lorsque l'état final est atteint, l'équilibre thermique et mécanique est réalisé (T et P sont les mêmes en tout point du système) et la composition ne varie plus : état d'équilibre chimique du système. Une fois que l'équilibre est atteint, toute modification d'un facteur de l'équilibre entraîne un déplacement dans un sens ou dans l'autre vers un nouvel état d'équilibre. On définit la variation d'enthalpie libre (ΔG) à température constante par :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0 \quad 6.28$$

G ; la fonction de Gibbs, est une fonction d'état.

- la dérivation précédente démontre qu'à température et à pression constantes :

- si $\Delta G < 0$: la réaction est faisable et spontanée
- si $\Delta G > 0$: la réaction est non faisable et non-spontanée (la réaction est spontanée dans le sens opposé)
- si $\Delta G = 0$: le système est en équilibre

Les réactions faites sont :



Les figures suivantes montrent la variation de ΔG en fonction de la température de réaction.

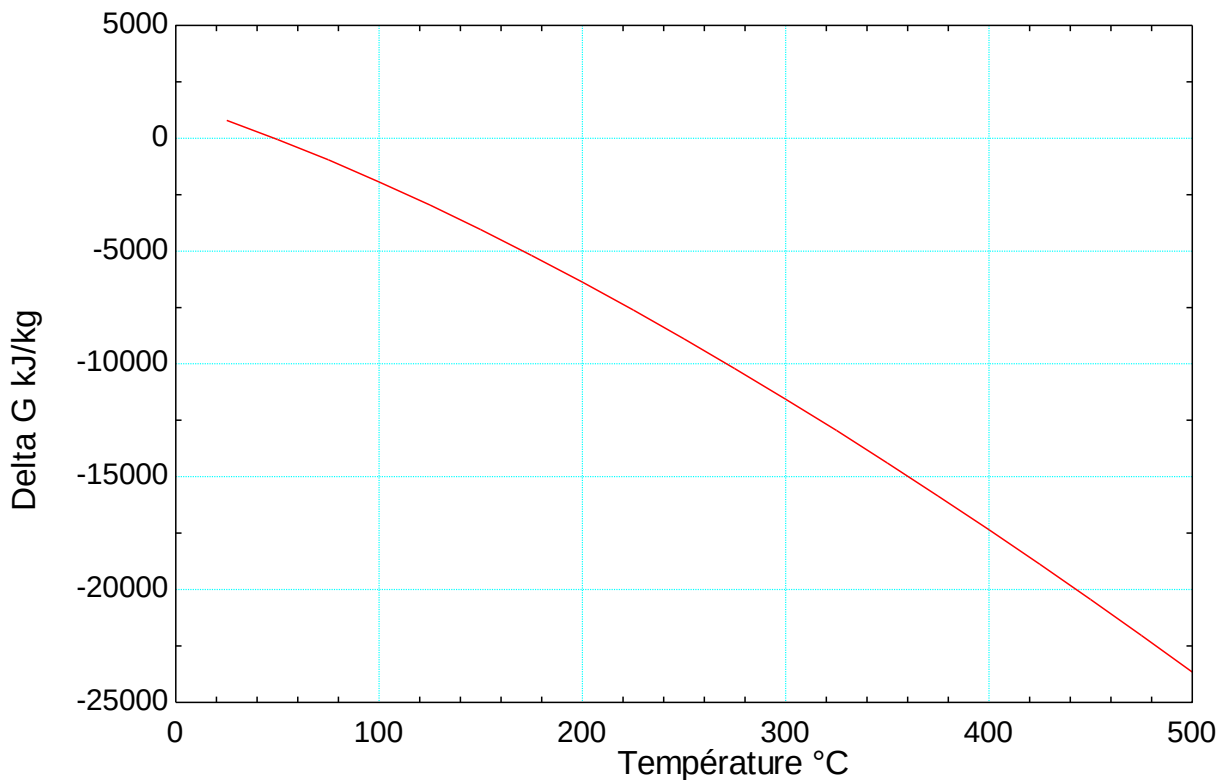


Figure 6. 14 : Variation de ΔG en fonction de la température de la réaction pour la réaction 6.29

Les trois graphes des figures 6.14, 6.15 et 6.16 illustrent bien que les réactions chimiques 6.29, 6.30 et 6.31 sont toutes faisables car leur fonctions de Gibbs ou enthalpie libre est inférieur à zéro, on constate qu'avec l'augmentation de la température la fonction de Gibbs augmente dans le sens négatif cela signifié que ces réactions seront plus spontanées et plus rentables dans les plages de températures qui correspondent à des ΔG élevées en valeur absolue.

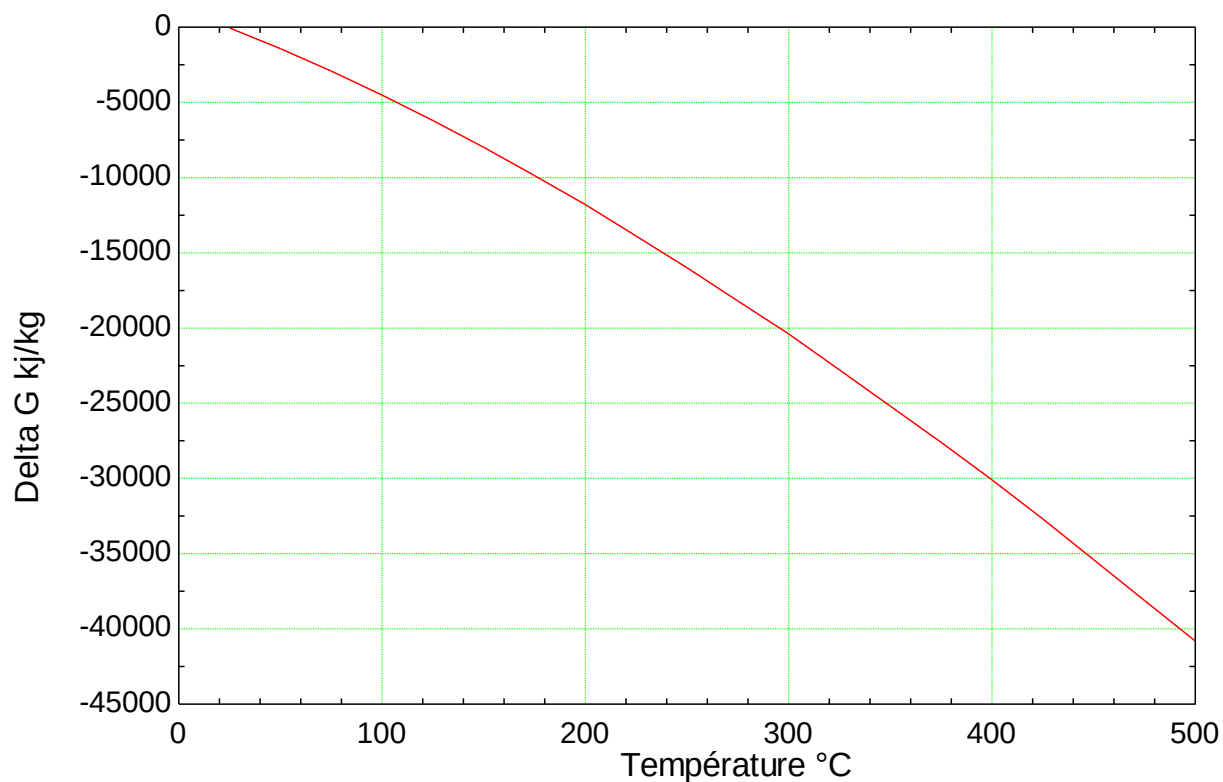


Figure 6.15 : Variation de ΔG en fonction de la température de la réaction pour la réaction 6.30

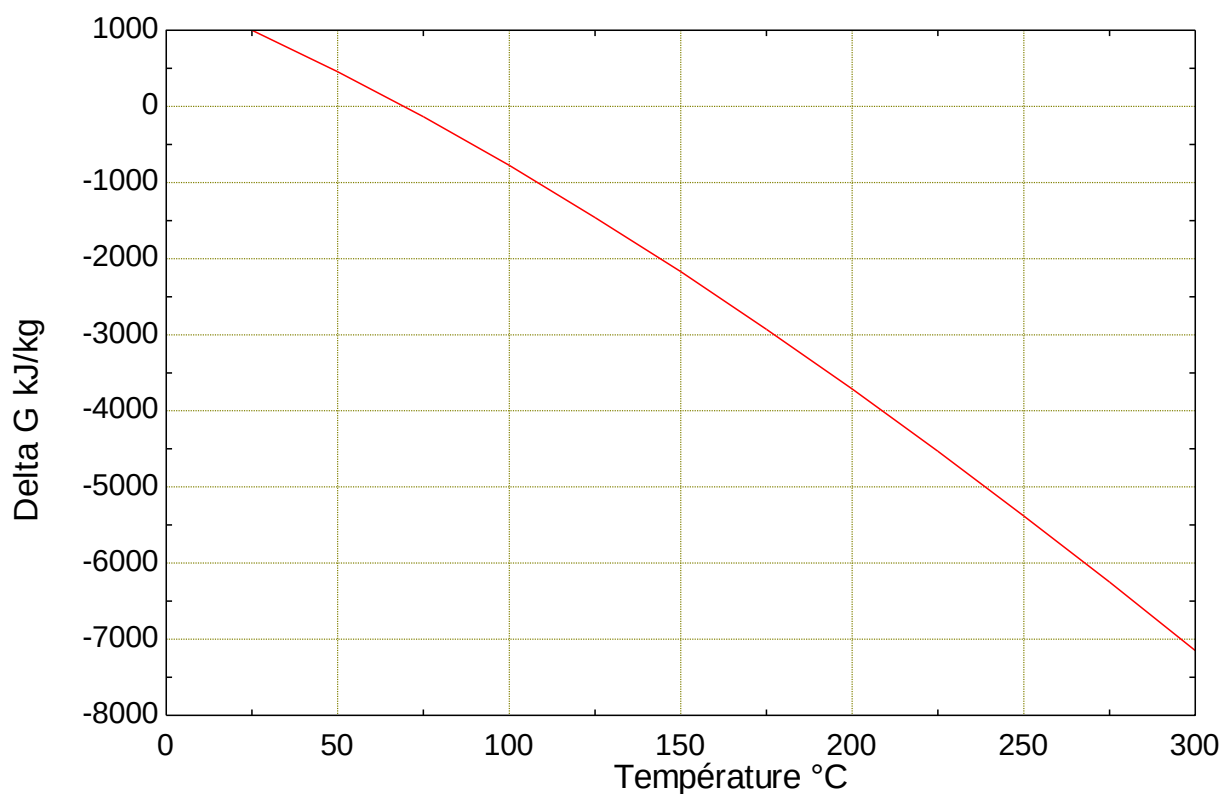


Figure 6.16 : Variation de ΔG en fonction de la température de la réaction pour la réaction 6.31

6.4.4 ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU CYCLE PROPOSE

Tous systèmes dont la température est inférieure ou supérieure à celle de son milieu extérieur, n'est pas en équilibre stable et mutuel avec son environnement. Il a été découvert que tout manque d'équilibre stable et mutuel entre le système et son environnement pourra être utilisé pour produire du travail. Le second principe de la thermodynamique permet la détermination du maximum de travail produit.

L'analyse exergétique peut facilement localisée la dégradation de la qualité de l'énergie dans une transformation, chose qui peut améliorer l'opération ou bien la technologie de l'équipement. Le principal objectif d'une telle analyse est d'identifier les causes qui affectent le bon déroulement des transformations et de calculer la valeur des irréversibilités ou encore l'exergie détruite [89]. En thermodynamique l'exergie est une grandeur permettant de calculer le travail maximal que peut fournir un système à l'extérieur lorsqu'il se met à l'équilibre thermodynamique avec son environnement. Si l'énergie ne peut que se transformer sans jamais se détruire, l'exergie ne peut en revanche que diminuer dans les transformations réelles. Ce phénomène est lié à l'entropie du système et de son environnement, qui ne peut qu'augmenter au cours d'une transformation réelle, non réversible. L'objet de la présente étude est l'analyse énergétique et exergétique des étapes du nouveau cycle thermochimique Mg-Cl proposé voir tableau 6.7.

6.4.4.1 ANALYSE SELON LE PREMIER PRINCIPE

Quand une réaction chimique aura lieu, les liaisons des molécules qui entrent en réaction entre eux-mêmes seront brisées, par la suite les atomes et électrons seront réarrangés pour former d'autres molécules. Durant les réactions chimiques, la masse sera conservée, ainsi la masse des produits est égale à la masse des réactants. Cependant le nombre de moles des produits de la réaction peut être différent du nombre de moles des réactants.

Le principe de la conservation de l'énergie est applicable dans les cas où la réaction chimique aura lieu ou non, cependant les méthodes utilisées pour l'évaluation des propriétés diffèrent quelque peu des systèmes qui entrent en réaction et des systèmes qui restent inertes. Dans les tables thermodynamiques des propriétés des systèmes qui restent inertes chimiquement, les valeurs de l'énergie interne spécifique u , l'enthalpie h et l'entropie s correspondent à un état relatif et arbitraire où l'enthalpie (ou alternativement l'énergie interne) et l'entropie sont posées égale à zéro. Cette approche est très satisfaisante pour l'évaluation impliquant la

différence des valeurs des propriétés thermodynamiques entre les états de la même composition afin de supprimer l'état chronologique arbitraire. Cependant, quand une réaction chimique aura lieu, les réactifs changent et les produits se forment. Pour un système réactif, il est nécessaire d'évaluer les quantités telles que l'énergie interne massique, l'enthalpie massique et l'entropie massique, car il n'y a pas de changement dans leurs propriétés. On peut établir arbitrairement la valeur zéro à l'enthalpie pour l'élément stable chimiquement à l'état de référence standard définie par $T_0 = 298.15 \text{ K}$ et $P_0 = 1 \text{ atm}$.

L'enthalpie de l'élément à l'état standard est égale à son enthalpie de formation symbolisée par h_f° . L'enthalpie de formation est l'énergie dégagée ou absorbée quand le composé chimique est formé à partir de ces éléments. L'enthalpie spécifique du composé chimique à l'état autre que l'état standard est calculée par l'addition de la variation de l'enthalpie spécifique entre l'état standard et l'état voulu en plus de la valeur de l'enthalpie de formation.

Plusieurs considérations entrent en jeu quand l'équilibre d'énergie est établi pour un système réactif chimiquement. Il est nécessaire dans ce cas de déterminer le travail et le transfert de chaleur. Autres considérations sont reliées à la réaction de combustion, il est important de savoir les états et les conditions des réactifs avant que les réactions chimiques aient lieu. L'état des produits aussi doit être évalué. Selon le principe de la conservation de la masse pour un système sous un régime permanent la masse en terme de débit reste constante à l'entrée et à la sortie [70];

$$\sum_{entr} \dot{m} = \sum_{sortie} \dot{m} \quad 6.13$$

Pour un système ouvert en régime permanent la variation de l'énergie totale pour ce système est nulle ;

$$\dot{E}_{ent} - \dot{E}_{sor} = \frac{dE_{sys}}{dt} = 0 \quad 6.14$$

D'après le premier principe, l'énergie se conserve, donc l'énergie qui entre est égale à celle qui sort ;

$$\dot{E}_{ent} = \dot{E}_{sor} \quad 6.15$$

Pour un système ouvert et d'une manière générale, le premier principe de la thermodynamique, s'écrit comme suite ;

$$\dot{Q}_{ent} + \dot{W}_{ent} + \sum_{ent} \dot{m} \left(h + \frac{v_i^2}{2} + gz \right) = \dot{Q}_{sor} + \dot{W}_{sor} + \sum_{sor} \dot{m} \left(h + \frac{v_i^2}{2} + gz \right) \quad 6.16$$

Pour le cas présent, le premier principe peut être écrit ainsi ;

$$\dot{Q} - \dot{W} = \sum_{ent} \dot{m} \left(h + \frac{v_i^2}{2} + gz \right) - \sum_{sor} \dot{m} \left(h + \frac{v_i^2}{2} + gz \right) \quad 6.17$$

Et puisque nous examinons un système réactif chimiquement, l'enthalpie spécifique doit être exprimée relativement aux conditions standards

$$\bar{h} = \bar{h}_f^\circ + (\bar{h} - \bar{h}^\circ) \quad 6.32$$

où $\bar{h}_f^\circ$ est l'enthalpie spécifique de formation aux conditions standards en kJ.kmoles⁻¹, $\bar{h}$ est l'enthalpie spécifique sensible à l'état spécifique et $\bar{h}^\circ$ l'enthalpie spécifique sensible aux conditions standards.

On remplace 6.32 dans 6.17 nous aurons ;

$$\dot{Q} - \dot{W} = \sum_{ent} \dot{m} \left(\bar{h}_f^\circ + (\bar{h} - \bar{h}^\circ) + \frac{v^2}{2} + gz \right) - \sum_{sor} \dot{m} \left(\bar{h}_f^\circ + (\bar{h} - \bar{h}^\circ) + \frac{v^2}{2} + gz \right) \quad 6.33$$

Puisque le nombre de moles diffère entre les réactants et les produits de la réaction donc il devra intervenir

$$\dot{Q} - \dot{W} = \sum_{ent} \dot{m} \cdot N_r \left(\bar{h}_f^\circ + (\bar{h} - \bar{h}^\circ) + \frac{v_i^2}{2} + gz \right) - \sum_{sor} \dot{m} \cdot N_p \left(\bar{h}_f^\circ + (\bar{h} - \bar{h}^\circ) + \frac{v_i^2}{2} + gz \right) \quad 6.34$$

Le débit massique est supposé égale à l'unité, donc finalement l'équation 6.34 se réduit à :

$$\dot{Q} = \sum_{ent} N_r \left(\bar{h}_f^\circ + (\bar{h} - \bar{h}^\circ) \right)_r - \sum_{sor} N_p \left(\bar{h}_f^\circ + (\bar{h} - \bar{h}^\circ) \right)_p \quad 6.35$$

6.4.4.2 ANALYSE SELON LE DEUXIEME PRINCIPE

La variation de l'exergie d'un système ouvert s'écrit ainsi :

$$\Delta X = (H_2 - H_1) - T_0(S_2 - S_1) + m \frac{v_{i2}^2 - v_{i1}^2}{2} + mg(z_2 - z_1) \quad 6.36$$

L'exergie spécifique molaire en kJ.kmoles⁻¹ d'un système ouvert s'écrit:

$$\Delta x = (\bar{h}_2 - \bar{h}_1) - T_0(s_2 - s_1) + \frac{v_{i2}^2 - v_{i1}^2}{2} + g(z_2 - z_1) \quad 6.37$$

L'équation de l'équilibre de l'exergie pour n'importe quel système subissant une transformation pourra être exprimée explicitement de la sorte :

$$X_{ent} - X_{sor} - X_{det} = \frac{dX_{sys}}{dt} = 0 \quad 6.38$$

L'exergie détruite X_{det} est proportionnelle à l'entropie générée on peut reformuler cette équation comme suite :

$$X_{det} = T_0 S_{gen} \geq 0 \quad 6.39$$

Et comme l'exergie est une fonction d'état qui dépend que de l'état et initial et final et l'exergie est une propriété extensive, elle peut être exprimée de la manière suivante

$$X = m \cdot x \quad 6.40$$

Où x est l'exergie massique et m est la masse

Pour un système ouvert, et subissant des interactions chimiques,

$$\Sigma(1 - \frac{T_0}{T})Q - (W - P_0(V_2 - V_1)) + \Sigma_{ent} mX - \Sigma_{sor} mX - T_0 S_{gen} + X^{chm} = X_2 - X_1 \quad 6.41$$

L'exergie chimique, X^{chm} , est par définition le maximum de travail théorique que peut produire un système chimique. La somme de l'exergie thermique $((h - h_0) - T_0(s - s_0))$, l'exergie mécanique $(\frac{Vi_2^2 - Vi_1^2}{2} + g(z_2 - z_1))$ et de l'exergie chimique X^{chm} constitue l'exergie totale du système. Puisque le travail mécanique est nul dans ce cas et comme la variation de l'exergie totale du système par rapport au temps est aussi nulle donc l'équation 6.41 se réduit à :

$$\Sigma(1 - \frac{T_0}{T})Q + \Sigma_{ent} mX - \Sigma_{sor} mX - T_0 S_{gen} + X^{chm} = 0 \quad 6.42$$

Comme on s'intéresse à la performance des réactions chimiques en étude donc on va calculer le taux de destruction de l'exergie X_{det} représenté par $T_0 S_{gen}$ (entropie générée) dans l'équation 6.36. L'exergie détruite par unité de mole s'écrit donc :

$$\bar{x}_{det} = \Sigma_{ent} ((\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) + \bar{x}^{chm}) - \Sigma_{sor} ((\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) + \bar{x}^{chm}) + \Sigma(1 - \frac{T_0}{T_{réaction}})Q \quad 6.43$$

Après l'établissement des bilans de masse, d'énergie et d'exergie, des réactions chimiques pour chaque étape du cycle. L'enthalpie et l'entropie massique de chaque composé de la réaction chimique, sont évaluées comme suite :

$$dh = \int_{T_0}^{T_{réa}} C_p(T) \cdot dT \quad 6.44$$

$$ds = \int_{T_0}^{T_{réa}} C_p(T) \cdot \frac{dT}{T} - R \cdot \ln \frac{P_{réa}}{P_0} \quad 6.45$$

Selon la base de données du National Institute of Standards and Technology (NIST) [94], la capacité calorifique massique à pression constante, l'enthalpie et l'entropie spécifique sont exprimées en fonction de la température et plusieurs coefficients. Parmi tous les développements polynomiaux proposés dans les littératures de c_p , h et s , les plus utilisés et les plus précis sont les équations de Shomate.

$$c_{p,i} = A_i + B_i \cdot t + C_i \cdot t^2 + D_i \cdot t^3 + \frac{E_i}{t^2} \quad 6.46$$

$$\bar{h}_{t,i} - \bar{h}_{0,i} = A_i \cdot t + B_i \cdot \frac{t^2}{2} + C_i \cdot \frac{t^3}{3} + D_i \cdot \frac{t^4}{4} - E_i \cdot \frac{1}{t} + F_i - H_i \quad 6.47$$

$$\bar{s}_{t,i} = A_i \cdot \ln(t) + B_i \cdot t + C_i \cdot \frac{t^2}{2} + D_i \cdot \frac{t^3}{3} - E_i \cdot \frac{1}{2t^2} + G_i - R \cdot \ln \frac{P_{rea}}{P_0} \quad 6.48$$

$$t = \frac{T}{1000} \quad 6.49$$

Tableau 6.9 : Différents coefficients de l'équation de Shomate pour différents composés.,[95]

Composés	A	B	C	D	E	F	G	H
H2	33,0661	-11,3634	11,432816	-2,772874	-0,158558	-9,980797	172,7079	0
Mg (s)	26,54083	-1,533048	8,062443	0,57217	-0,174221	-8,501596	63,90181	0
HCl	32,12392	-13,458	19,86852	-6,853936	-0,049672	-101,6206	228,6866	-92,31201
MgCl2	78,30733	2,435888	6,858873	-1,728967	-0,729911	-667,5823	179,2693	-641,6164
Cl2	33,0506	12,2294	-12,0651	4,38533	-0,159494	-10,8348	259,029	0
H2O(g)	30,092	6,832514	6,793435	-2,53448	0,082139	-250,881	223,3967	-241,8264
O2(g)	29,659	6,137261	-1,186521	0,09578	-0,219663	-9,861391	237,948	0

Où T est la température spécifiée en Kelvin du composé considéré, et A, B, C, D, E, F, G, H sont des constantes données dans le tableau 6.9 pour chaque élément chimique i , qui entre en interaction chimique. R est la constante des gaz parfaits ; P_{rea} est la pression de la réaction et P_0 est la pression ambiante. Avec les valeurs des enthalpies et des entropies spécifiques, on peut calculer la valeur de l'exergie chimique spécifique x^{chm} pour chaque composé. L'exergie chimique basée sur la valeur de l'exergie de référence typique prise dans les conditions standard ($T_0 = 25^\circ\text{C}$ et $P_0 = 1 \text{ atm}$) est appelée l'exergie chimique standard.

Pour déterminer l'exergie chimique standard, de n'importe quel substance non présente dans la nature, on considère la réaction de cette substance avec d'autres composés pour les quels leur l'exergie chimique standard est connue.

Tableau 6.10 : Enthalpie et entropie standard spécifique des composés de la réaction chimique

Composés	Enthalpie de formation standard spécifique kJ/kmol	Entropie standard spécifique kJ/kmol
H ₂ (g)	0	130,6
Mg (s)	0	32,67
HCl(g)	-92310	186,9
MgCl ₂	-641620	89,62
Cl ₂	0	223,08
H ₂ O(g)	-241830	188,84
O ₂ (g)	0	205,07

$$\bar{x}^{chm} = -\Delta G + \sum_P N \cdot \bar{x}^{chm} - \sum_R N \cdot \bar{x}^{chm} \quad 6.50$$

Où ΔG est la variation de fonction de Gibbs ou l'énergie libre de la réaction à la température et pression standard (T_0, P_0) des réactifs et produits. La constante, N , exprime le nombre de mole des produits et réactifs des substances dont l'exergie chimique va être calculée.

La fonction de Gibbs G , s'exprime comme :

$$dG = H - TdS \leq 0 \quad 6.51$$

La fonction de Gibbs G est toujours négative ou nulle. Ainsi les réactions chimiques à la température et pression spécifiés procèdent toujours dans la direction de décroissement de la fonction de Gibbs, car dans le cas contraire, le deuxième principe de la thermodynamique ne sera pas respecté [89]. La réaction s'arrête et l'équilibre chimique est établi quand la fonction de Gibbs atteint sa valeur minimale. Ainsi le critère de l'équilibre chimique peut être exprimé comme :

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad 6.52$$

Par exemple, l'exergie chimique du dichloro manganèse $MgCl_2$ est obtenue à partir de ces éléments de base constitutifs de cette molécule, dont l'exergie chimique standard est déjà connue, la réaction de formation de cette molécule est comme suite :



Appliquant l'équation 6.50 à la réaction chimique précédente, le résultat est le suivant :

$$x_{\text{MgCl}_2}^{chm} = [g_{\text{MgCl}_2} - g_{\text{Mg}} - g_{\text{Cl}_2}](T_0, P_0) + x_{\text{Mg}}^{chm} + x_{\text{Cl}_2}^{chm} \quad 6.54$$

La variation de la fonction de Gibbs spécifique pour cette réaction est :

$$\begin{aligned} g_P - g_R &= (h - Ts)_{\text{MgCl}_2} - (h - Ts)_{\text{Mg}} - (h - Ts)_{\text{Cl}_2} = \\ &= (h_{\text{MgCl}_2} - h_{\text{Mg}} - h_{\text{Cl}_2}) - T(s_{\text{MgCl}_2} - s_{\text{Mg}} - s_{\text{Cl}_2}) \end{aligned} \quad 6.55$$

Où g_P et g_R représentent respectivement la fonction de Gibbs spécifique des produits et réactifs par Kmol. Dans les conditions standards, enthalpies et fonctions de Gibbs des éléments Mg et Cl_2 sont nulles car ces éléments sont chimiquement stables à ces conditions.

Ainsi,

$$g_R = h_{\text{Mg}} = h_{\text{Cl}_2} = 0 \quad 6.56$$

Et

$$g_P = g_{f_{\text{MgCl}_2}}^\circ \quad 6.57$$

Et

$$g_P = g_{f_{\text{MgCl}_2}}^\circ = h_{f_{\text{MgCl}_2}}^\circ - T_0(s_{\text{MgCl}_2}^\circ - s_{\text{Mg}}^\circ - s_{\text{Cl}_2}^\circ) \quad 6.58$$

Où l'exposant $^\circ$ indique les propriétés à T_0 et P_0 . En combinant 6.55 à 6.57 nous aurons

$$x_{\text{MgCl}_2}^{chm} = h_{f_{\text{MgCl}_2}}^\circ - T_0(s_{\text{MgCl}_2}^\circ - s_{\text{Mg}}^\circ - s_{\text{Cl}_2}^\circ) + x_{\text{Mg}}^{chm} + x_{\text{Cl}_2}^{chm} \quad 6.59$$

Avec ces procédures, on obtient l'exergie chimique standard des autres composés qui participent à la réaction chimique qui se déroule dans l'unité d'hydrolyse [96]. Les enthalpies, entropies et fonction de Gibbs de formation spécifiques des éléments qui constituent ces composés chimiques sont données dans le tableau 6.11.

Tableau 6.11 : Fonction de Gibbs et éxergie chimique standard spécifique des composés de la réaction chimique

Composés	Fonction de Gibbs de formation spécifique kJ/kmol	Exergie chimique standard spécifique kJ/kmol
H ₂ (g)	0	236090
Mg (s)	0	629370
HCl(g)	-95314	84531
MgCl ₂ (s)	-592113	160857
Cl ₂	0	123600
H ₂ O(g)	-228638	9437
O ₂ (g)	0	3970

6.4.5 ANALYSE ENERGETIQUE ET EXERGETIQUE DES REACTIONS DU CYCLE PROPOSE

6.4.5.1 ANALYSE DE LA PREMIERE ETAPE

Cette étape représente la décomposition du bichlorure de magnésium MgCl_2 solide est aussi une étape de production du Mg à l'état solide et une demi mole du gaz de chlore, comme c'est illustré sur la figure 6.17. Voici la réaction :



Le MgCl_2 est introduit dans un réacteur où sa température est élevée jusqu'à 250 à 350°C, le régime est supposé être permanent et la transformation est adiabatique. Dans cette étape, la dissociation du MgCl_2 est une réaction chimique endothermique

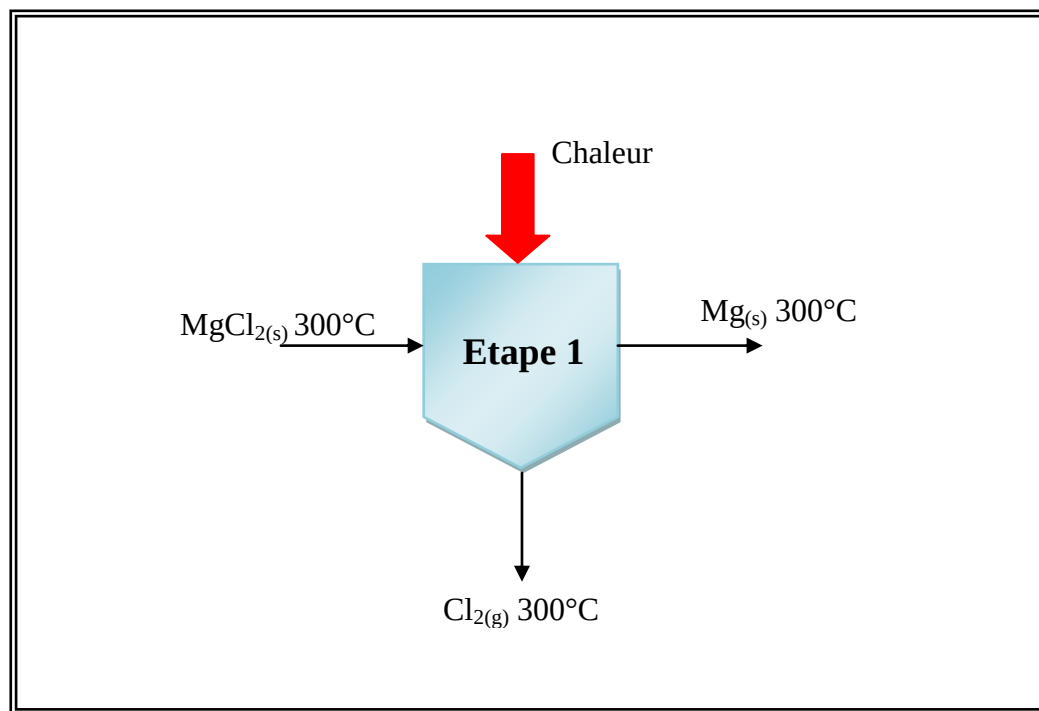


Figure 6.17 : Première étape du cycle ou étape de production du Mg et Cl_2

Le transfert de chaleur pour cette réaction chimique pourra être déterminé comme suit

$$Q = [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{\text{Mg}} + [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{\text{Cl}_2} - [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{\text{MgCl}_2} \quad 6.61$$

L'exergie détruite spécifique, s'écrit :

$$\begin{aligned} \bar{x}_{dét} &= N_{MgCl_2} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{MgCl_2} - N_{Mg} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{Mg} \\ &- N_{Cl_2} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{Cl_2} \\ &+ \left(1 - \frac{T_0}{T_{réaction}}\right) Q \end{aligned} \quad 6.62$$

6.4.5.2 ANALYSE DE LA SECONDE ETAPE

Dans cette étape voir figure 6.18, le chlore est chauffé avec de la vapeur d'eau jusqu'à ce qu'il produise l'oxygène O₂ et l'acide chlorhydrique HCl. Cette réaction est une transformation adiabatique et endothermique, voici la forme de cette réaction :



La plage de température de cette réaction varie de 450°C à 500°C. La température dans cette phase du cycle est la plus élevée. Donc la condition principale pour que ce cycle thermochimique puisse fonctionner est d'avoir une source thermique dont la plage de température est de 450 à 500°C.

Le transfert de chaleur pour cette réaction chimique pourra être déterminé comme suit

$$Q = [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{HCl} + [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{O_2} - [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{Cl_2} - [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{H_2O} \quad 6.64$$

L'exergie détruite spécifique, s'écrit :

$$\begin{aligned} \bar{x}_{dét} &= N_{Cl_2} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{Cl_2} + N_{H_2O} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{H_2O} \\ &- N_{HCl} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{HCl} - N_{O_2} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{O_2} \\ &+ \left(1 - \frac{T_0}{T_{réaction}}\right) Q \end{aligned} \quad 6.65$$

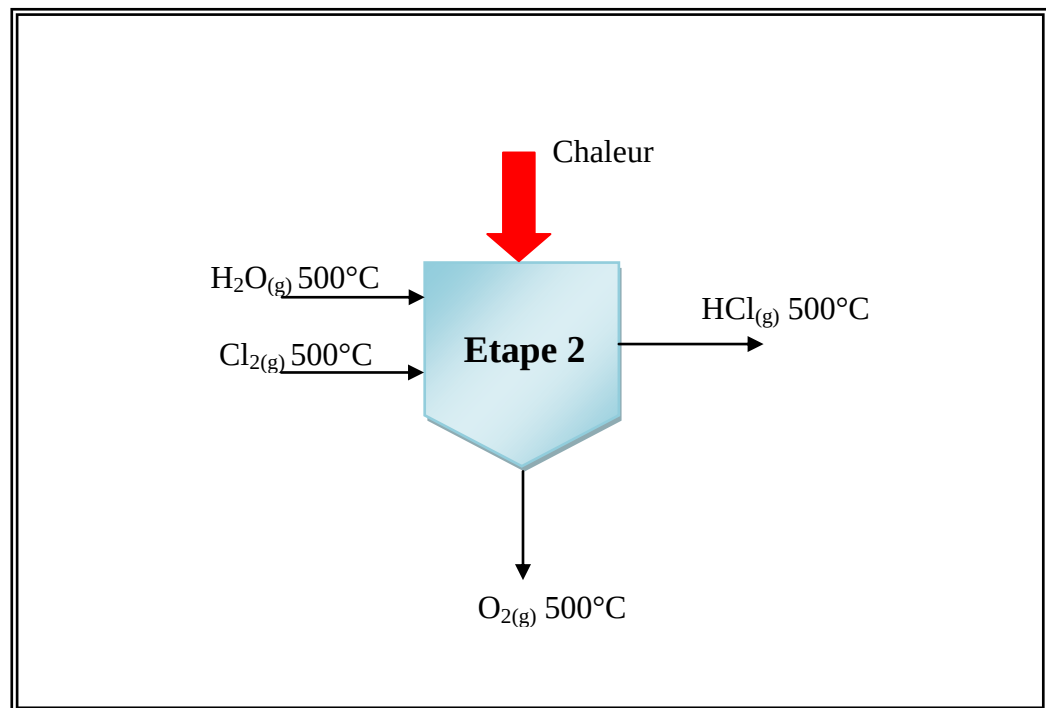


Figure 6.18 : Deuxième étape du cycle ou étape de production du HCl et O₂

6.4.5.3 ANALYSE DE LA TROISIEME ETAPE

Dans l'étape de production d'hydrogène, le gaz du chlorure d'hydrogène HCl et du magnésium Mg solide entrent en réaction pour produire de l'hydrogène H₂ gazeux et du bichlorure Magnésium de cuivre MgCl₂ solide, voir la figure 6.19.



La température nécessaire à la réalisation de cette réaction, est inférieure à 100°C. Cette réaction est une transformation adiabatique et endothermique.

Le transfert de chaleur pour cette réaction chimique pourra être déterminé comme suit

$$Q = [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{\text{H}_2} + [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{\text{MgCl}_2} - [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{\text{HCl}} + [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{\text{Mg}} \quad 6.67$$

L'exergie détruite spécifique, s'écrit :

$$\begin{aligned}
& \bar{x}_{dét} \\
&= N_{Mg} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{Mg} + N_{HCl} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{HCl} \\
&- N_{MgCl_2} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{MgCl_2} - N_{H_2} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{H_2} \\
&+ \left(1 - \frac{T_0}{T_{réaction}}\right) Q
\end{aligned} \tag{6.68}$$

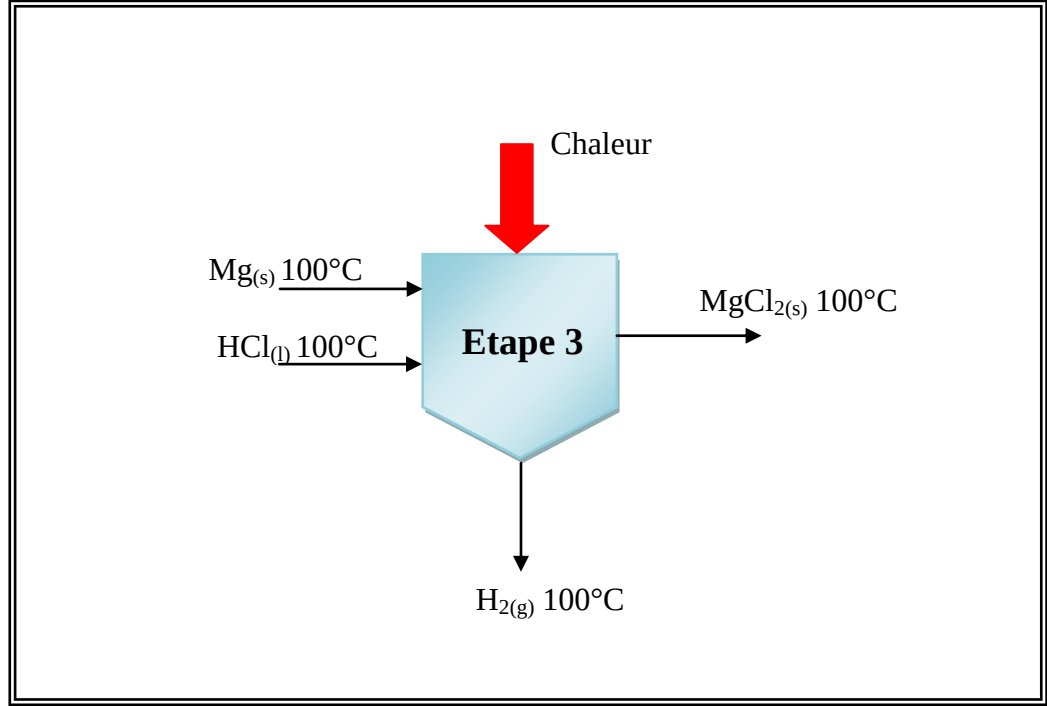


Figure 6.19 : Troisième étape du cycle ou étape de production du H_2

6.4.6 ANALYSE DES RENDEMENTS

Une analyse exergetique est impérative à fin d'identifier les éléments du système dont l'irréversibilité ou l'exergie détruite est la plus élevée ainsi que les processus qui causent ces effets. Seulement une partie de l'exergie détruite peut être évitée car ce taux d'exergie détruite pour tous système est imposé par des contraintes physiques, technologiques et économiques. Il existe un taux d'exergie détruite inévitable et un taux d'exergie détruite évitable, ce dernier taux est une opportunité pour l'amélioration de l'efficacité thermodynamique du système.

Le rendement exergetique peut être évalué comme suite.

$$\eta_{ex} = \frac{x_{sor}}{x_{ent}} \quad 6.69$$

Où x_{ent} est l'exergie qui entre avec les réactifs plus la chaleur, dans le cas d'une réaction endothermique et x_{sor} est l'exergie qui quitte le système avec les produits de la réaction en plus de la chaleur dans le cas d'une réaction exothermique. En utilisant l'équilibre exergetique pour un système en réaction chimique, le rendement exergetique ou parfois appelé rendement selon le deuxième principe de la thermodynamique, pourra être réécrit comme:

$$\eta_{ex} = 1 - \frac{x_{détruite}}{x_{entré}} \quad 6.70$$

En se basant sur les hypothèses mentionnées au début de ce chapitre et pour faciliter le calcul des rendements énergétique et exergetique, on va prendre seulement les trois principales étapes citées précédemment en assumant que les pertes de chaleurs sont nulles. Le rendement énergétique global de la centrale de production d'hydrogène du cycle Mg-Cl ; η_{en} , peut être exprimé comme étant la fraction d'énergie fournie Q_f par l'énergie utile basée sur le pouvoir calorifique supérieur de l'hydrogène, PCS_{H_2} [66].

$$\eta_{en} = \frac{PCS_{H_2}}{Q_f} \quad 6.71$$

Où PCS_{H_2} pouvoir calorifique supérieur par kmole d'hydrogène et Q_f l'énergie totale fournie pour produire un kmole d'hydrogène. Le pouvoir calorifique supérieur d'hydrogène est évalué à : $PCS_{H_2} = 286030 \text{ kJ/kmole } H_2$.

L'équilibre exergetique pourra être formulé pour déterminer le rendement exergetique pour les systèmes qui entrent en réaction. Puisque le régime permanent est établi, le flux d'exergie

à l'entrée est égale au flux d'exergie à la sortie plus le flux d'exergie détruite dans le système. Supposons que la centrale de production d'hydrogène est bien isolée, dans ce cas il n'y a pas de transfert d'exergie accompagnant le transfert de chaleur, et comme il n'y a pas de travail, en conséquence, l'exergie sort avec les produits de la réaction.

6.4.7 DISCUSSION DES RESULTATS

Dans cette section nous allons comparés quelques résultats des travaux des références [96-97] avec nos résultats. Pour la variation de la quantité de chaleur de la première réaction chimique, une comparaison entre les quantités de chaleurs calculées avec celle des travaux de la référence [96] montre que les résultats des deux figures (6.20 et 6.21) ont une allure identique. Cela va nous servir comme une validation de notre modèle. On pourra par la suite continuer notre étude en appliquant la méthode adoptée en l'occurrence la méthode exergétique.

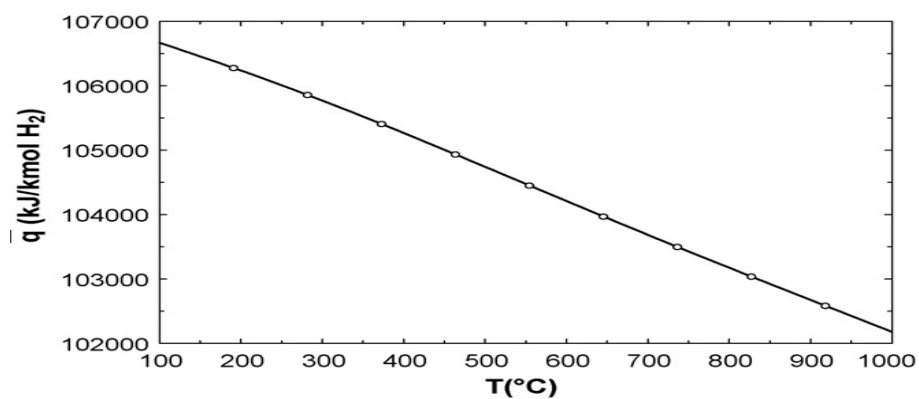


Figure 6.20 : Variation de la chaleur de réaction en fonction de la température dans les travaux de la référence [96]

6.4.7.1 DISCUSSION DES RESULTATS DE L'ETAPE 1

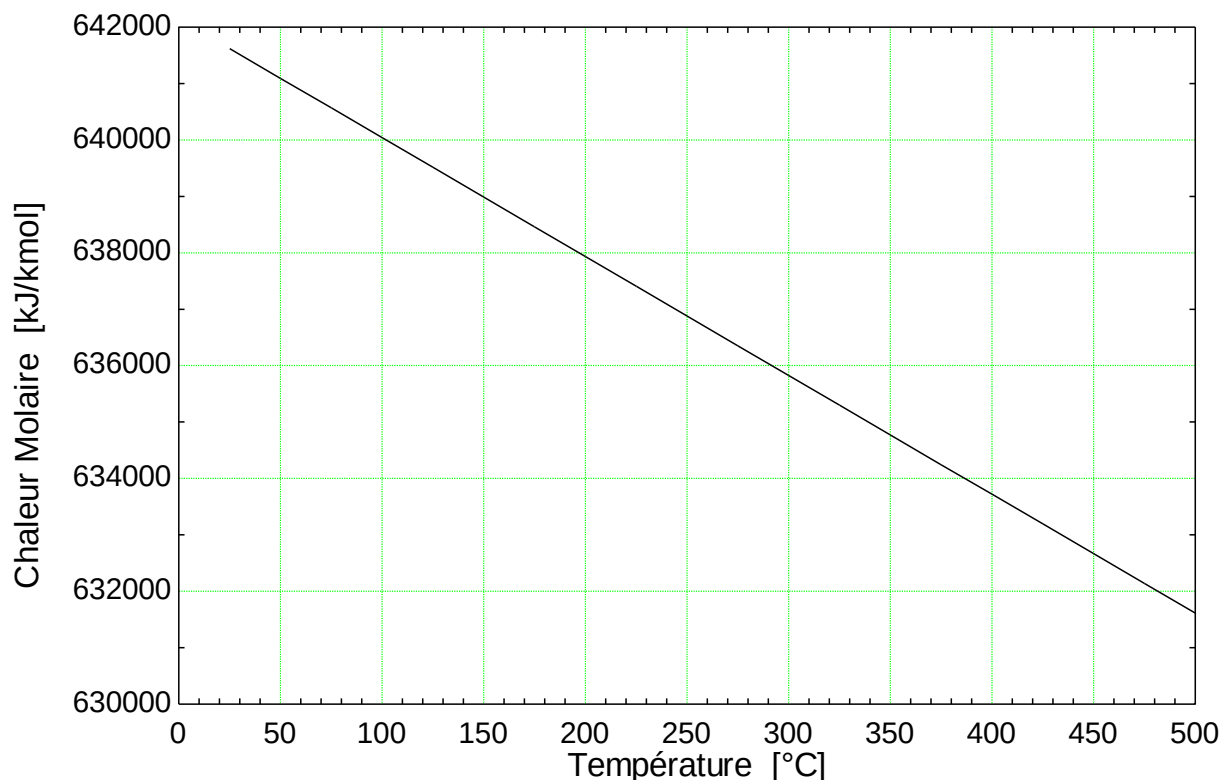


Figure 6.21 : Variation de la chaleur de réaction en fonction de la température.

La figure 6.21 montre la variation des quantités de chaleurs en kJ/kmoles en fonction de la variation des températures de la réaction chimique produite lors du processus de la première étape $[\text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{Q} \rightarrow \text{Mg}(\text{s}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g})]$. Les températures de la réaction varient dans l'intervalle de 0°C à 500°C. Cet intervalle de température reste le même pour la première et la seconde étape, il est choisi pour les raisons suivantes : (i) La centrale solaire ne peut pas délivrer plus que 600°C à la centrale de production d'hydrogène car cette station solaire alimente en parallèle un autre module qui se résume dans le réacteur de la deuxième étape, (ii) Une partie de cette énergie thermique pourra alimenter éventuellement une turbine à vapeur pour la production de l'énergie électrique destinée à l'électrolyseur dans le cas où on choisisse un cycle thermo-électrochimique. La réaction chimique est de nature endothermique dans cette étape. On remarque d'après la figure 6.21 que la quantité de chaleur produite est fournie au système par le milieu extérieur. Suivant que la température de la réaction augmente, la quantité de la chaleur de réaction diminue. Il est préférable de travailler à des hautes températures afin d'économiser la quantité de chaleur fournie et d'augmenter par conséquent la performance du cycle. Le choix de la tour solaire à la place des concentrateurs cylindro-parabolique est fortement justifié dans ce cas. L'allure de la courbe est presque linéaire.

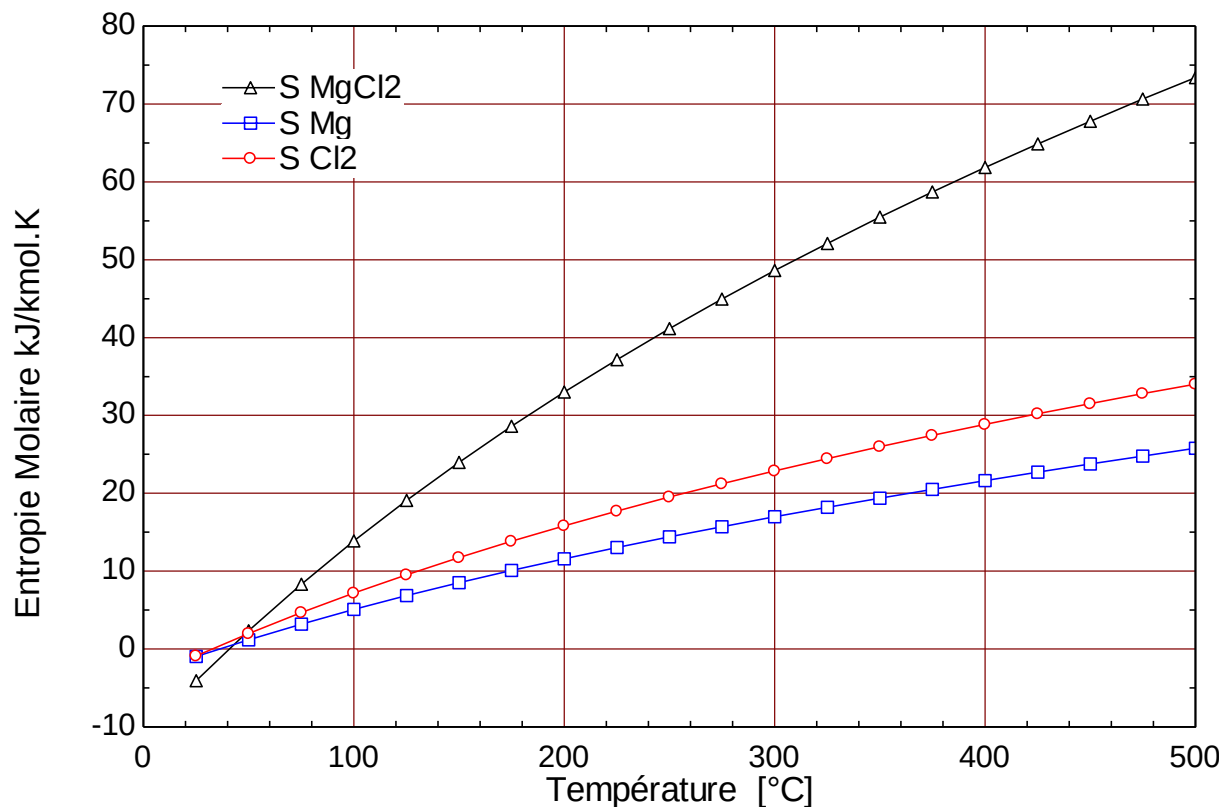


Figure 6.22 : Variation de l'entropie molaire des molécules de la réaction de l'étape 1 en fonction de la température

La figure 6.22 nous montre la variation de l'entropie spécifique des composés chimiques qui rentrent en interaction dans la première unité en fonction de la température de réaction. On remarque que les valeurs des entropies des molécules s'élèvent avec la température mais d'une manière moins rapide. Cette élévation de la valeur de l'entropie est due principalement aux irréversibilités du transfert de chaleur qui font que l'entropie est continuellement en croissance pour un système isolé ou fermé. Puisque l'entropie est considérée comme un outil de mesure du désordre moléculaire, quand un système devient plus désordonné, les positions de ces molécules deviennent moins prédictibles et son entropie augmente.

La figure 6.23 illustre la variation de l'exergie détruite spécifique en fonction de la température de la réaction pour la première étape du cycle, pour plusieurs valeurs de la température ambiante. L'exergie détruite baisse d'une manière non linéaire avec l'augmentation de la température de réaction pour les différentes températures ambiantes. Contrairement à l'énergie, la valeur de l'exergie dépend au même temps de l'état du milieu extérieur ainsi que l'état du système. Pour cette raison, on a fait varier la température

ambiante pour le cas de l'exergie détruite, vu qu'à la ville de Laghouat, les températures ambiantes peuvent varier entre 0°C en hiver et 50°C en été.

Il est clair d'après le deuxième principe de la thermodynamique que l'énergie possède une qualité. L'analyse des rendements selon le premier et le deuxième principe de la thermodynamique nous montre que quand la température est très élevée, la plus grande part de l'énergie thermique est convertie en travail utile et c'est ce qui coïncide avec la définition de

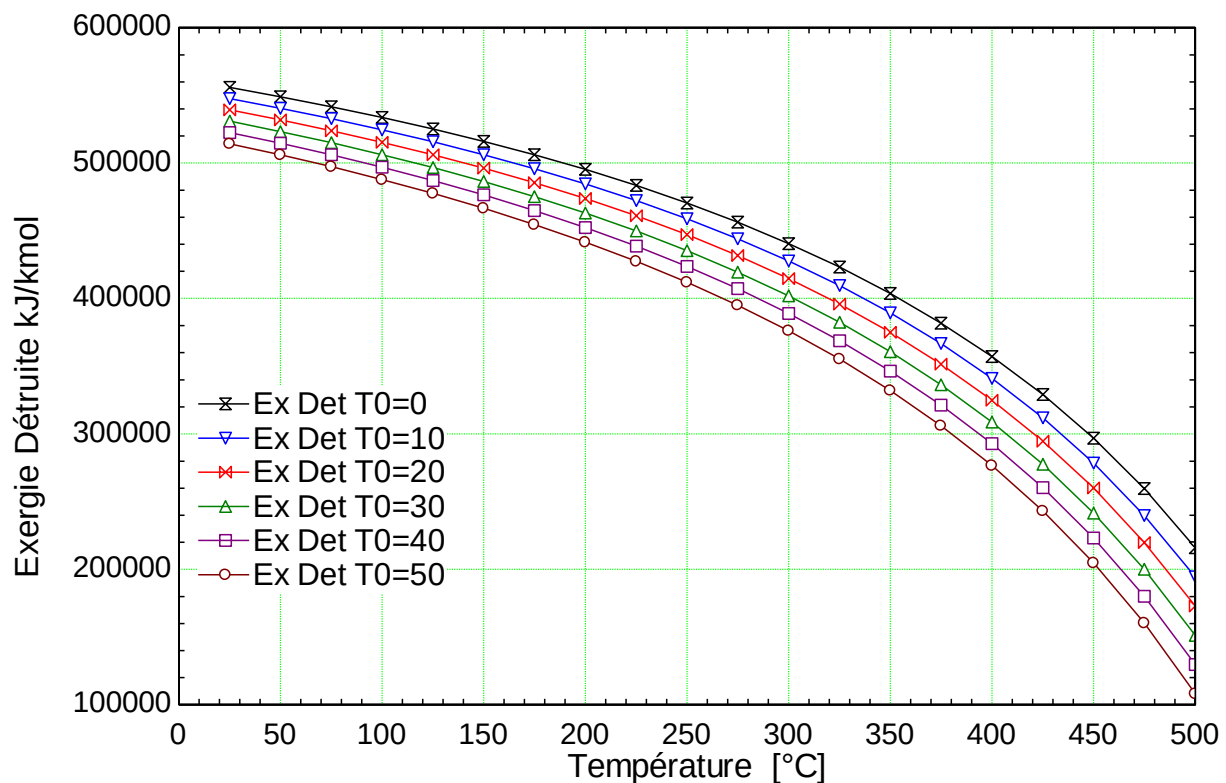


Figure 6.23 : Variation de l'exergie détruite en fonction de la variation de température de réaction pour plusieurs valeurs de températures ambiantes.

L'exergie. En d'autres termes, *plus élevée est la température, meilleure est la qualité de l'énergie*. Et qui dit qualité d'énergie dit exergie. A partir de ces considérations les courbes de l'exergie détruite de la figure 6.23 sont en régression avec l'élévation de la température. L'exergie détruite diminue avec l'augmentation de la température ambiante. Les irréversibilités, telle que le transfert de chaleur et les réactions chimiques, génèrent toujours de l'entropie et toutes transformations produisant de l'entropie provoquent la destruction de l'exergie. Il n'existe pas dans la nature un processus réversible et par suite l'exergie est en voie de destruction, ainsi l'exergie de l'univers thermodynamique est en décroissance continue. *Plus importante est l'irréversibilité durant un processus, plus considérable est la destruction de l'exergie.*

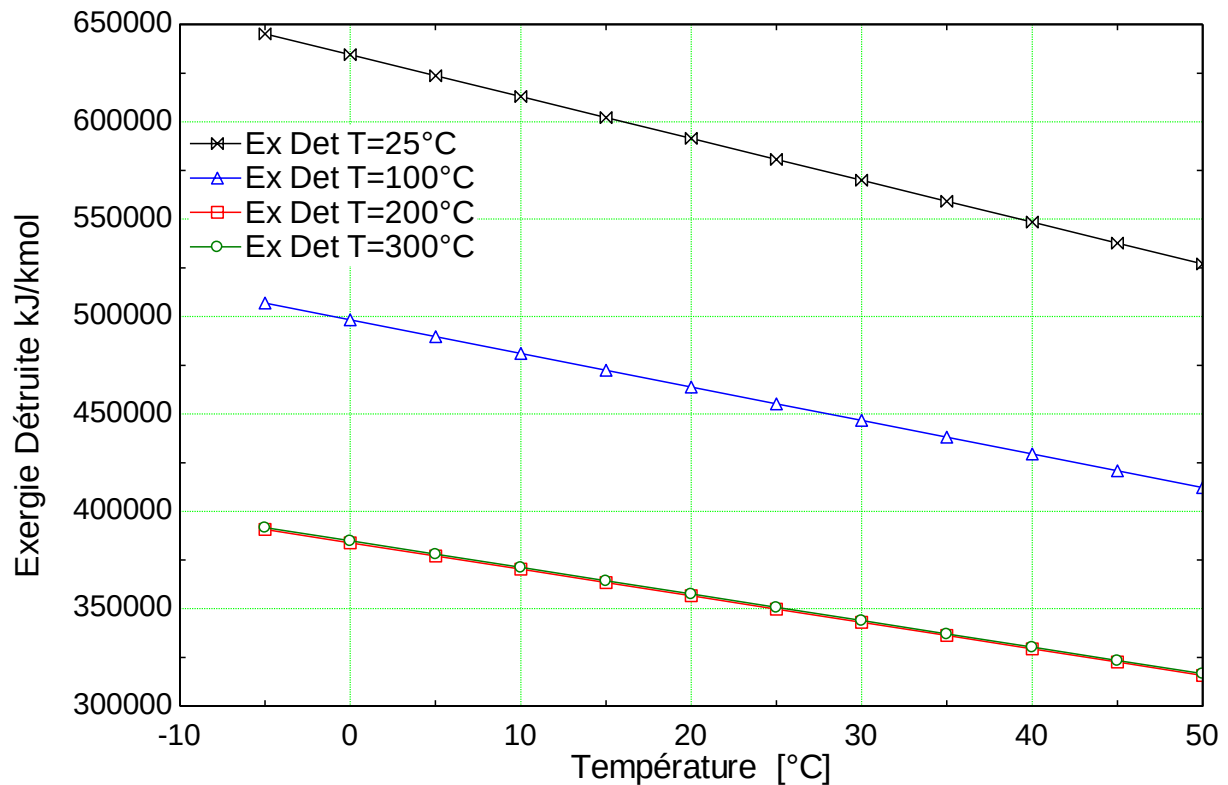


Figure 6.24: Variation de l'exergie détruite en fonction de la variation de température ambiante pour plusieurs valeurs de températures de réactions.

On constate que l'effet de la variation de la température ambiante, dans la figure 6.24, est significatif sur l'exergie détruite, vu que l'exergie est une combinaison entre le système et son environnement. A chaque fois que la température ambiante est en hausse, l'exergie détruite est en hausse aussi. L'exergie détruite est en fonction de l'entropie générée et la température absolue, puisque ces deux termes sont toujours positifs pour les processus irréversibles et à la limite, nuls pour les processus réversibles, donc l'exergie détruite est une quantité toujours positive ou nulle.

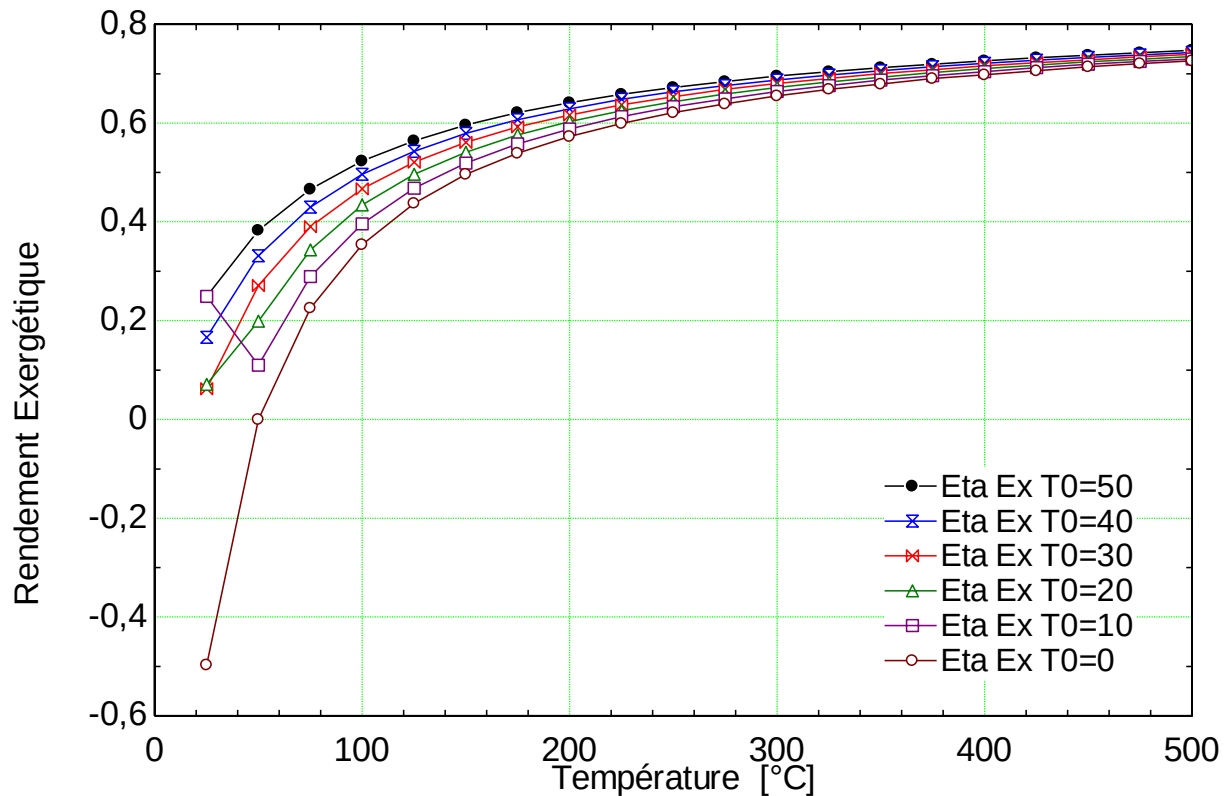


Figure 6.25 : Variation du rendement exergétique en fonction de la variation de température de réaction pour différentes températures ambiantes.

Le rendement exergétique de cette étape, figure 6.25, varie entre 0.23 et 0.69, il croît avec l'augmentation de la température de la réaction, car aux températures élevées, la qualité de l'énergie augmente et par suite l'exergie du processus sera meilleure alors que les irréversibilités baissent et c'est la cause principale de l'amélioration du rendement exergétique. On constate que dans la zone des basses températures les rendements sont quasi nuls ou parfois même négatifs alors que leur croissance devient très rapide dans les hautes températures.

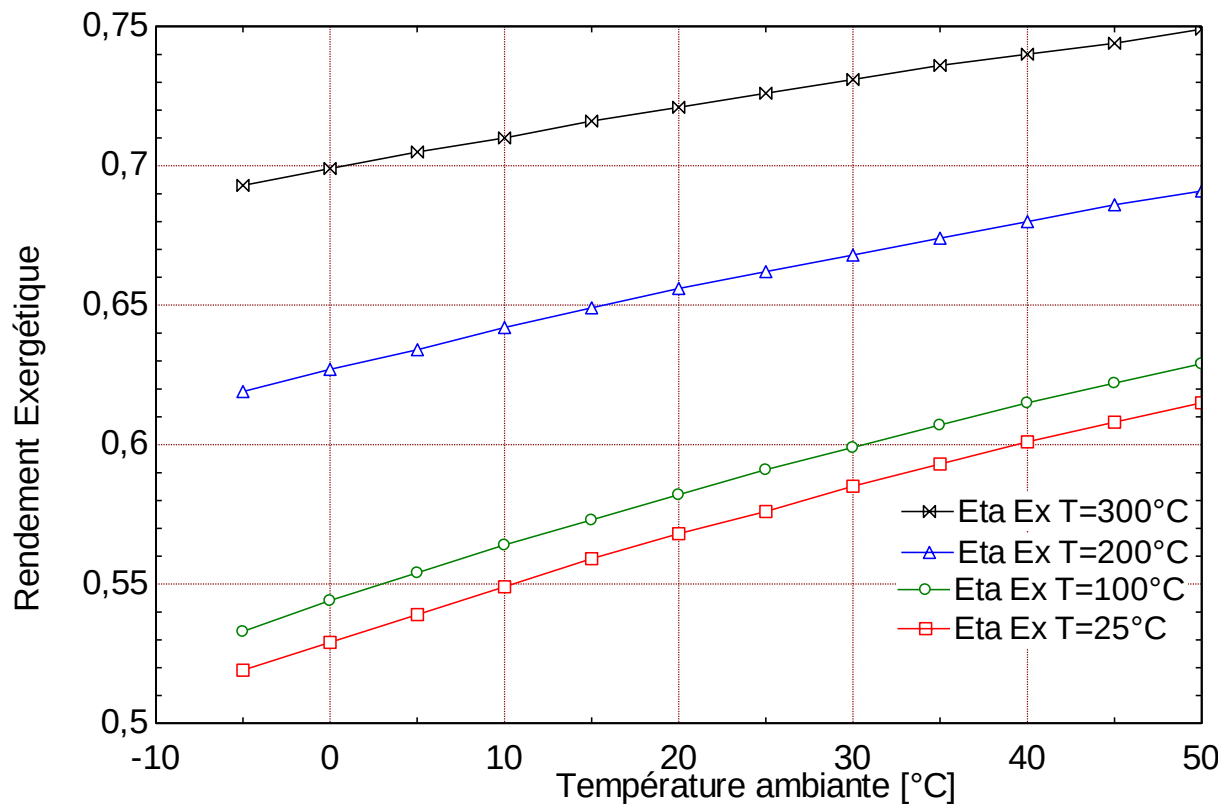


Figure 6.26 : Variation du rendement éxergétique en fonction de la variation de température ambiante pour différentes températures de réaction.

Contrairement à la température de réaction, la température ambiante comme le montre la figure 6.26, a un effet signification sur le rendement éxergétique. A chaque fois que la température du milieu extérieur augmente le rendement éxergétique croit rapidement d'une manière presque linéaire.

6.4.7.2 DISCUSSION DES RESULTATS DE L'ETAPE 2

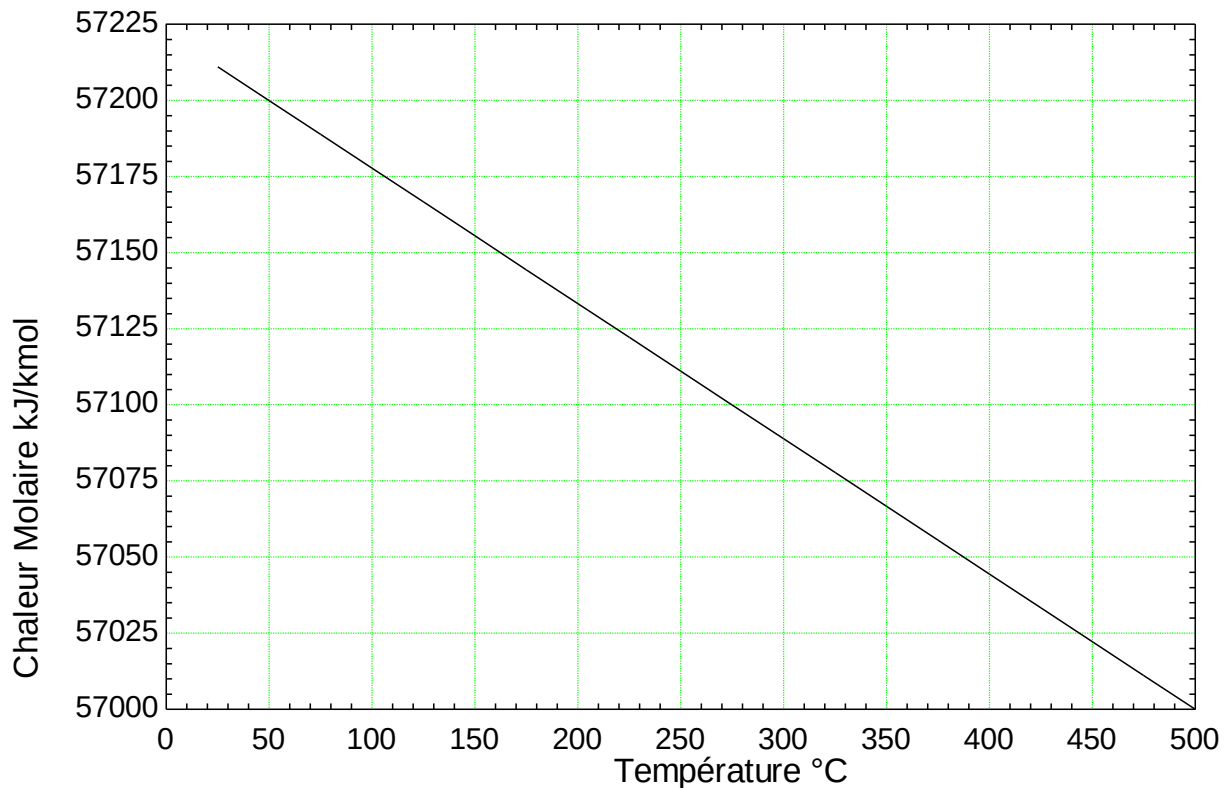


Figure 6.27 : Variation de la chaleur de réaction en fonction de la température.

La figure 6.27 montre la variation des quantités de chaleurs en kJ/kmoles en fonction de la variation des températures de la réaction chimique produite lors du processus de la seconde étape $[\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l/g}) + Q \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})]$. Les températures de réaction varient dans l'intervalle de 0°C à 500°C . La réaction chimique est de nature endothermique dans cette étape. Suivant que la température de la réaction augmente, la quantité de la chaleur de réaction diminue. Il est préférable de travailler à des hautes températures afin d'économiser la quantité de chaleur fournie et d'augmenter par conséquent la performance du cycle. L'allure de la courbe est presque linéaire.

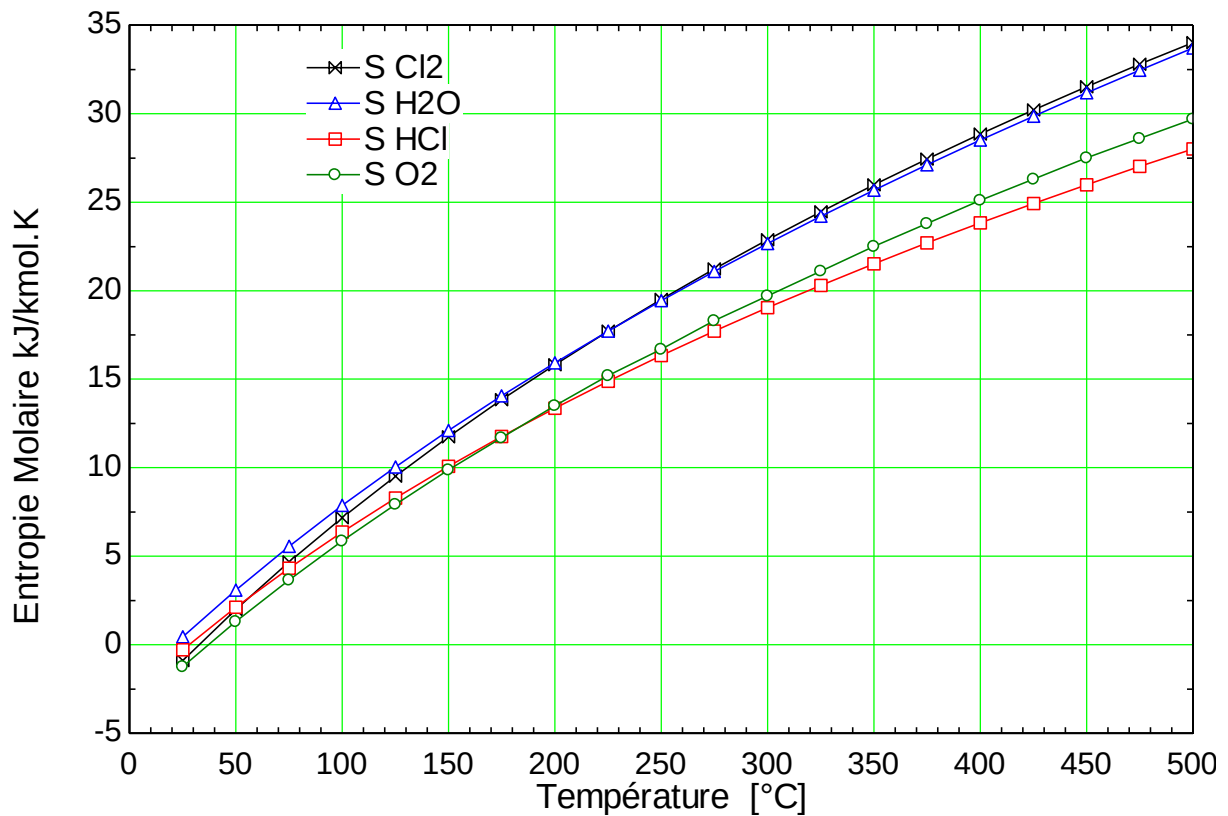


Figure 6.28 : Variation de l'entropie molaire des molécules de la réaction de l'étape 2 en fonction de la température

La figure 6.28 nous montre la variation de l'entropie spécifique des composés chimiques qui rentrent en interaction dans la seconde unité en fonction de la température de réaction. On remarque que les valeurs des entropies des molécules s'élèvent avec la température mais d'une manière moins rapide. Cette élévation de l'entropie est due principalement aux irréversibilités du transfert de chaleur. Puisque les réactifs et les produits de cette réaction sont principalement à la phase gazeuse, les valeurs et les allures de leurs entropies sont très proches.

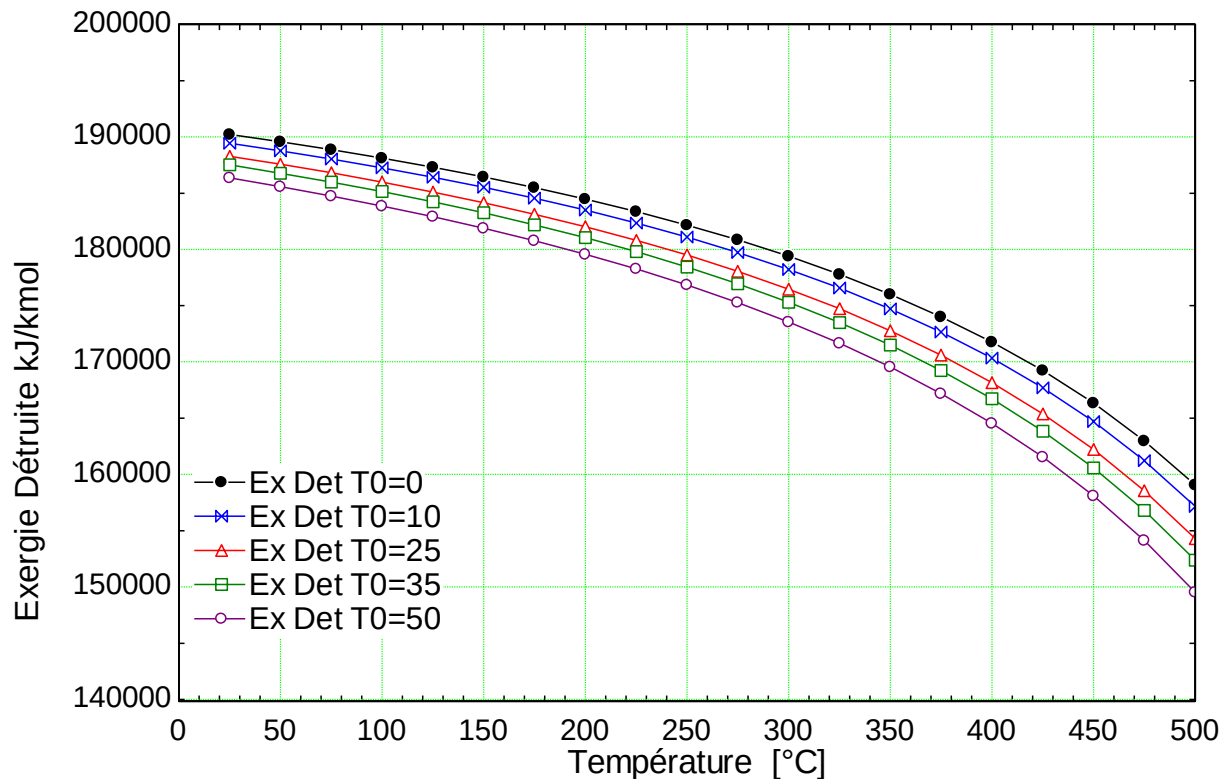


Figure 6.29 : Variation de l'exergie détruite en fonction de la variation de température de réaction pour plusieurs valeurs de température ambiante

La figure 6.29 illustre la variation de l'exergie détruite spécifique en fonction de la température de la réaction pour la seconde étape du cycle proposé, pour plusieurs valeurs de la température ambiante. L'exergie détruite baisse d'une manière non linéaire avec l'augmentation de la température de réaction pour les différentes températures ambiantes.

Les courbes de l'exergie détruite de la figure 6.29 sont en régression avec l'élévation de la température. L'exergie détruite diminue avec l'augmentation de la température ambiante. Les irréversibilités, telle que le transfert de chaleur et les réactions chimiques, génèrent toujours de l'entropie et toutes transformations produites de l'entropie provoquent la destruction de l'exergie.

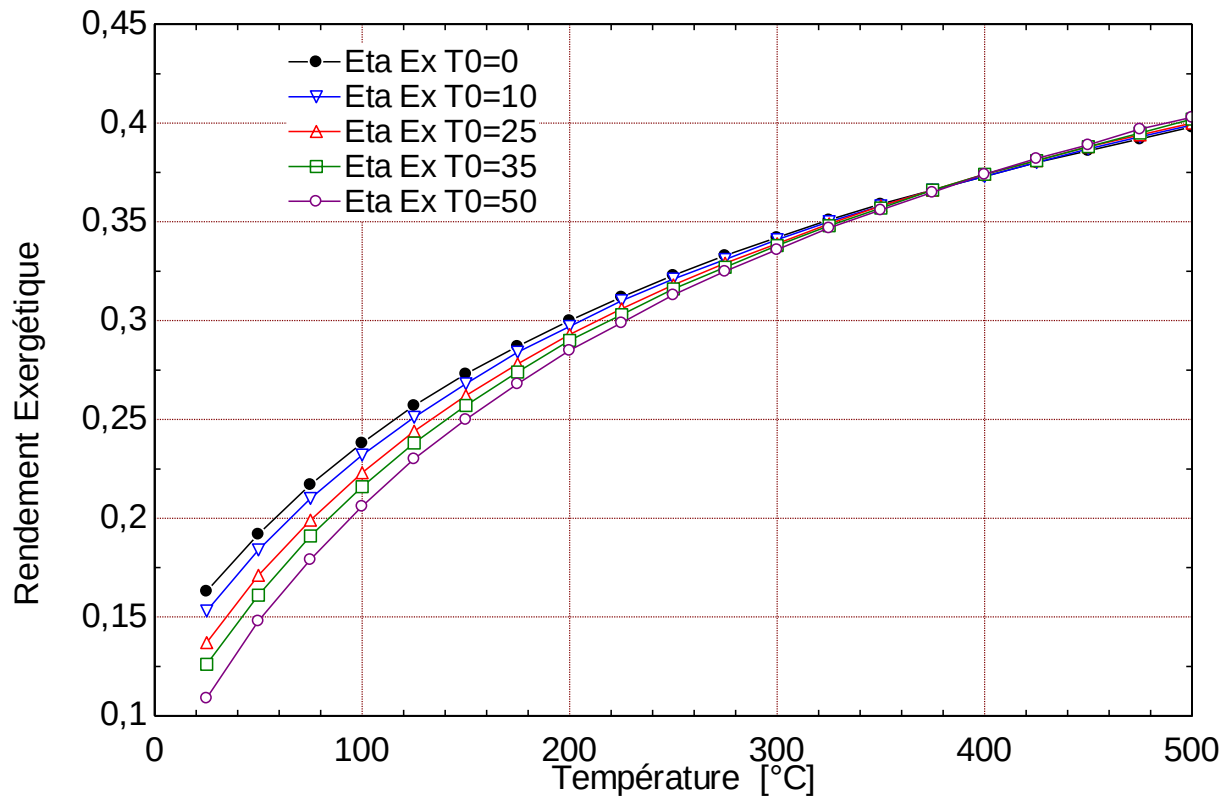


Figure 6.30 : Variation du rendement exergétique en fonction de la variation de température de la réaction pour différentes températures ambiantes.

Le rendement exergétique de cette étape, figure 6.30, varie entre 0.1 et 0.4, il croît avec l'augmentation de la température de la réaction, car aux températures élevées, la qualité de l'énergie augmente et par suite l'exergie du processus sera meilleure alors que les irréversibilités baissent et c'est la cause principale de l'amélioration du rendement exergétique. On constate que dans la zone des basses températures les rendements sont quasi nuls alors que leur croissance devient très rapide dans les hautes températures.

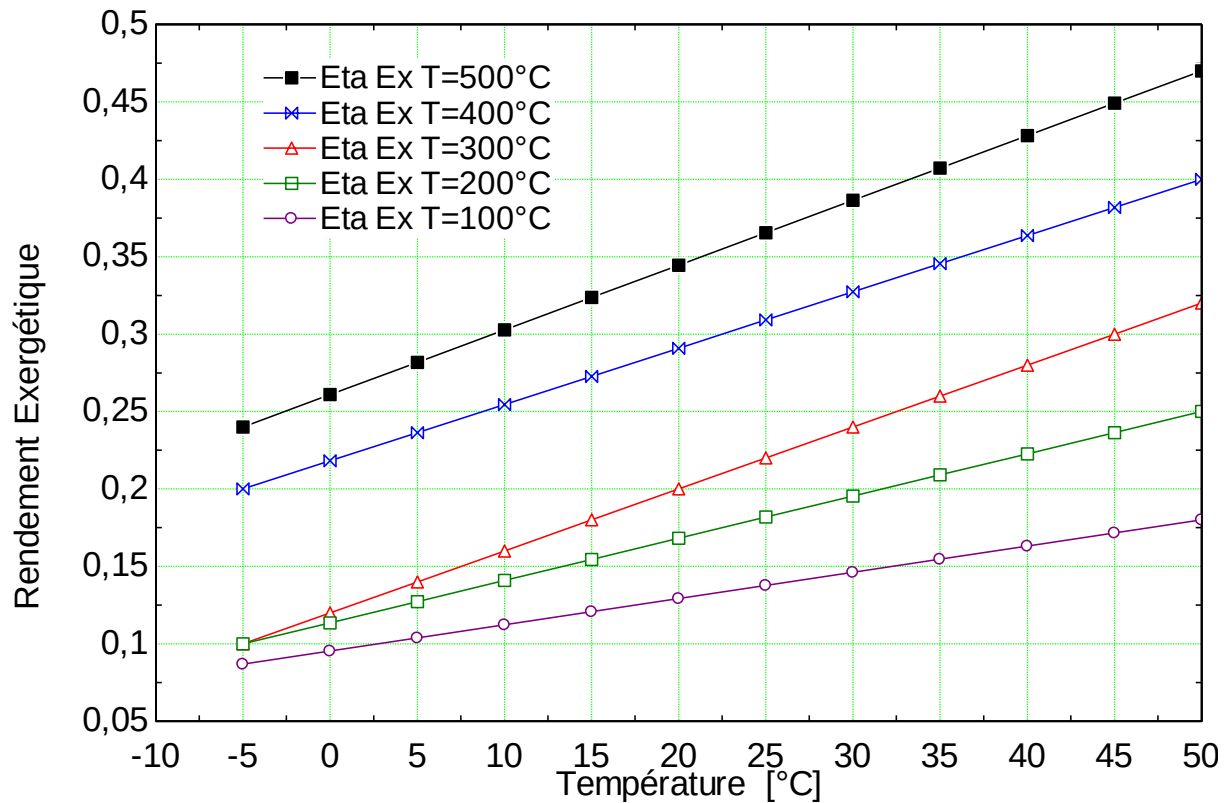


Figure 6.31 : Variation du rendement éxergétique en fonction de la variation de température ambiante pour différentes températures de réaction.

La température ambiante, comme le montre la figure 6.31 a un effet signification sur le rendement éxergétique. A chaque fois que la température du milieu extérieur augmente le rendement éxergétique croît rapidement d'une manière presque linéaire.

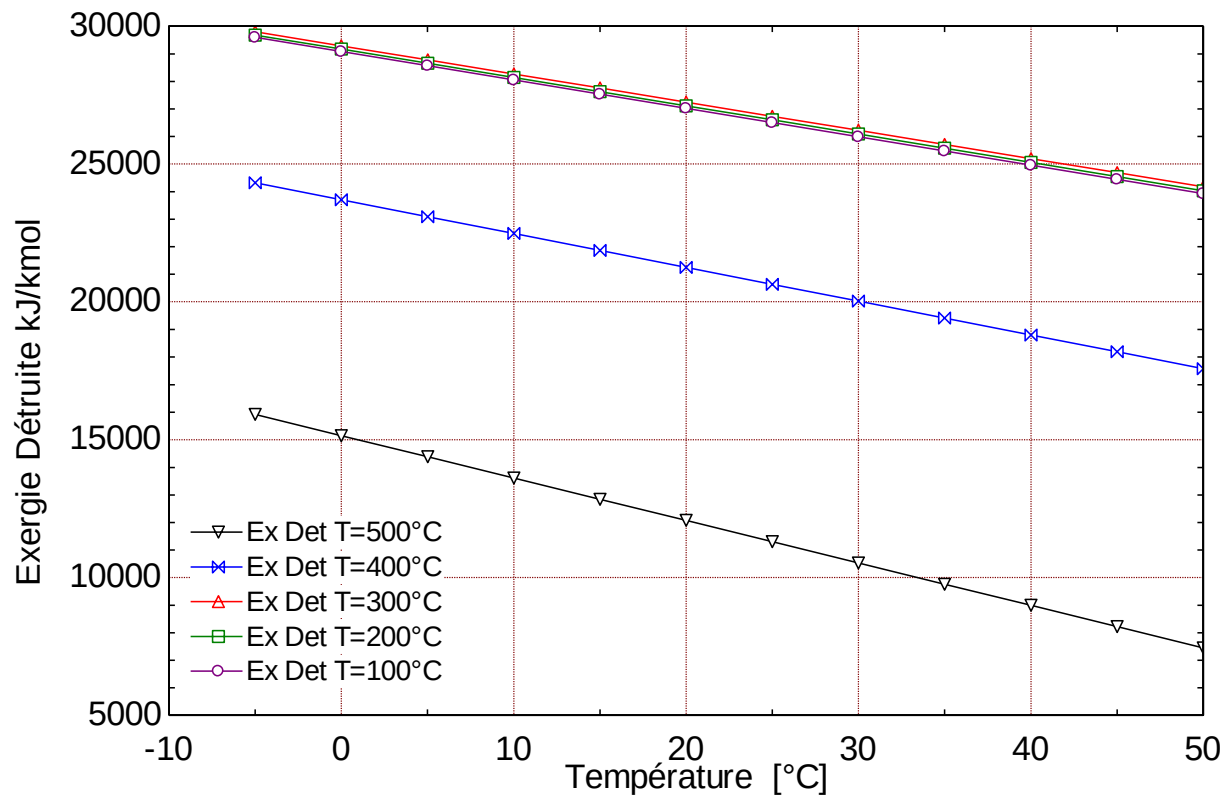


Figure 6.32: Variation de l'exergie détruite en fonction de la variation de température ambiante pour plusieurs valeurs de température de réaction.

On constate que l'effet de la variation de la température ambiante, dans la figure 6.32, est significatif sur l'exergie détruite, Donc à chaque fois que la température ambiante est en hausse, l'exergie détruite est en hausse aussi.

Les figures 6.33 et 6.34 montrent l'allure du rendement exergetique en fonction de la variation de température de réaction pour plusieurs valeurs de la température ambiante et pour différentes pressions 1, 3 et 10 bars. On constate que l'effet de faire varier le paramètre pression est très positif pour cette réaction chimique. Le rendement exergetique de cette réaction pour une pression atmosphérique était aux alentours de 0.42. il faut le rappeler que cette réaction se fait d'une manière complète et spontanée à des températures très élevées, 1000 K [98].

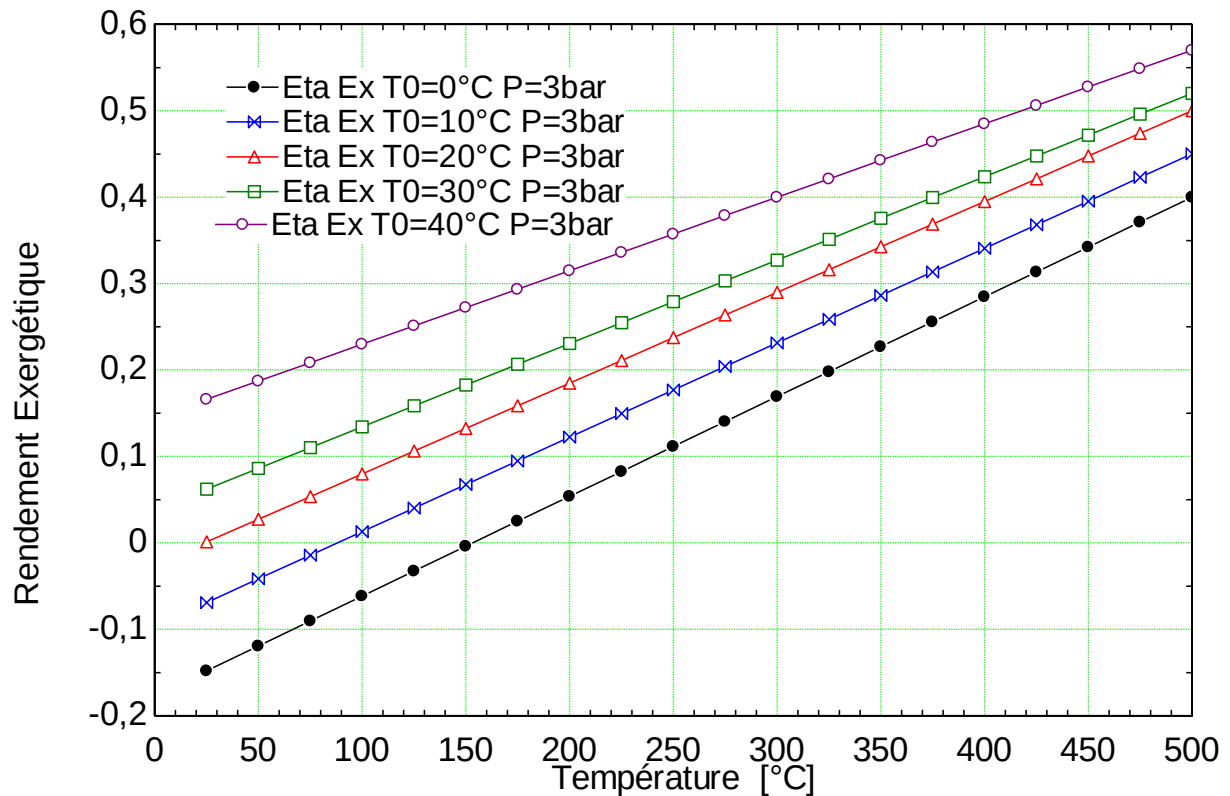


Figure 6.33: variation du rendement exergetique en fonction de la variation de température de réaction pour plusieurs valeurs de température ambiante et pour une pression constante $P=3\text{bars}$.

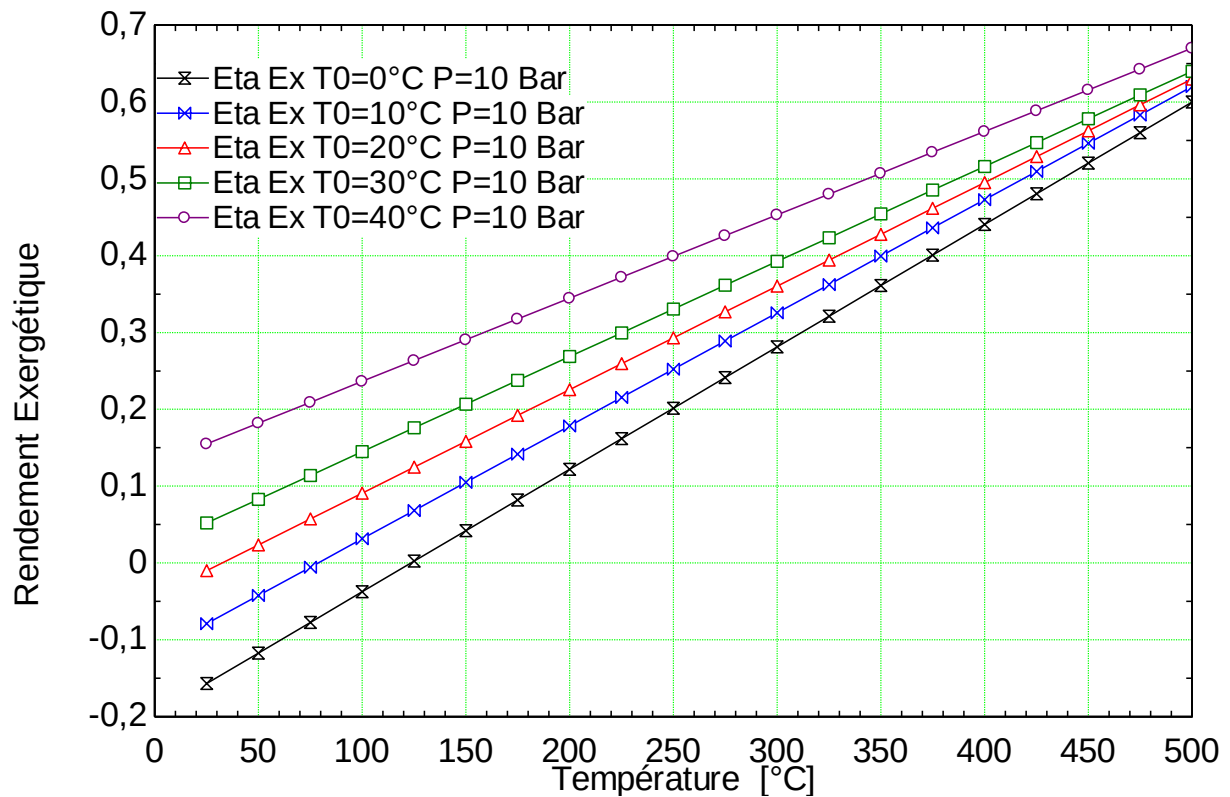


Figure 6.34: Variation du rendement exergetique en fonction de la variation de température de réaction pour plusieurs valeurs de température ambiante et pour une pression constante $P=10\text{bars}$.

Pour une pression de 3 bars et une température ambiante de 40°C et une température de réaction de 500°C le rendement a dépassé 0.5. Pour une pression de 10 bars le rendement peut atteindre 0.68 pour les mêmes conditions précédentes. Il est très souhaitable de faire intervenir la pression pour ce cas-ci mieux que de faire élever la température à des niveaux qui dépassent les capacités des équipements.

6.4.7.3 DISCUSSION DES RESULTATS DE L'ETAPE 3

La figure 6.35 montre la variation des quantités de chaleurs en kJ/kmoles de H_2 en fonction de la variation des températures de la réaction chimique produite lors du processus de la troisième étape. Les températures de réaction varient dans l'intervalle de 0°C à 100°C . Cet intervalle de température est choisi ainsi car par expérience toutes les réactions de corrosion où on fait réagir un métal et un acide se réalisent à pression atmosphérique et à température ambiante. Dans une étude expérimentale qu'on a réalisée dans nos laboratoires [99], différents métaux tel que le cuivre, le zinc et le magnésium ont été mélangés avec différents acides, tel que l'acide chlorhydrique HCl et l'acide sulfurique H_2SO_4 pour différentes concentrations se sont réagies d'une manière complète et spontanée à la pression atmosphérique et à la température ambiante 24°C . La hausse de la température dans ce type de réaction jusqu'à 100°C , joue le rôle d'un catalyseur mais la hausse du rendement de la réaction n'est pas aussi significatif avec l'élévation de la température.

La réaction chimique est de nature exothermique dans cette troisième étape $[Mg(s)+2HCl(g) \rightarrow MgCl_2(s)+H_2(g)+Q]$. Le produit très probable de ce type de réaction est l'hydrogène [Voir Annexe B].

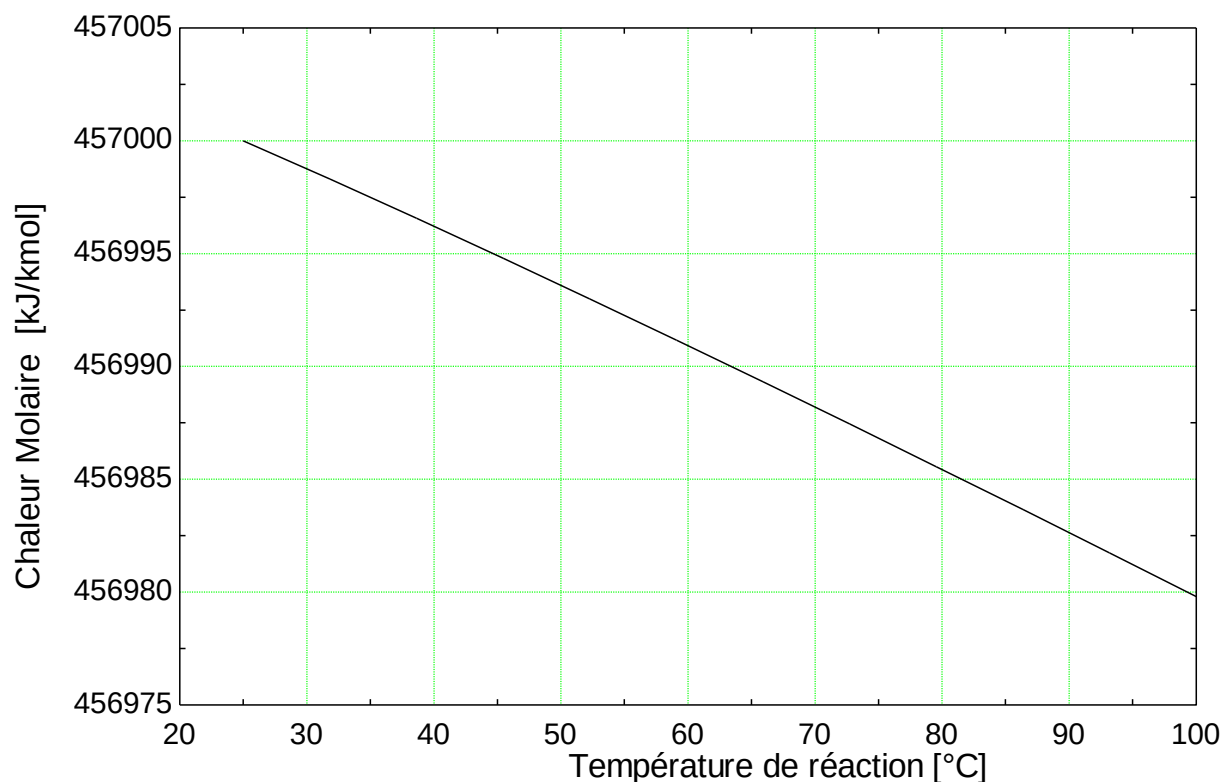


Figure 6.35 : Variation de la chaleur de réaction en fonction de la température

On remarque d'après la figure 6.35 que la quantité de chaleur produite est rejetée du système vers le milieu extérieur. D'après la convention Anglaise du signe de travail et de la chaleur, le signe de la quantité de chaleur dans ce cas ci est négatif. Suivant que la température de la réaction augmente, la quantité de la chaleur de réaction diminue d'une manière très faible. On peut supposer avec une très bonne approximation que la valeur de la chaleur reste inchangée dans l'intervalle fermé de $[0^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}]$. Il est préférable de travailler dans ce cas ci aux températures ambiantes $[20-30^{\circ}\text{C}]$ afin d'économiser la quantité de chaleur fournie et d'augmenter par conséquent la performance de la réaction ainsi que du cycle au complet.

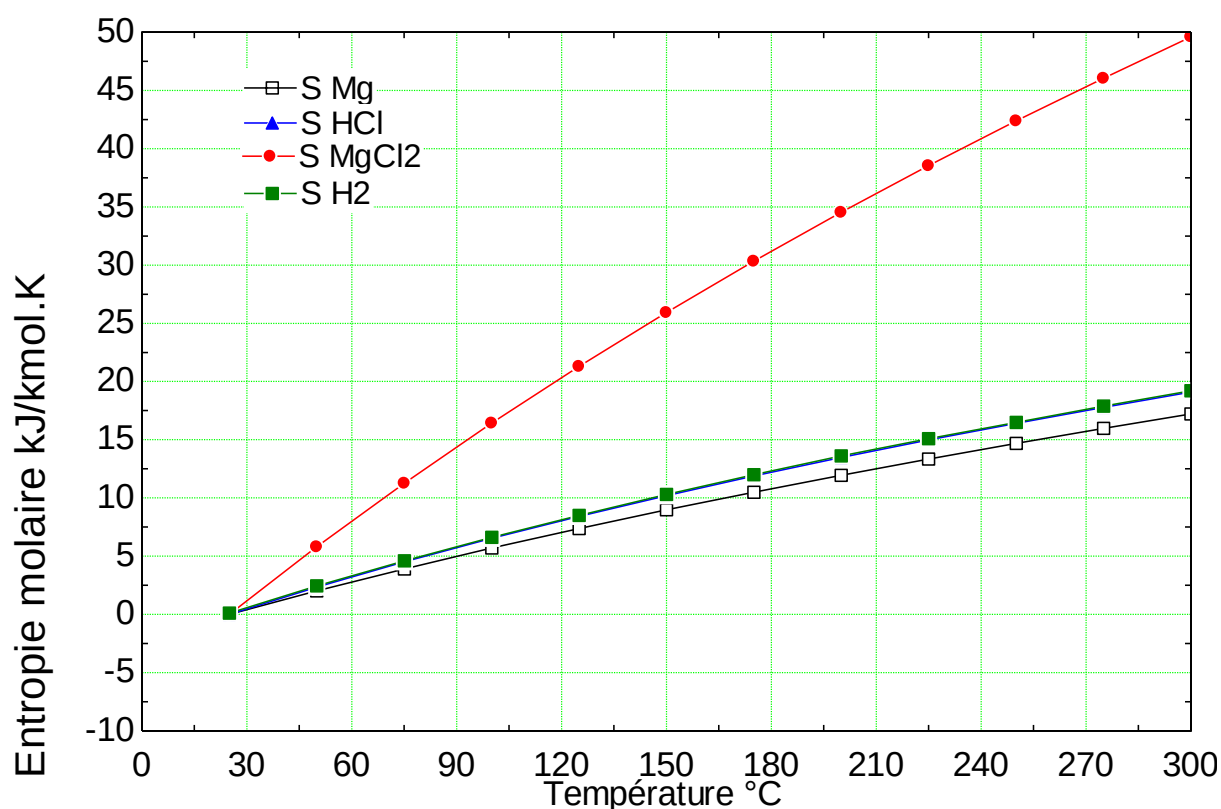


Figure 6.36 : Variation de l'entropie molaire des molécules de la réaction de l'étape 3 en fonction de la température

La figure 6.36 montre la variation de l'entropie spécifique des composés chimiques qui rentrent en interaction dans l'étape trois en fonction de la température de réaction. On remarque que les valeurs des entropies des molécules s'élèvent avec la température mais d'une manière moins rapide sauf pour la molécule du MgCl_2 . Le composé qui est à l'état solide dans ce cas là le Mg a des valeurs d'entropie moins élevées par rapport aux valeurs d'entropie des molécules H_2O et HCl qui sont l'état gazeux.

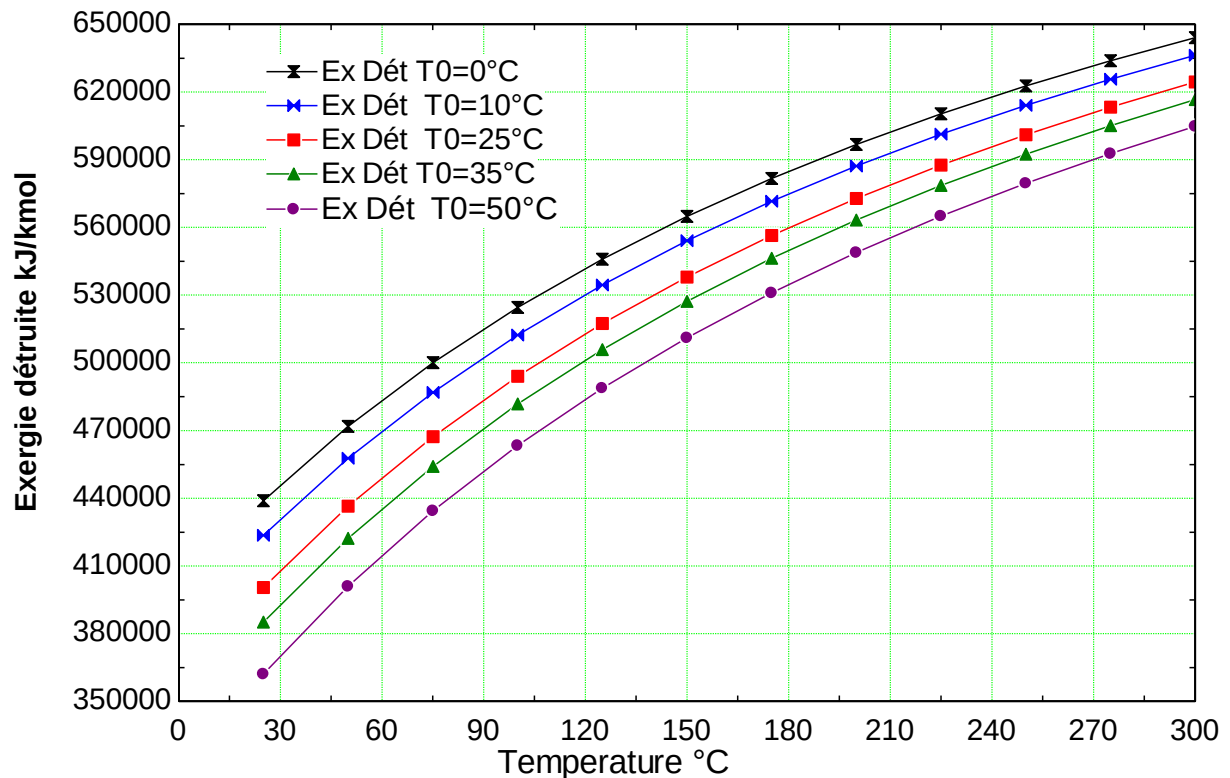


Figure 6.37 : Variation de l'exergie détruite en fonction de la variation de température de réaction pour plusieurs valeurs de température ambiante

La figure 6.37 illustre la variation de l'exergie détruite spécifique en fonction de la température de la réaction pour cette troisième étape, pour plusieurs valeurs de la température ambiante. L'exergie détruite augmente d'une manière non linéaire avec l'augmentation de la température de réaction pour les différentes températures ambiantes. A la température ambiante de 0  C l'exergie détruite est la plus importante alors qu'à la température de 50  C, elle est la moins élevée pour les différentes valeurs des températures de cette réaction.

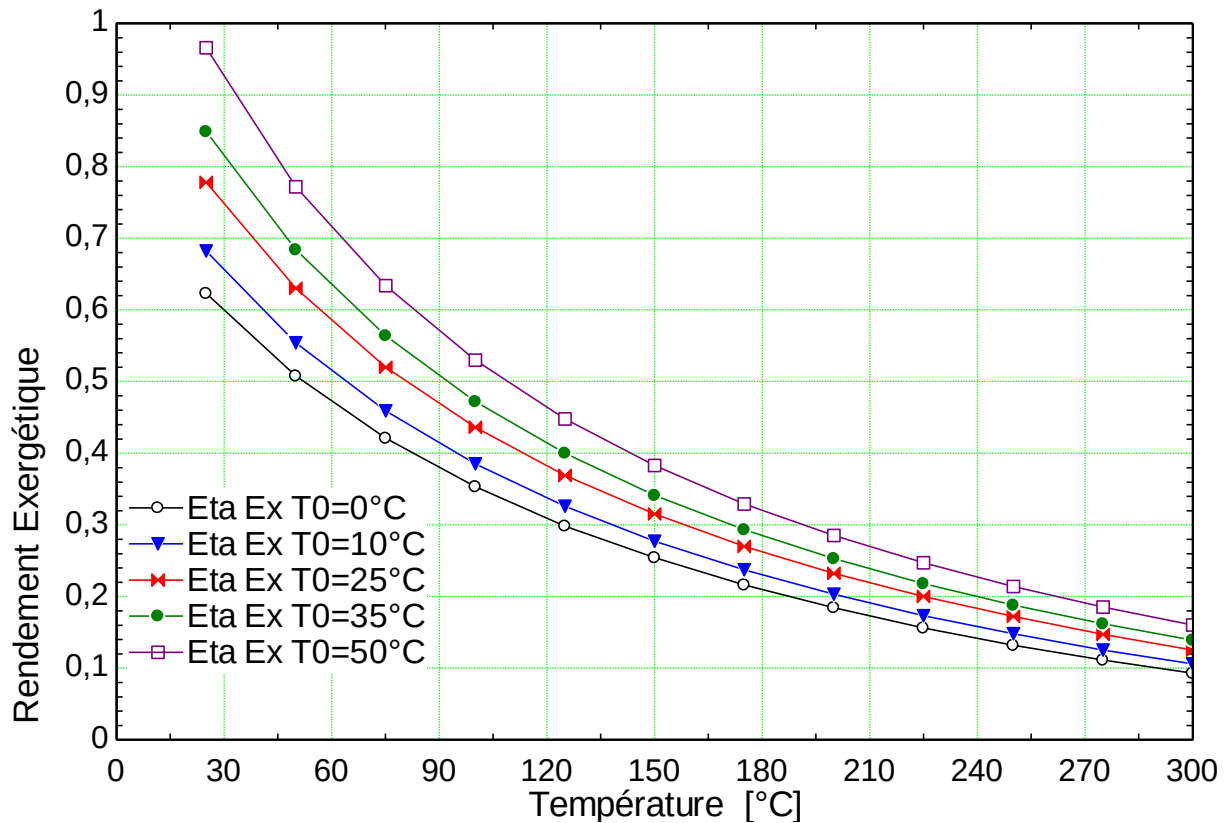


Figure 6.38 : Variation du rendement exergétique en fonction de la variation de température de la réaction pour différentes températures ambiantes.

Le rendement exergétique de cette réaction chimique, figure 6.38, varie entre 0.62 et 0.96, pour des températures ambiantes de 0°C et 50°C respectivement et pour une température de réaction proche de 30°C (température ambiante). Il décroît avec l'augmentation de la température de la réaction, car aux températures élevées, les irréversibilités augmentent et c'est la cause principale de la dégradation du rendement exergétique. On constate que le rendement aux températures élevées 300°C et plus, il tend rapidement vers le zéro. Cela prouve que cette réaction est rentable dans des températures ambiantes. La figure 6.39 montre un zoom de la figure 6.38 dans l'intervalle de température fonctionnelle et rentable représentée dans la plage de 10°C à 100°C.

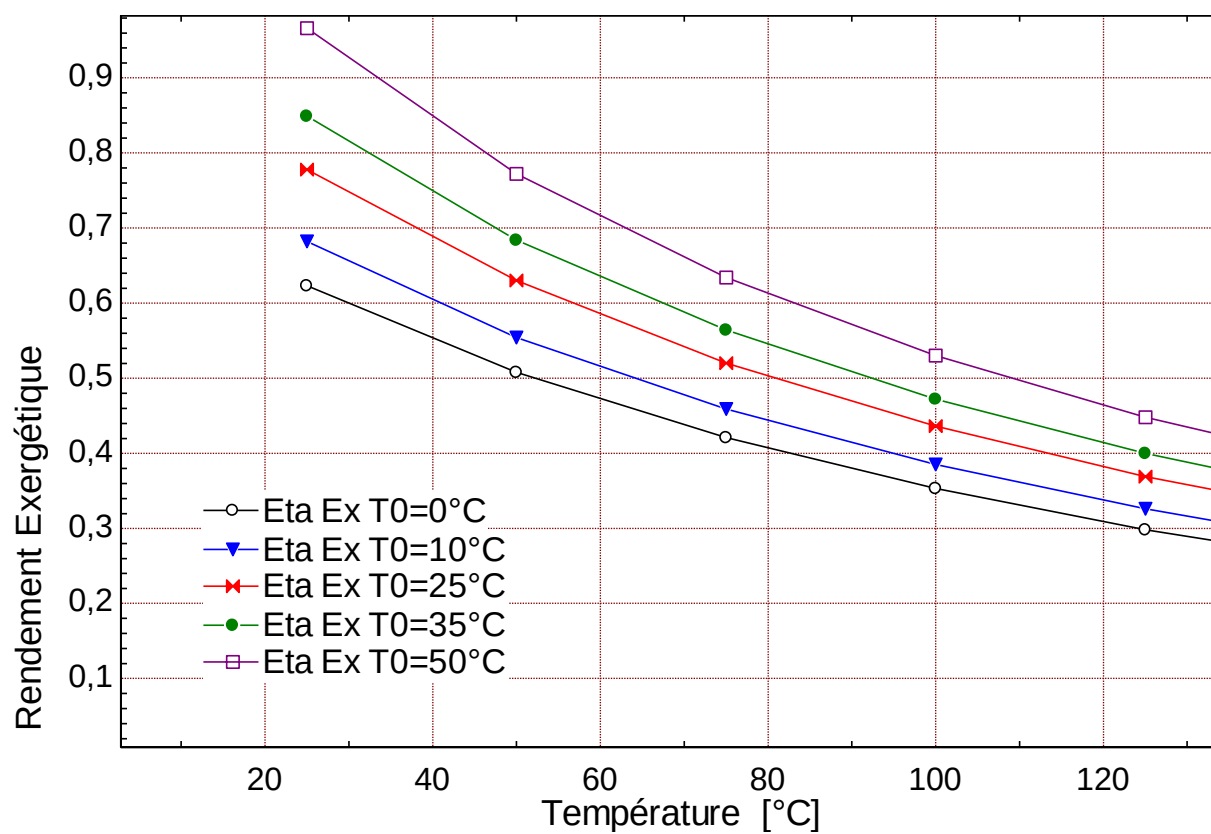


Figure 6.39 : zoom de la figure 6.38

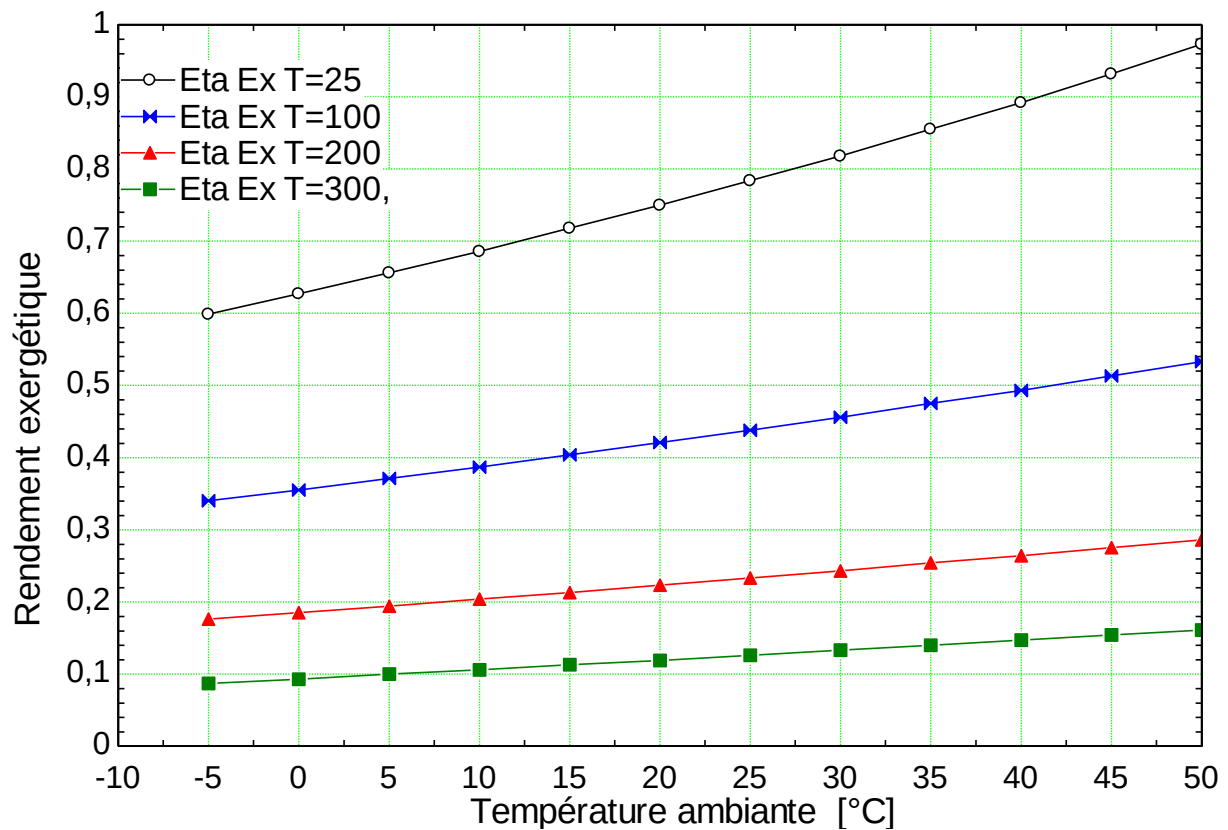


Figure 6.40 : Variation du rendement éxergétique en fonction de la variation de la température ambiante pour différentes températures de réaction.

La température ambiante, comme le montre la figure 6.40, a un effet signification sur le rendement éxergétique. A chaque fois que la température du milieu extérieur augmente le rendement éxergétique augmente très lentement pour les températures élevées telle que 200 et 300°C, alors que son accroissement est rapide et d'une manière presque linéaire pour la température ambiante.

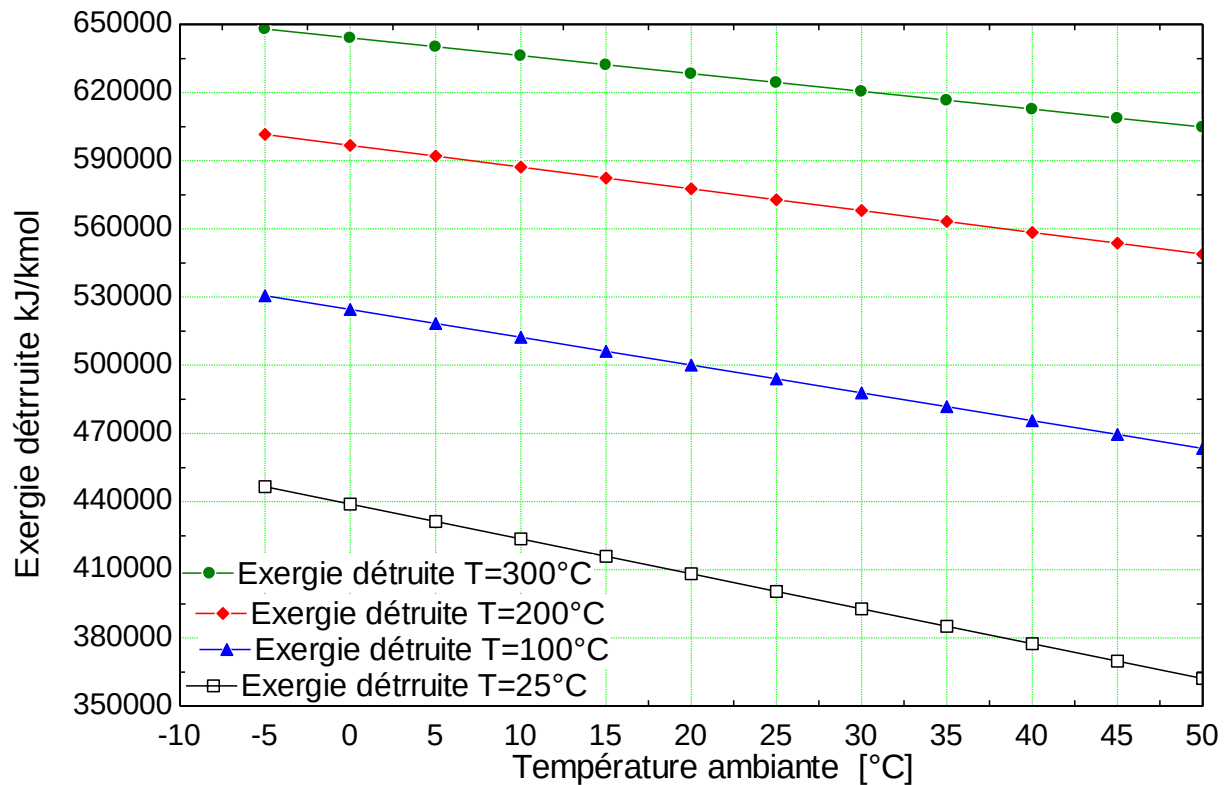


Figure 6.41: Variation de l'exergie détruite en fonction de la variation de la température ambiante pour plusieurs valeurs de la température de réaction.

On constate que l'effet de la variation de la température ambiante, figure 6.41, est significatif sur l'exergie détruite. Donc à chaque fois que la température ambiante est en hausse, l'exergie détruite est en baisse. Pour les températures élevées, elle est très importante alors que pour les températures relativement basse 25°C par exemple elle très réduite.

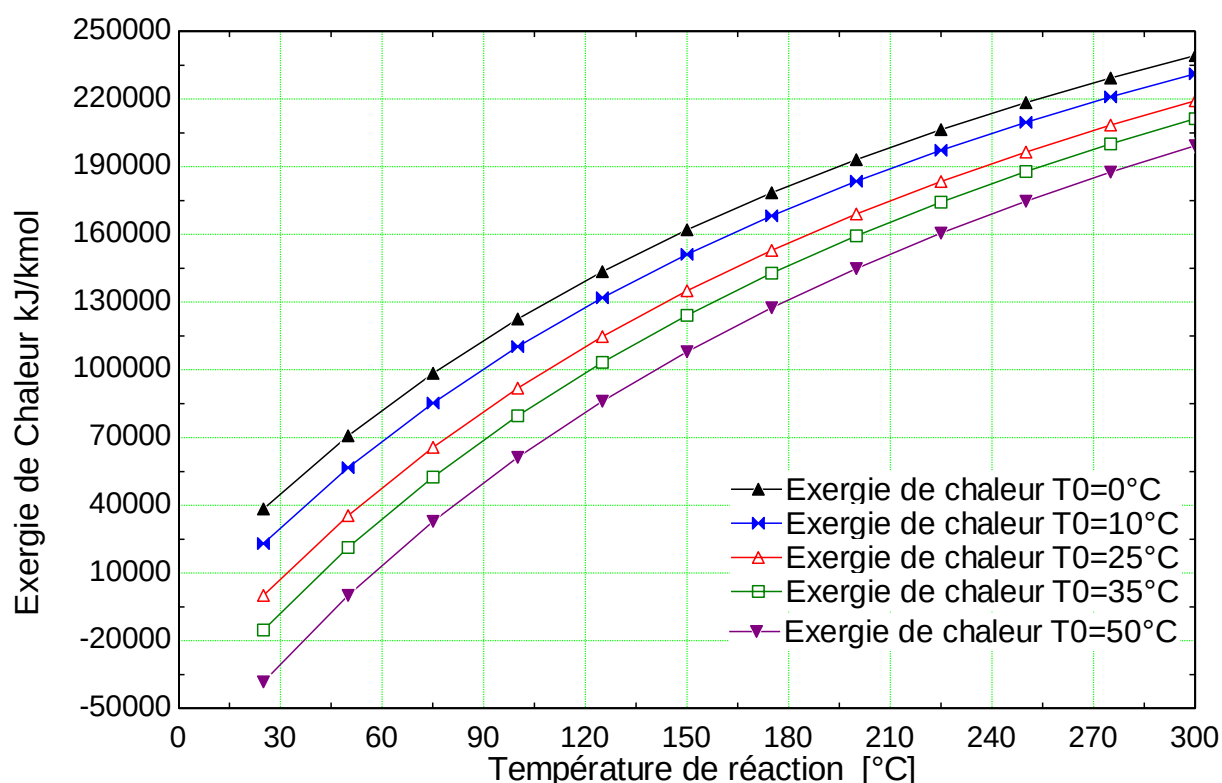


Figure 6.42 : Variation de l'exergie sous forme de chaleur en fonction de la variation de la température de réaction pour différentes températures ambiantes.

La figure 6.42 montre la variation de l'exergie sous forme de chaleur en fonction de la variation de la température de réaction pour différentes températures ambiantes. On remarque que la tendance des cinq courbes est vers la hausse avec l'augmentation de la température de réaction. L'origine de cette hausse vient du fait, du facteur de Carnot ($1 - \frac{T_0}{T_{\text{réaction}}}$). A chaque fois que la température de la réaction augmente pour une température ambiante fixe, le facteur de Carnot augmente aussi. A partir de cette considération l'exergie transférée sous forme de chaleur représentée par le terme $(\sum(1 - \frac{T_0}{T_{\text{réaction}}})Q)$ va vers la hausse avec la hausse de la température de réaction. L'exergie transférée sous forme de chaleur possède les valeurs les plus élevées dans les basses températures ambiantes cela s'explique par la forte transmission de l'exergie sous forme de chaleur dans les basses températures de l'environnement.

6.4.8 RENDEMENT DU CYCLE THERMOCHIMIQUE PROPOSE

Comme c'est déjà mentionné, ce cycle thermochimique est nouveau et l'idée est de très récente naissance, cela va limiter l'analyse du rendement du cycle aux réactions chimiques qui se déroulent lors du fonctionnement de ce dernier. Pour traiter l'unité complète de production d'hydrogène il faudra la réaliser et faire une étude expérimentale qui touche tous les équipements de cette unité tel que les échangeurs de chaleur, les séparateurs, les réacteurs, les lits fluidisés, les lits fixes, les pompes, les compresseurs si il y a lieu, la tuyauterie, les vannes...etc. Pour des raisons de simplicité lors des réactions chimiques traitées, il n'y a pas de pertes de chaleur

Le rendement exergétique global du cycle constitué de plusieurs réactions chimiques fonctionnant en série est exprimé par le produit des rendements exergétiques de chaque réaction [100].

Tableau 6.12 : Rendements exergétiques des étapes du cycle thermochimique pour des températures de réaction et ambiantes spécifiées et à la pression atmosphérique.

Etapes	Réaction	Q kJ/kmol	T _{réa} °C	T ₀ °C	P bar	η _{ex} %
1	$\text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{Q} \rightarrow \text{Mg}(\text{s}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g})$	635826	300	25	1	0.406
2	$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l/g}) + \text{Q} \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	57032	500	25	1	0.402
3	$\text{Mg}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{Q}$	-456998	25	25	1	0.778

Dans le cas présent il existe trois étapes ou trois réactions chimiques donc le rendement exergétique global du cycle est évalué par :

$$\eta_{ex\ glo} = \eta_{E1} * \eta_{E2} * \eta_{E3} \quad 6.72$$

A partir du tableau 6.12 les rendements exergétiques de chaque étape sont tirés est la valeur du rendement exergétique global du cycle thermochimique est estimé à 0.127.

6.5 TROISIEME PROPOSITION : NOUVEAU CYCLE THERMOCHIMIQUE HYBRIDE A BASE DE MAGNESIUM ET DE CHLORE

Les cycles thermochimiques hybrides peuvent être définis comme étant des processus travaillant en boucle fermée utilisant l'énergie thermique et chimique conjointement avec d'autres formes d'énergie. Trois types de cycles hybrides existent déjà à savoir :

- Cycle électro-thermochimique utilisant au moins à l'une des étapes du cycle une réaction électrochimique et une ou des réactions thermochimiques,
- Cycle photo- électro -thermochimiques nécessite au moins à l'une des étapes du cycle une réaction photochimique, une réaction électrochimique et une ou des réactions thermochimiques,
- Cycle radio-thermochimiques utilise au moins à l'une des étapes du cycle une réaction nucléaire de fission ou de fusion et une ou des réactions thermochimiques.

Dans cette section, nous nous concentrons uniquement sur les cycles électro-thermochimiques. Comme guise d'exemple, l'acide chlorhydrique a besoin d'une température très élevée à l'ordre de 627°C afin d'avoir un rendement de dissociation significatif [101]. Cependant la décomposition du HCl se fait électrochimique en solution à température proche de celle de l'ambiance.

Dans les processus électrochimiques, l'énergie libre de Gibbs représente l'énergie électrique nécessaire à la dissociation des réactants de la réaction. Les réactions électrochimiques ont principalement trois avantages les rendant ainsi plus attractives de point de vue technique et économique.

1. La température de la réaction peut être réduite d'une manière considérable,
2. Des réactions non faisables thermochimiquement peuvent être réalisables d'une manière électrochimique,
3. Contrairement au cas thermochimique, les produits des réactions dans le cas électrochimique sont purs et sont séparés intrinsèquement.

Il existe plusieurs cycles thermochimiques purs qui possèdent des versions électro-thermochimiques ou hybrides. Les cycles cités dans la section 6.2 de ce chapitre (cycle à base de soufre iode, cycle UT3 et le cycle à base de cuivre chlore) possèdent tous des versions électro-thermochimique. Le cycle à base d'acide chlorhydrique peut être réalisé par les deux

méthodes thermochimiques ou hybride [102]. Les deux réactions 6.73 et 6.74 sont faisables à des températures respectivement 600°C et 800°C dans la version thermochimique. Alors que si la réaction 6.74 de dissociation du HCl en hydrogène et chlore gazeux se réalise de manière électrochimique où en fait intervenir l'énergie électrique (V) à la place de la chaleur (Q), équation 6.75, la température passe de 800°C à moins de 70°C. Dans ce cas ci le rendement du cycle s'accroît considérablement.



La figure 6.43 montre l'effet de l'utilisation de l'énergie électrique sur l'énergie de Gibbs des cycles thermochimiques. Les cycles de température plus basse ont tendance à consommer plus de travaux électriques pour diminuer l'énergie de Gibbs à zéro. La réduction des températures maximales des cycles sont l'une des caractéristiques les plus importantes des cycles hybrides. Cela laisse le choix d'utiliser l'énergie thermique dont leurs températures soient relativement basses telles que l'énergie solaire, l'énergie géothermique ou l'énergie thermique perdue des moyens de transport.

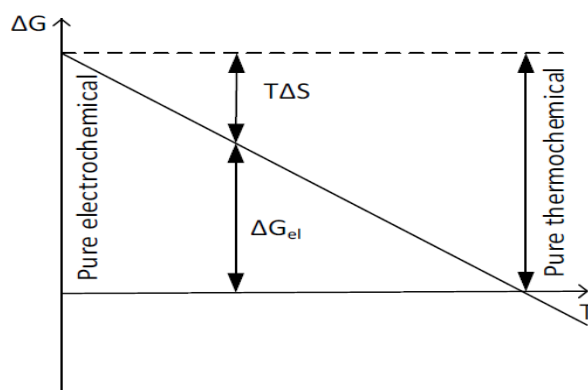


Figure 6.43 Réduction de l'énergie de Gibbs en utilisant de l'énergie électrique

6.5.1 VERSION HYBRIDE DU CYCLE PROPOSE

Le cycle thermochimique à base de Magnésium-chlore proposé consiste en trois principales réactions tableau 6.7. La version électro-thermochimique ou hybride de ce cycle figure 6.44, touche que la première réaction les deux autres réactions ne seront pas modifiées.

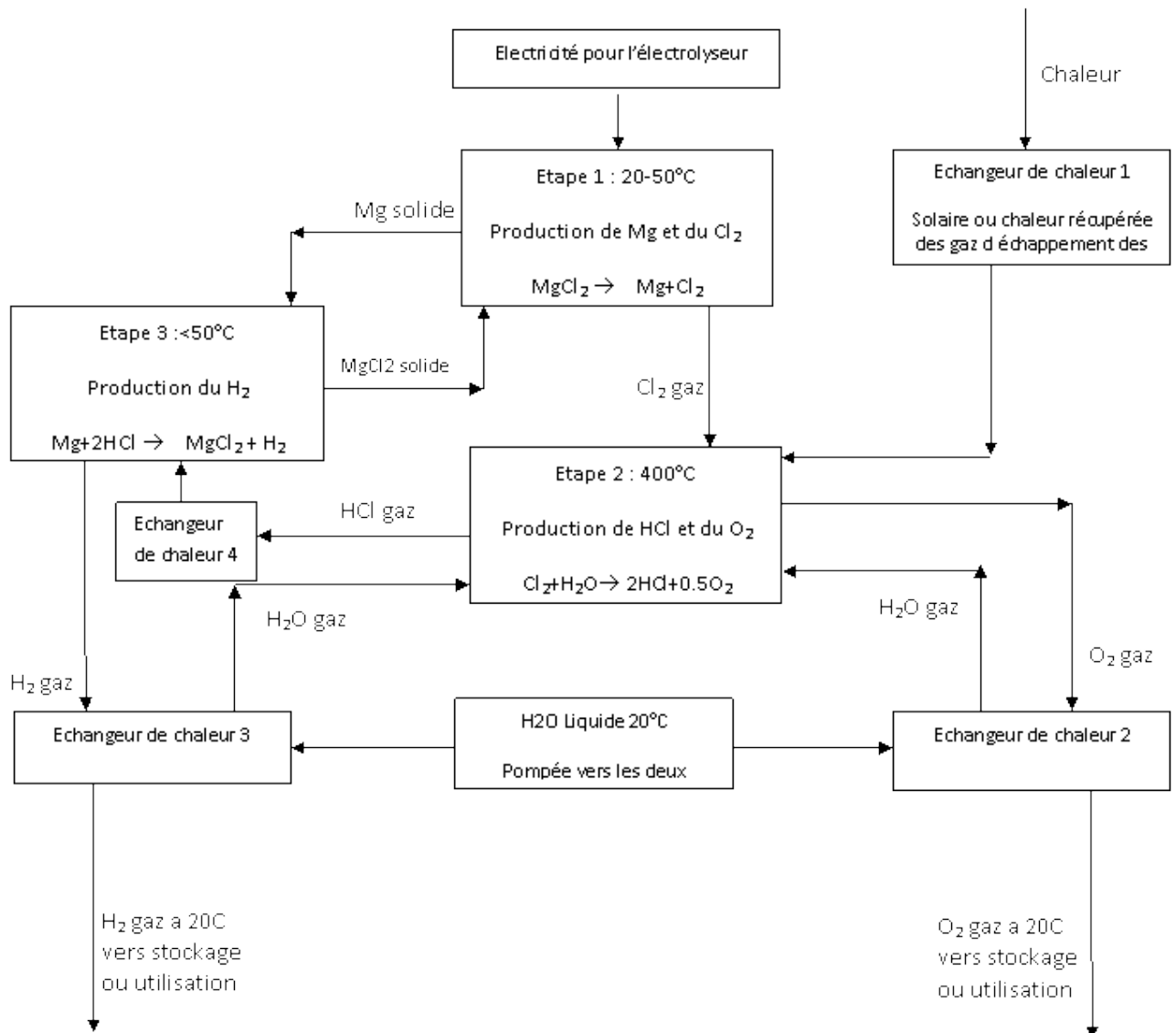


Figure 6. 44. Diagramme de fonctionnement du cycle électro-thermochimique ou hybride proposé

Tableau 6.7 : Différentes étapes et réactions chimiques du cycle thermochimique proposé

Étape	Réaction	Température °C / Pression atm
1. Production de Mg et Cl ₂	$\text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{Q} \rightarrow \text{Mg}(\text{s}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g})$	300°C-400°C/ 1atm
2. Production de HCl et O ₂	$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l/g}) + \text{Q} \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	350-450°C/1atm
3. Production de H ₂	$\text{Mg}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{Q}$	<50°C/1atm
Q: énergie thermique; ; g : gaz ; l :liquide ;s :solide		

Tableau 6.13 : Différentes étapes et réactions chimiques du cycle hybride proposé

Étape	Réaction	Température °C / Pression atm
1. Production de Mg et Cl ₂	$\text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{V} \rightarrow \text{Mg}(\text{s}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g})$	20°C-50°C/ 1atm
2. Production de HCl et O ₂	$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l/g}) + \text{Q} \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	350-450°C/1atm
3. Production de H ₂	$\text{Mg}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{Q}$	<50°C/1atm
Q: énergie thermique; V : énergie électrique ; g : gaz ; l :liquide ;s :solide		

La nouvelle réaction s'écrit comme suite



Au lieu d'utiliser de la chaleur Q pour décomposer le sel MgCl₂, de l'électricité V est utilisée afin de baisser la température de la réaction et d'augmenter par conséquent le rendement de ce cycle. Les réactions d'oxydo-réduction aux niveaux des électrodes de cet électrolyseur sont:

A l'anode :



A la cathode :



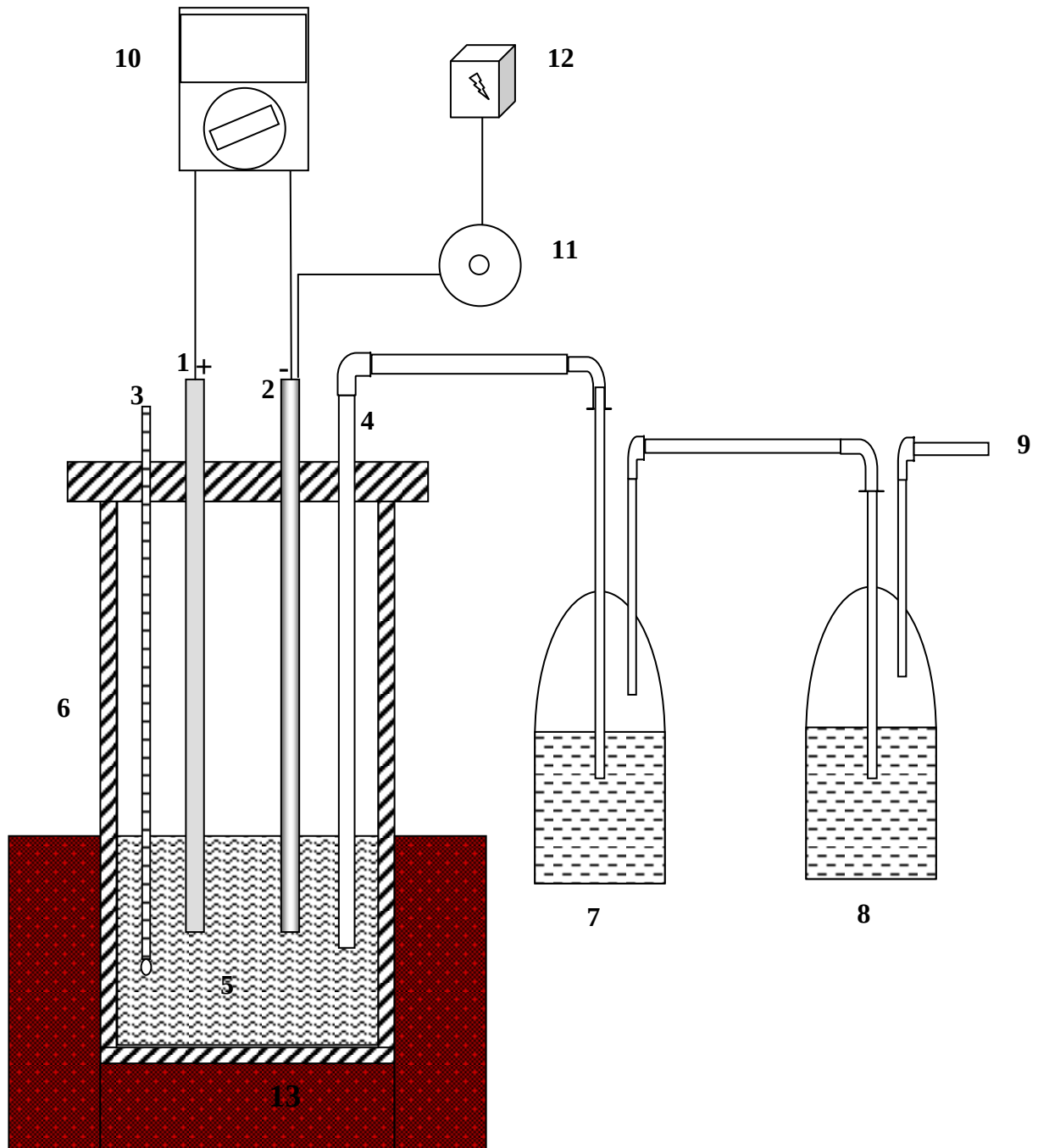


Figure 6.45 : Schéma simplifié de l'électrolyseur utilisé pour l'électrolyse du MgCl_2

(1) : Anode; (2) : Cathode; (3) : Thermomètre; (4) : Conduite de sortie du Cl_2 ; (5) : Electrolyte (solution MgCl_2); (6) : Paroi rigide; (7) : Trappe à gaz contenant le NaOH ; (8) : Trappe à gaz contenant du H_2O ; (9) : sortie du Cl_2 ; (10) : Voltmètre; (11) : Ampèremètre; (12) Source d'énergie; (13) : Plaque chauffante.

Le schéma de la figure 6.45 montre l'assemblage de l'électrolyseur proposé pour la séparation de la solution du bichlorure de magnésium MgCl_2 par voie électrochimique. A partir de la couverture très bien sellée afin d'éviter les pertes des gaz, il existe 4 sorties, une pour l'anode (1), une pour la cathode (2), une pour le thermomètre (3) et une dernière (4) pour l'évacuation du chlore gazeux Cl_2 formé au niveau de l'anode. Le matériau de l'anode choisit dans ce cas est le graphite alors que celui de la cathode est l'acier inoxydable [103].

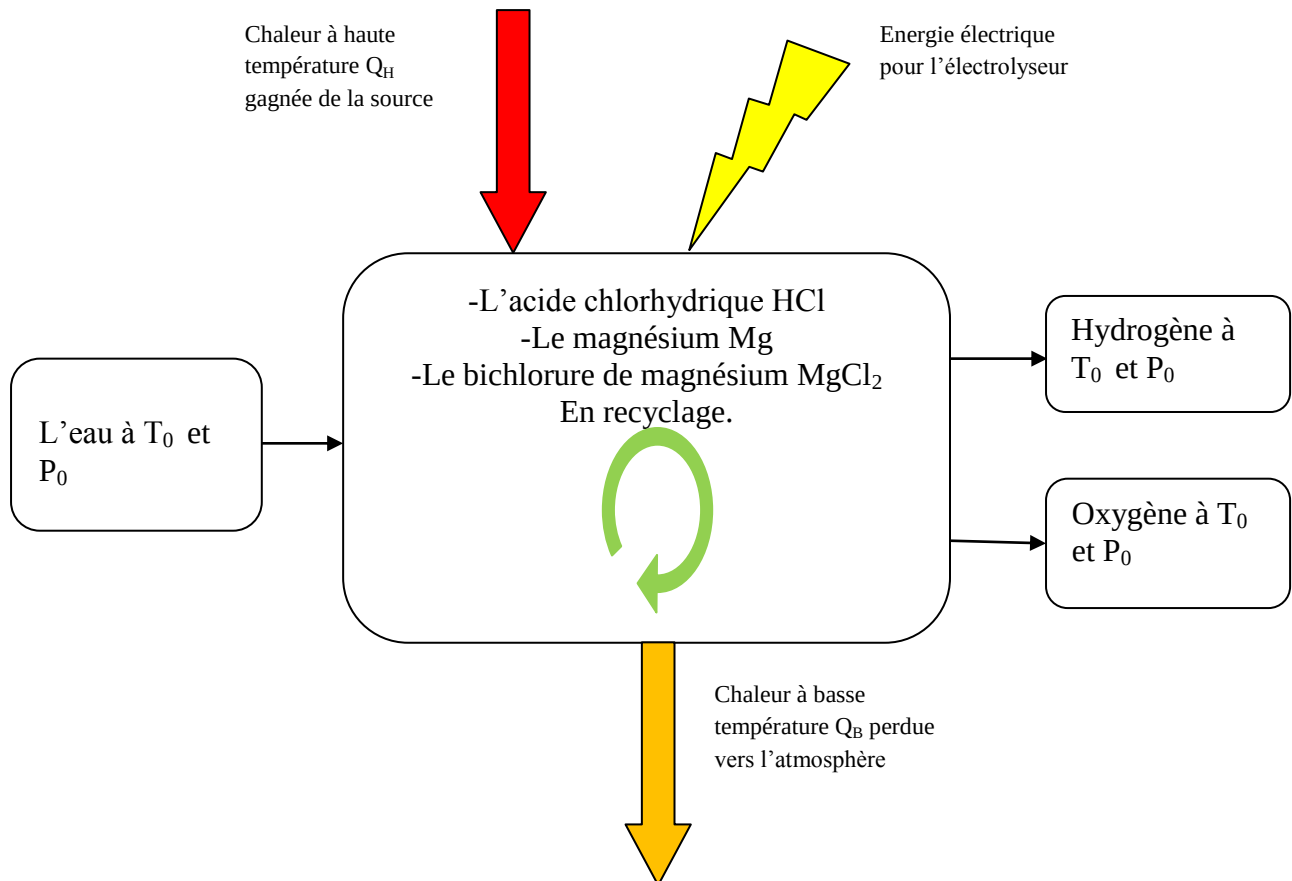


Figure 6.46 : Schéma simplifié de l'unité de production d'hydrogène du cycle hybride proposé

Au fond de l'électrolyseur la solution du sel de MgCl_2 (5) est placée, la paroi du récipient (6) est rigide et adiabatique. (7) et (8) sont deux trappes ou pièges pour les gaz, le récipient (7) est rempli à moitié de NaOH et dans le cas du deuxième récipient c'est de l'eau, la tâche principale des deux trappes est de purifier au maximum le di chlore gazeux. A la sortie (9) le chlore en phase gazeuse est récupéré pour être introduit avec de la vapeur d'eau dans un réacteur où la deuxième phase de ce cycle sera traitée. (10) est un voltmètre digital connecté à la borne positive qui est l'anode et la borne négative qui est la cathode pour la mesure de la

différence de potentiel entre les deux électrodes. (11) est un ampèremètre branché à la cathode pour la variation de densité du courant jouant un rôle important dans la réalisation de l'électrolyse. (12) représente la source d'énergie électrique en plus du convertisseur de courant de l'alternatif vers la continu. La plaque chauffante (13) pour faire varier la température de la solution électrolytique.

A la fin de cette opération de dissociation du MgCl_2 par de l'électrochimie, le chlore gazeux est purifié par les trappes à gaz et le magnésium est récupéré au niveau de la cathode. Les deux produits de cette réaction vont être redirigés vers les deux autres réacteurs afin de compléter le cycle. Le chlore gazeux va être dirigé vers le réacteur de l'étape (2) où il va réagir avec de la vapeur d'eau pour former l'acide chlorhydrique et l'oxygène. Le magnésium en poudre après séchage va être dirigé vers le réacteur de l'étape (3) où va-t-il se rencontrer avec l'acide chlorhydrique arrivé du réacteur de l'étape (2), afin de produire le MgCl_2 et le H_2 . Le MgCl_2 est redirigé vers le réacteur de l'étape (1) et ainsi la boucle se ferme et le processus fonctionne de manière cyclique en permanence. Le produit qui rentre dans cette unité de production d'hydrogène est l'eau, les deux produits qui sortent de cette unité sont l'hydrogène et l'oxygène. Les produits qui restent dans cette unité sont l'acide chlorhydrique, Le magnésium et finalement le bichlorure de magnésium voir figure 6.46.

6.5.2 RENDEMENT DU CYCLE HYBRIDE PROPOSE

Comme c'est déjà mentionné, ce cycle électro-thermochimique est nouveau et l'idée est de naissance très récente, cela va limiter l'analyse du rendement du cycle aux réactions chimiques qui se déroulent lors du fonctionnement de ce cycle. Pour traiter l'unité complète de production d'hydrogène il faudra la réaliser et faire une étude expérimentale qui touche tous les équipements de cette unité telque l'électrolyseur, les échangeurs de chaleur, les séparateurs, les réacteurs, les lits fixes, les lits fluidisés, les pompes, les compresseurs si il y a lieu, la tuyauterie, les vannes...etc. Pour des raisons de simplicité lors des réactions chimiques traitées, il n'y a pas de pertes de chaleur

Le rendement exérgétique global du cycle constitué de plusieurs réactions chimiques fonctionnant en série est exprimé par le produit des rendements exérgétiques de chaque réaction. Dans le cas du cycle électro-thermochimique, l'opération d'électrolyse pour le cas de la première étape le rendement exérgétique est estimé entre 0.6 et 0.75 [100].

Tableau 6.14 : Rendements exérgétiques des étapes du cycle électro-thermochimique pour des températures de réaction et ambiantes spécifiées et à la pression atmosphérique.

Etapes	Réaction	Q kJ/kmol	T _{réa} °C	T ₀ °C	P bar	η _{ex}
1	$\text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{Q} \rightarrow \text{Mg}(\text{s}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g})$	0	30	25	1	0.6-0.75
2	$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l/g}) + \text{Q} \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	57032	500	25	1	0.402
3	$\text{Mg}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{Q}$	-456998	25	25	1	0.778

Dans le cas présent il existe trois étapes ou trois réactions chimiques donc le rendement exérgétique global du cycle est évalué par :

$$\eta_{ex\ glo} = \eta_{E1} * \eta_{E2} * \eta_{E3} \quad 6.79$$

A partir du tableau 6.14 les rendements exérgétiques de chaque étape sont tirés est la valeur du rendement exérgétique global du cycle électro-thermochimique varie entre 0.187 et 0.234 dépendamment de l'efficacité de l'opération d'électrolyse.

CHAPITRE 7

COUPLAGE DE L'UNITE DE PRODUCTION D'HYDROENE PROPOSE A LA STATION SOLAIRE

7.1 INTRODUCTION

Le chapitre précédent représente une tentative d'étudier profondément deux cycles de production d'hydrogène, que l'auteur de cette thèse à innover. Ces deux cycles sont la version thermochimique et électro-thermochimique d'une série de réactions chimiques et d'étapes physiques qui fonctionnent en boucle fermée, basés principalement sur les éléments chimiques, le magnésium et le chlore afin de dissocier la molécule d'eau pour produire finalement et surtout l'hydrogène ainsi que l'oxygène. Les éléments chimiques cités ici se recyclent en permanence. Une étude exergétique et paramétrique de ces deux cycles est établie afin de déterminer essentiellement l'efficacité de ces deux cycles à travers la mesure du rendement exergétique. Les résultats ont montré que le cycle électro-thermochimique possède un rendement allant de 0.187 à 0.234 dépendamment de l'efficacité de l'opération d'électrolyse, alors que le cycle thermochimique pur a un rendement de 0.127. A partir de ces données le cycle retenu pour la suite de cette étude est sans doute le cycle électro-thermochimique ou hybride. Le rendement du cycle hybride est carrément le double de celui du cycle thermochimique pur.

7.2 DESCRIPTION DE LA CENTRALE SOLAIRE

Dans cette étude, une analyse du rendement de la nouvelle centrale est établie ainsi qu'une mesure de la capacité de production de l'hydrogène en tonnes par an. Cette nouvelle centrale relie l'unité de production d'hydrogène qui fonctionne suivant le cycle électro-thermochimique à base de magnésium – chlore pour la production du H₂ en utilisant de l'énergie solaire. L'unité de production d'hydrogène est connectée à la station hybride solaire-gaz de Hassi R'Mel.

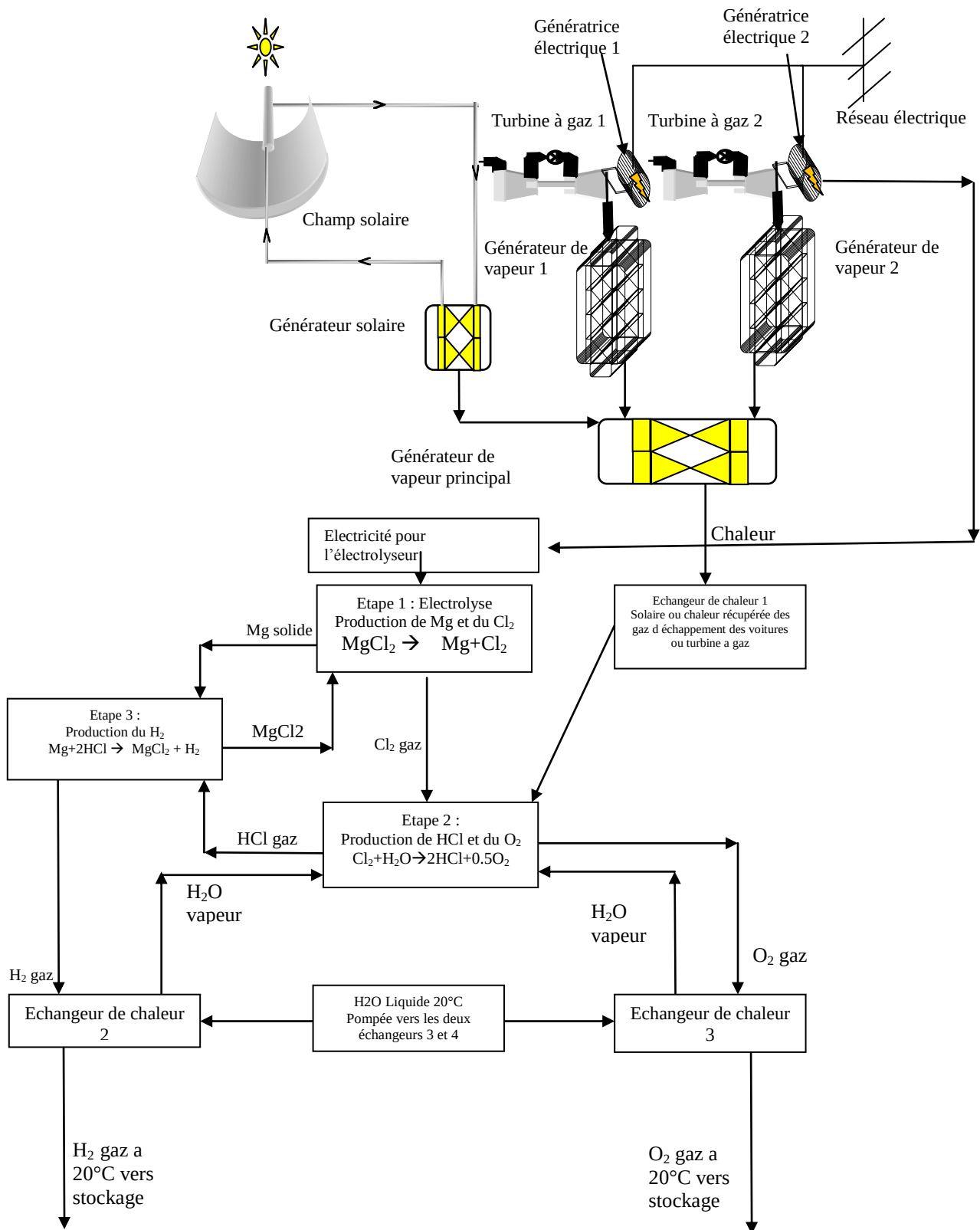


Figure 7.1 : Nouvelle centrale de production d'hydrogène solaire : connexion entre l'unité de production d'hydrogène basée sur le cycle Mg-Cl proposé et la station hybride solaire-gaz de Hassi R'mel.

Le chapitre 6 est consacré totalement à l'étude de cette station solaire. La figure 7.1 montre le jumelage entre la station solaire et l'unité de production d'hydrogène. Dans cette station solaire proposée la turbine à vapeur est enlevée pour augmenter le rendement global de la centrale d'une part et d'autre part toute la vapeur produite par le générateur solaire de vapeur ainsi que les deux générateurs de vapeur reliés aux deux turbines à gaz sera véhiculée vers l'unité de production d'hydrogène.

7.3 QUATRIEME PROPOSITION : NOUVEAU CYCLE DE PRODUCTION D'HYDROGENE SOLAIRE

Dans cette section un nouveau cycle thermodynamique est introduit. Ce cycle est composé du jumelage entre une unité de production d'hydrogène et une station hybride solaire-hydrogène de nouvelle conception. L'unité de production d'hydrogène utilise le cycle thermochimique et/ou électro-thermochimique proposé dans les sections 7.4 et 7.5. Ces deux cycles fonctionnent à la base du couple magnésium – chlore avec une configuration différente sur ce qu'on trouve en littérature. Cette station solaire est introduite à la section 7.3, elle alimentait une unité de production d'hydrogène fonctionnant suivant le cycle électro-thermochimique à basé du couple cuivre-chlore.

7.3.1 PREMIERE VERSION DU NOUVEAU CYCLE

Cette première version de ce nouveau cycle thermodynamique utilise la centrale proposée couplée au cycle thermochimique pur proposé par auteur de cette thèse. Cette centrale hybride solaire-hydrogène utilise un système de concentration plus performant par rapport à celui utilisé dans le cas de la station hybride de Hassi R'Mel.

Le système de concentration utilisé pour la présente centrale est la tour solaire thermique à héliostat, figure 7.2. Un héliostat est un capteur à double axe qui dirige l'énergie du soleil vers un grand absorbeur situé au sommet d'une tour. Ces capteurs possèdent un ensemble de grands miroirs qui suit le mouvement du soleil durant la journée. Les miroirs concentrent les rayons du soleil sur le récepteur volumétrique pressurisé en haut de la grande tour. Un ordinateur régule la position de l'ensemble des miroirs de telle manière que les rayons du soleil, qui sont réfléchis, visent toujours le récepteur afin de maximiser le rendement de la centrale. Avec ce type de concentration, la température peut dépasser 1000°C surtout dans les régions et les périodes chaudes [104]. Une partie de l'hydrogène gazeux produit par le cycle thermochimique pur va alimenter les chambres de combustion de la turbine à gaz fonctionnant

avec le cycle de Brayton. Les gaz échappés ne comportent pas des gaz polluants et à effet de serre tel que SO₂, CO, CO₂, NO_x, les gaz seront de la vapeur d'eau ce qui représente une turbine à gaz écologique. Ces gaz sous forme de vapeur d'eau vont être récupérées et renvoyer vers le générateur de vapeur.

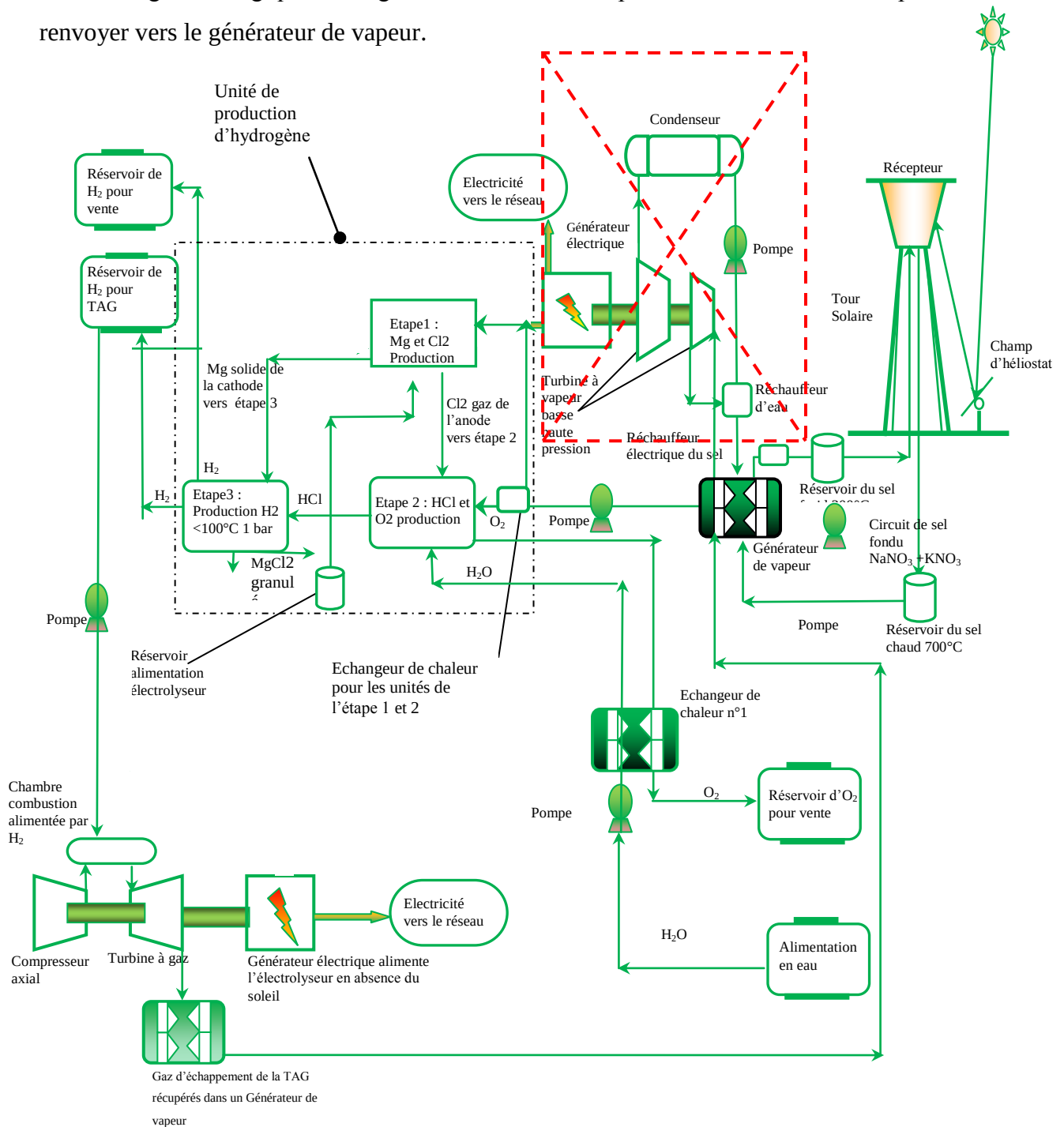


Figure 7.2 : Diagramme conceptuel de la centrale de production d'hydrogène solaire suivant le nouveau cycle version 1

L'installation d'une ou plusieurs turbine à gaz dans cette station est très indispensable en hiver, le soir ou sous un ciel couvert afin que cette dernière soit productive en continu. Cette

turbine à gaz entraîne à son tour un générateur électrique dont le rôle est d'alimenter la centrale en électricité, le reste de l'énergie électrique produite va être connecté au réseau de distribution local. Au lieu de qualifier cette station comme station hybride solaire-gaz, comme dans le cas de la station de Hassi R'mel, car elle utilise le gaz naturel comme combustible pour la turbine à gaz, on a préféré appeler cette dernière par **station hybride solaire-hydrogène** car la turbine à gaz carbure dans ce cas ci à l'hydrogène. Comme le cycle de vapeur consomme énormément d'énergie thermique, toute la centrale thermique (réchauffeur d'eau, turbine à vapeur, condenseur et pompes de recirculation) plus la génératrice d'électricité est enlevée. Cela va alléger la centrale et par la suite son rendement sera nettement amélioré.

Dans le cas de la station hybride solaire-gaz de Hassi R'mel la température de sortie de la vapeur d'eau des générateurs de vapeur est au maximum 560°C, bien évidemment cette température sera réduite au contact du réacteur de la première réaction chimique, à cause des déperditions dans les tuyauteries, les échangeurs...etc. C'est pareillement pour le réacteur de la seconde réaction chimique. C'est la raison pour la quelle la température des réactions choisies, tableau 7.7, étaient au environ de 400°C-450°C, et avec ces températures les rendements chimiques et exergétiques des deux réactions seront sans doute réduits, 0.406 pour la première et 0.402 pour la seconde réaction tableau 7.11.

Tableau 7.1 : Rendements exergétiques des étapes du cycle thermochimique pour des températures de réaction et ambiantes spécifiées et à la pression atmosphérique cas de la tour solaire.

Etape	Réaction	Q kJ/kmol	T _{réa} °C	T ₀ °C	P bar	η _{ex}
1	$\text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{Q} \rightarrow \text{Mg}(\text{s}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g})$	618004	850	25	1	0.715
2	$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l/g}) + \text{Q} \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	56012	850	25	1	0.465
3	$\text{Mg}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{Q}$	-456998	25	25	1	0.778

Si on suppose que la température produite dans le générateur de vapeur est 1000°C et que la température arrivant aux réacteurs des étapes une et deux voir tableau 7.1 est de 850°C (pertes de chaleur dans les tuyauteries et échangeurs) le rendement exergétique global du cycle thermochimique dans ce cas est :

$$\eta_{ex\ glo} = \eta_{E1} * \eta_{E2} * \eta_{E3} \quad 7.72$$

A partir du tableau 7.1 les rendements exergétiques de chaque étape sont tirés est la valeur du rendement exergétique global du cycle thermochimique est estimé à 0.258. Dans ce cas ci le

rendement est un peu plus que le double à celui de la station hybride solaire-gaz de Hassi R'mel.

7.3.2 DEUXIEME VERSION DU NOUVEAU CYCLE

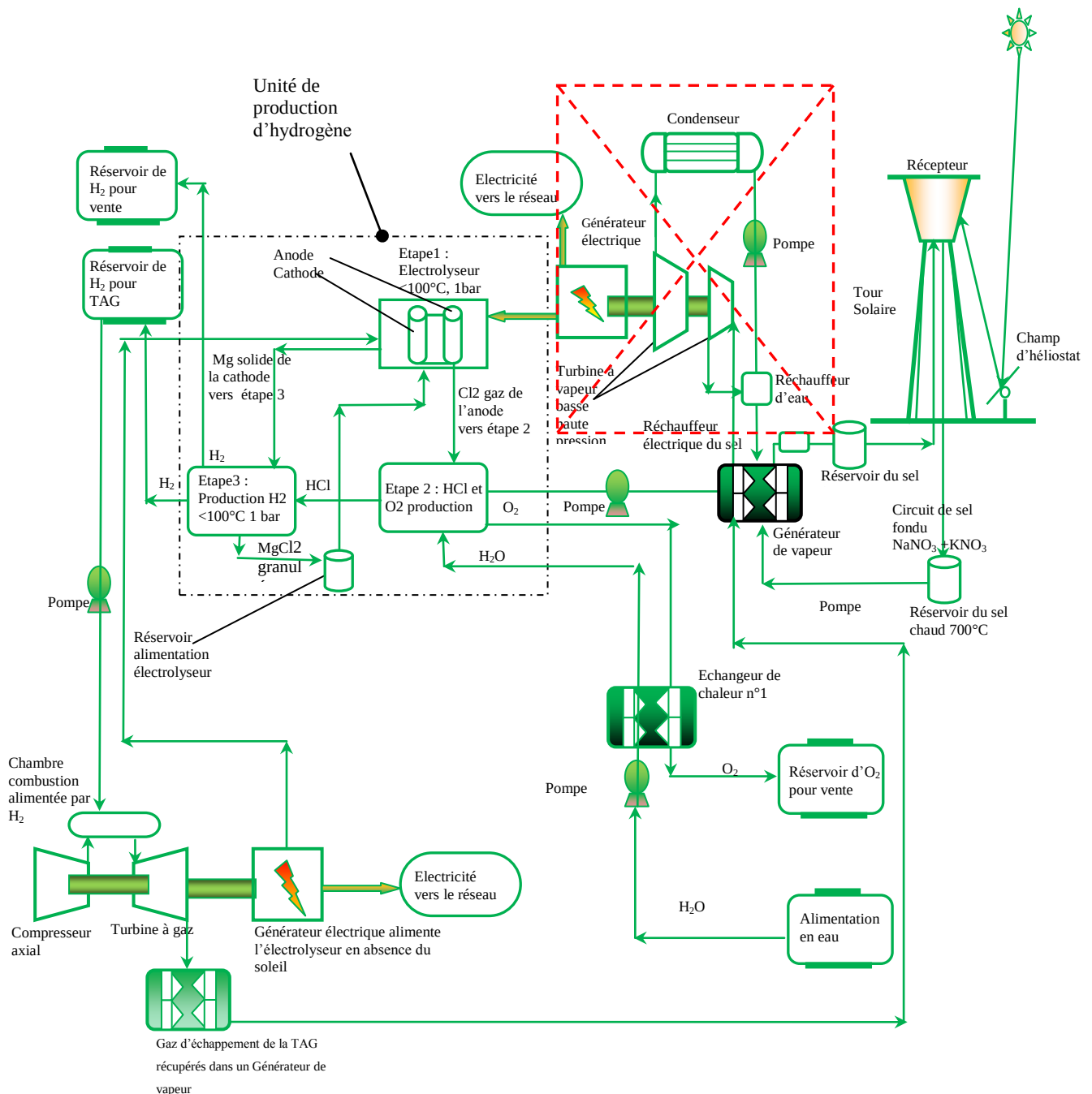


Figure 7.3 : Diagramme conceptuel de la centrale de production d'hydrogène solaire suivant le nouveau cycle version 2.

Dans cette deuxième version de ce nouveau cycle, l'unité de production d'hydrogène utilise le cycle électro-thermochimique à base du couple magnésium-chlore introduit dans la section

7.5. Ce cycle électro-thermochimique est connecté à la même centrale **hybride solaire-hydrogène** présentée dans la section précédente figure 7.3. La seule différence qui existe entre les deux, c'est que dans la seconde centrale, la génératrice couplée à la turbine à gaz en plus d'alimenter la station en électricité, elle alimente aussi l'électrolyseur destiné à l'étape une dans ce cas ci.

Tableau 7.2 : Rendements exergétiques des étapes du cycle électro-thermochimique pour des températures de réaction et ambiantes spécifiées et à la pression atmosphérique ; cas de la tour solaire.

E	Réaction	Q kJ/kmol	T _{réa} °C	T ₀ °C	P bar	η _{ex}
1	$\text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{Q} \rightarrow \text{Mg}(\text{s}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g})$	0	50	25	1	0.6-0.75
2	$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l/g}) + \text{Q} \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	57032	850	25	1	0.465
3	$\text{Mg}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{Q}$	-456998	25	25	1	0.778

Dans le cas présent il existe trois étapes ou trois réactions chimiques donc le rendement exergétique global du cycle est évalué par :

$$\eta_{ex\ glo} = \eta_{E1} * \eta_{E2} * \eta_{E3} \quad 7.79$$

A partir du tableau 7.2 les rendements exergétiques de chaque étape sont tirés est la valeur du rendement exergétique global du cycle électro-thermochimique varie entre à 0.217 et 0.271 dépendamment de l'efficacité de l'opération d'électrolyse.

Bien évidemment si l'opération d'électrolyse, qui a lieu à la première étape du cycle électro-thermochimique, se réalise à très haute température au lieu de la température ambiante le rendement de cette dernière va certainement vers la hausse et par la suite le rendement global du cycle et par conséquent global de la station grimpera l'échelle et pourra dépasser de loin les 30%.

7.4 MESURE DE LA CAPACITE DE PRODUCTION D'HYDROGENE

Cette section représente un résumé des études traitées dans les sections précédentes. Il s'agit de faire une métrologie pour chacune des quatre configurations vu au paravent afin d'avoir une idée claire et nette sur la quantité d'hydrogène produite par chacun des quatre systèmes. Il y a deux nouveaux cycles de production d'hydrogène un thermochimique et l'autre électro-thermochimique ou hybride. Il y a aussi deux stations hybride solaire-gaz, une des deux stations est celle de Hassi R'mel, l'autre station est une station hybride solaire-hydrogène proposée par l'auteur de la présente thèse. Au total il y aura quatre systèmes dont on cherche à déterminer leurs efficacités. Le tableau 7.3 donne une description de chacun des quatre systèmes ainsi que leurs rendements énergétiques correspondants, chacun des quatre systèmes est numéroté de I à IV.

Tableau 7.3 : Rendements énergétiques des différents cycles connectés à différentes stations solaire .

Système	Description des systèmes	η_{ex}
I	Cycle thermochimique proposé connecte station solaire de Hassi R'mel	0.127
II	Cycle électro-thermochimique proposé connecte station solaire de Hassi R'mel	0.19-0.23
III	Cycle thermochimique proposé connecte station proposée, nouveau cycle Version1	0.258
IV	Cycle électro-thermochimique proposé connecte station proposée, nouveau cycle Version2	0.21-0.27

Pour déterminer la capacité de production d'hydrogène, on emploie la formule suivante :

$$\eta_{ex\ glob} = \frac{x_{H_2} + x_{O_2} + \eta_{ist} * W_{Util}}{Q_t (1 - \frac{T_0}{T_{réac}})} \quad 7.1$$

Où :

x_{H_2} est l'exergie de l'hydrogène

x_{O_2} est l'exergie de l'oxygène

W_{util} est le travail net en terme de puissance de la station solaire défini par l'équation 6.62

η_{ist} est le rendement isentropique de la turbine à gaz

Q_t est l'énergie thermique totale en termes de puissance récupérée du champ solaire et des gaz d'échappement des TAG défini par l'équation 6.9

T_0 : température ambiante

$T_{réac}$: température de la réaction

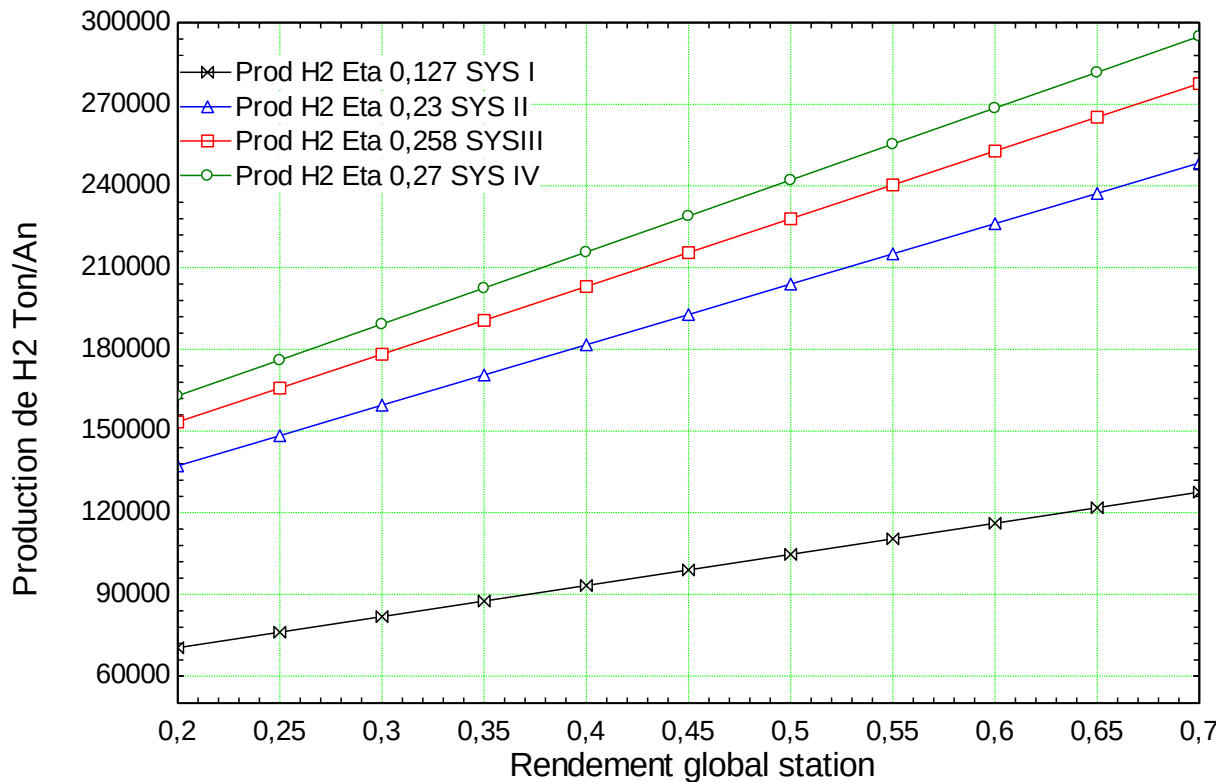


Figure 7.4: Production d'hydrogène en tonnes par année pour chacun des quatre systèmes en fonction du rendement global de la station.

Les graphes de La figure 7.4 représentant la variation de la production d'hydrogène en tonnes par année des quatre systèmes étudiés. Cette variation de la production d'hydrogène est en fonction de la variation du rendement exergetique global pour chacune des quatre centrales solaires. L'accroissement de la production d'hydrogène annuel en fonction du rendement global de la station est linéaire.

Tableau 7.4 : Production d'hydrogène en tonnes par an pour différents systèmes pour un seul rendement global de la centrale

Système	Rendement global cycle	Rendement global centrale	Production de H2 Tonnes/An
I	0.127	0.35	87583
II	0.23	0.35	170556
III	0.258	0.35	190621
IV	0.27	0.35	202535

Le tableau 7.4 montre la production d'hydrogène en tonnes par année pour chacun des quatre systèmes pour un rendement global de la centrale fixe de 35%. Cette valeur du rendement global de la station été choisie parmi d'autres car elle correspondait à la valeur du rendement

global de la station hybride solaire-gaz de Hassi R 'mel calculée au chapitre 6. Evidemment ce rendement est relativement faible à cause de la présence du poste combustion placé entre le générateur de vapeur et la turbine à vapeur.

Tableau 7.5 : Production d'hydrogène en tonnes par an pour différents systèmes et pour différents rendements globaux des centrales

Eta global centrale	Sys I H2 Ton**/An	Sys II H2 Ton/An	Sys III H2 Ton/An	Sys IV H2 Ton/An
0,35	87583	170556	190621	202535
0,45	99006	192802	215485	228952
0,55	110430	215048	240348	255370
0,65	121854	237295	265212	281788

** Ton=Tonnes

Pour les différents rendements globaux des **centrales hybrides solaire-gaz de production d'hydrogène et d'électricité**, les deux systèmes II et IV ont les capacités de production de H₂ les plus importantes car elles sont couplées à des cycles électro-thermochimiques tableau 7.5.

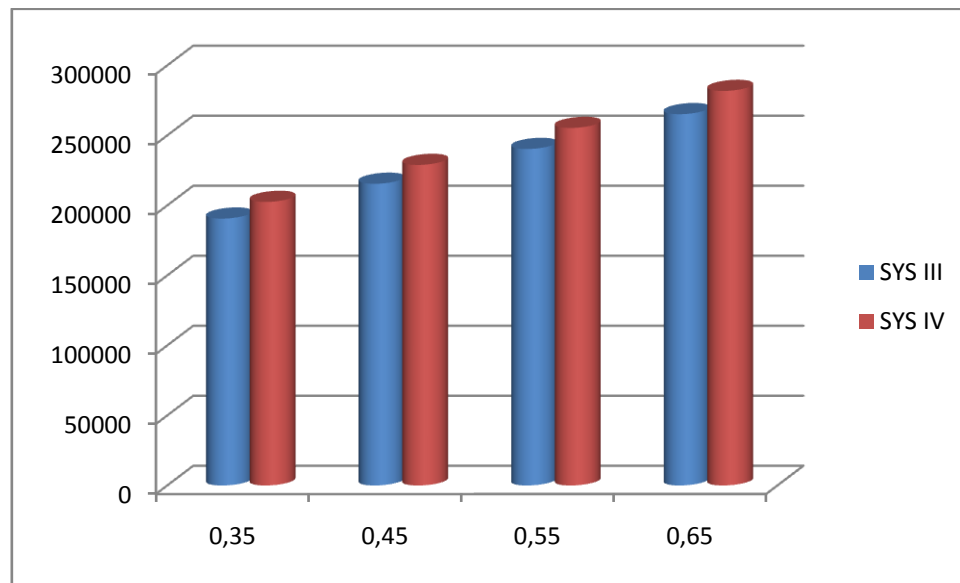


Figure 7.5 : Production d'hydrogène en tonnes/an pour les systèmes III et IV pour différents rendements globaux de la station.

Dans la figure 7.5 les deux premiers systèmes I et II ne figure pas car la centrale solaire de Hassi R 'mel (cycle de vapeur) à une efficacité fixe qu'on ne pourra pas l'améliorer. Par contre les deux derniers systèmes peuvent avoir des rendements allant jusqu'à 65% [105]. Par exemple pour le rendement global de la centrale de 55% le système IV produit 255370 tonnes par année d'hydrogène.

Pour une idée plus claire, la turbine installée dans la station hybride solaire –gaz de Hassi R'mel, la Siemens SGT 800 de 40MW de puissance, consomme 2.36kg de gaz naturel par second (voir tableau 6.5) sachant que le pouvoir calorifique du gaz naturel est 45778kJ/kg donc pour la même puissance délivrée par cette turbine si elle utilisait l'hydrogène comme combustible elle consommerait 0.45kg/s soit 13841.28 tonnes par année d'hydrogène.

7.5 COUT DU KILOGRAMME D'HYDROGENE

Il existe un coût accessible et connu pour l'hydrogène fourni par les industriels (Air Liquide, Air Products, Linde ou autres) qui le commercialisent. Il est le plus souvent fabriqué par reformage de gaz naturel, donc très dépendant du prix de marché du gaz, dont l'éventail varie selon les pays. En prenant une valeur moyenne de 10€/GJ, on arrive à un coût approximatif de 15€/GJ sortie unité de reformage, soit encore 1,5€/kg.

Si on s'intéresse à la mobilité "propre", c'est à dire à un véhicule à pile à combustible alimentée avec de l'hydrogène produit par une source renouvelable, via une électrolyse, le coût à la source atteint et/ou dépasse le double (>30€/GJ) si on part d'une électricité nucléaire et le triple ou plus si l'électricité est fournie par une source renouvelable, c'est à dire près de 5€/kg. Si on y ajoute les frais de transport et distribution, ce prix peut encore doubler. A titre d'exemple, les stations service publiques allemandes fournissent l'hydrogène à 10€/kg. Ce prix peut être comparé à celui de l'essence, frappée en France par la Taxe Intérieure sur les Produits Pétroliers (TIPP) à 1,5€/litre. Pour la même distance parcourue, par exemple 600 km, il faudra 5 kg d'hydrogène, soit 50€, et 60 litres d'essence, soit 90€ [106].

7.6 PRODUCTION D'OXYGENE

Les deux centrales hydrides solaire-gaz et les deux *centrales hydrides solaire – hydrogène* produisant l'hydrogène, analysées précédemment sont des systèmes tri génération. Ces systèmes produisent en même temps l'hydrogène, l'électricité et finalement l'oxygène.

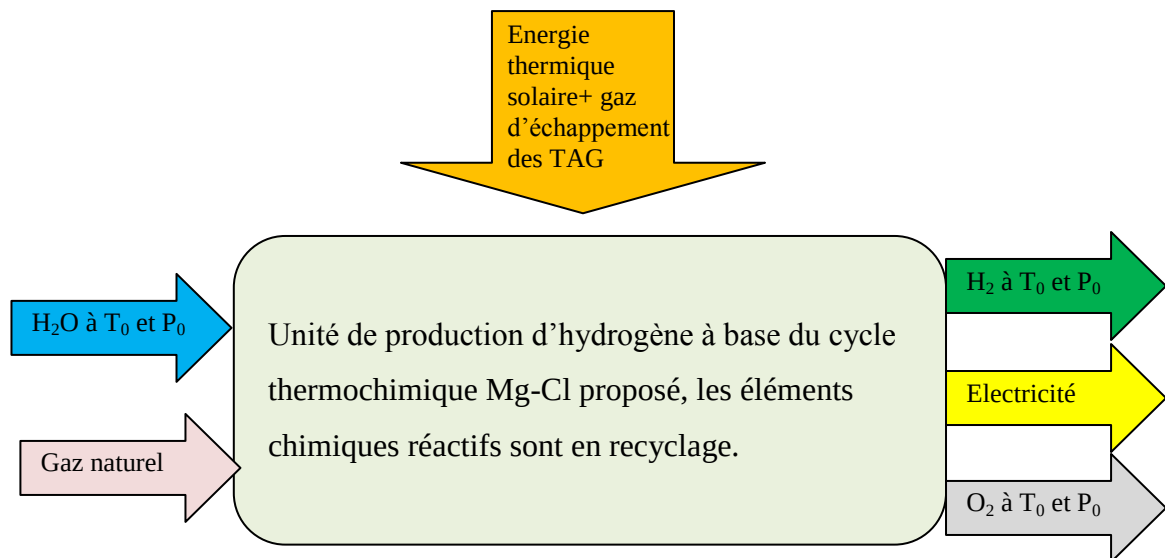


Figure 7.6 : Entrées et sorties du système I

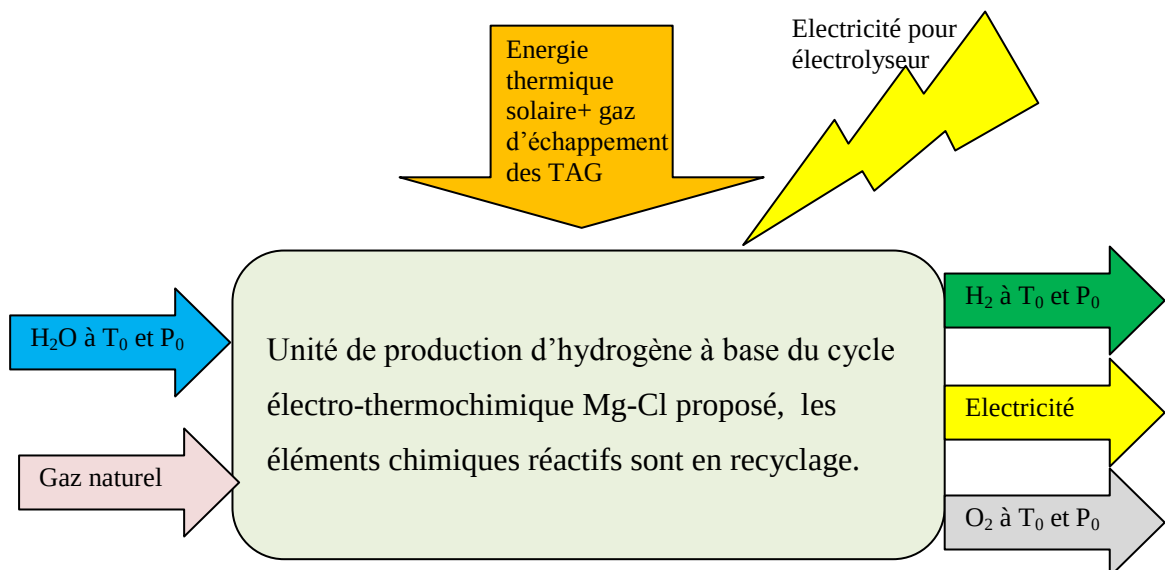


Figure 7.7 : Entrées et sorties du système II

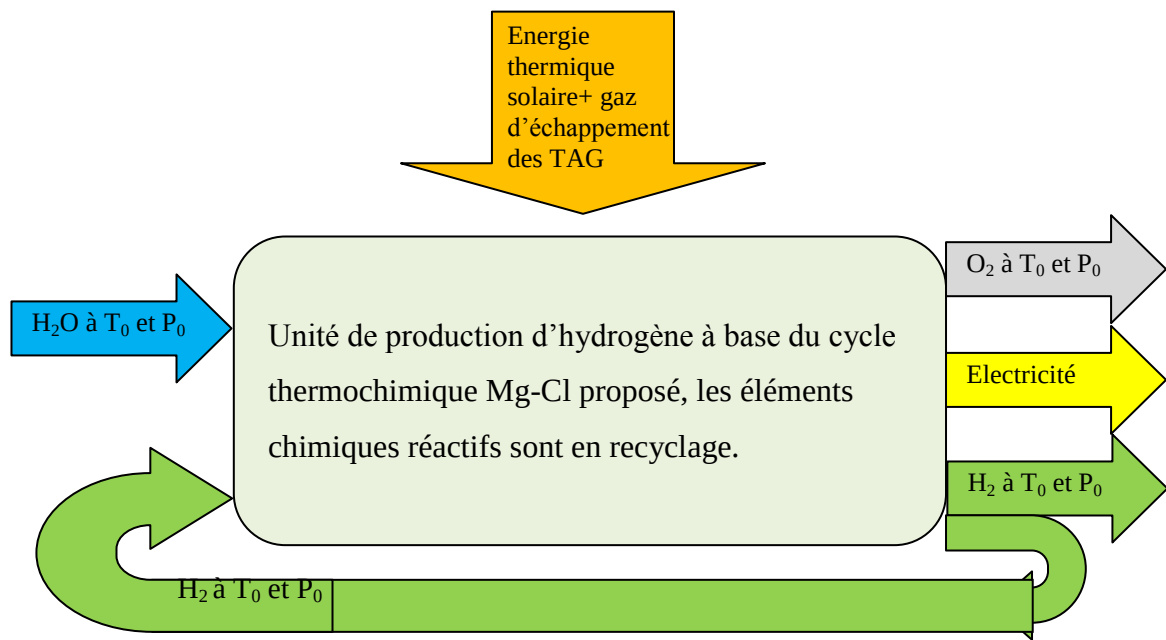


Figure 7.8 : Entrées et sorties du système III

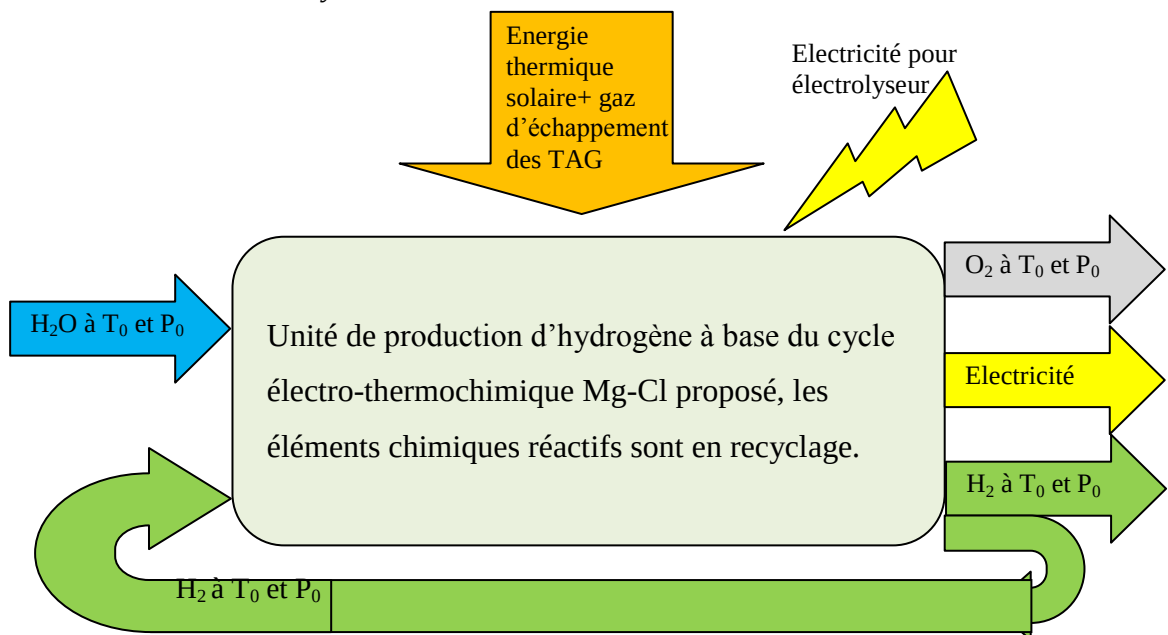


Figure 7.9 : Entrées et sorties du système IV

Les figures 7.6 à 7.9 montrent les entrées et les sorties des quatre systèmes étudiés, on suppose que tous les éléments de ces systèmes sont adiabatiques. La 7.6 et 7.7 montre le jumelage de la station hybride solaire-gaz de Hassi R'mel avec les deux versions du cycle de production d'hydrogène, on constate que dans les deux cas l'une des entrées est le gaz naturel. Ce dernier est le combustible des turbines à gaz. Pour les deux derniers systèmes figure 7.8 et

7.9, le combustible des turbines à gaz est de l'hydrogène. Cet hydrogène représente une portion minimale produite par l'unité de production d'hydrogène de la station. C'est l'une des raisons qui laisse que ces deux derniers systèmes sont plus performants que les deux premiers. C'est pour cela qu'on préfère nommer ce genre de station **station hybride solaire – hydorgène**. Dans les quatre cas les systèmes produisent en plus de l'hydrogène et de l'électricité de l'oxygène.

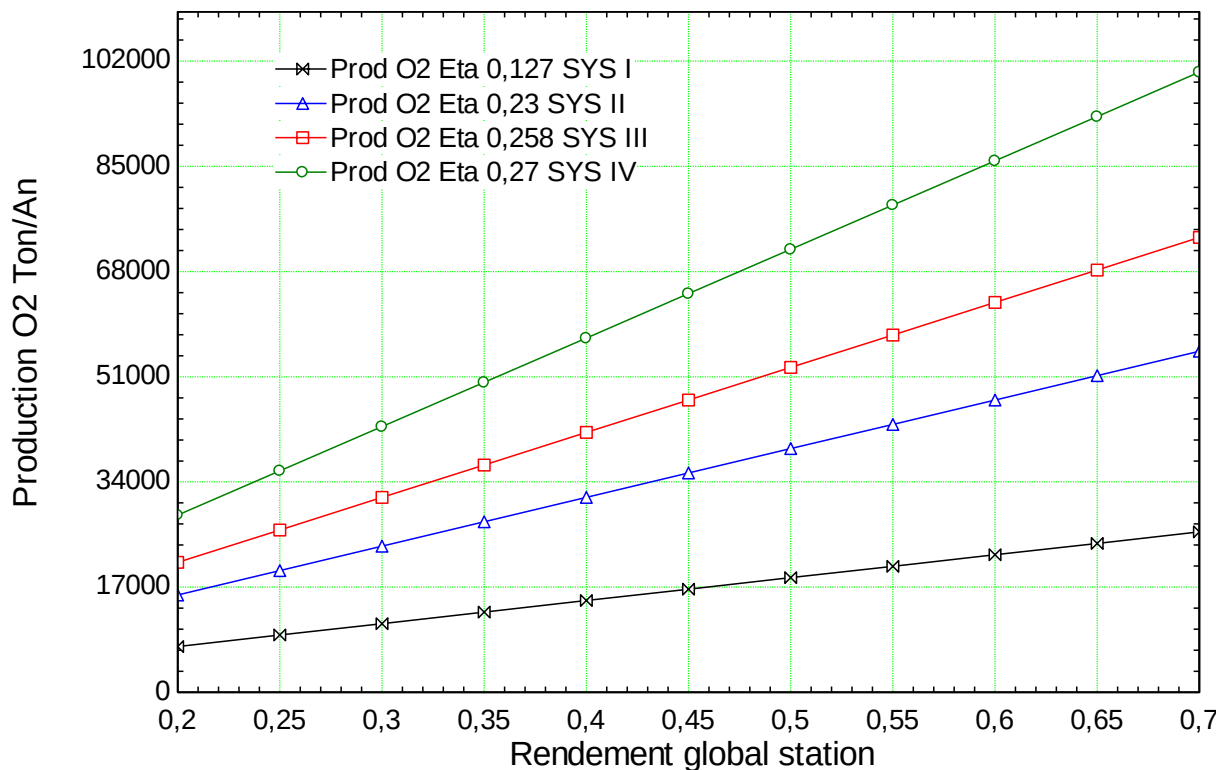


Figure 7.10: Production d'oxygène en tonnes par année pour chacun des quatre systèmes en fonction du rendement global de la station.

En utilisant la formule 7.1 pour estimer la production d'oxygène pour chacun des quatre systèmes. Il est évident que le système IV a la capacité la plus élevée de production d'oxygène. Pour un rendement global de la centrale de 60%, la production de O₂ dépasse 85000 tonnes par année.

7.6.1 DOMAINES UTILISANTS DE L'OXYGENE

Il existe plusieurs domaines qui utilisent le gaz oxygène en grande quantité, en guise d'exemple, le secteur de la sidérurgie, de chimie, de biochimie, de l'aérospatial, de l'électronique, du soudage, de traitement des eaux usées, d'incinération des déchets solides...etc [107].

CHAPITRE 8

CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

8.1 RESUME DES NOUVEAUTES DANS CETTE THESE

Cette thèse regroupe plusieurs nouveaux systèmes ainsi que des constatations très utiles pour les futures recherches qui vont être menées dans ce domaine. Elle vient renforcer cet axe de recherche en ajoutant différents schémas de conception de cycle de production d'énergie et d'hydrogène en combinant des éléments chimiques afin de dissocier la molécule de l'eau en hydrogène et en oxygène. Cette opération est assistée par de l'énergie thermique et éventuellement de l'énergie électrique. Pour rendre cette technique plus attractive de point de vue énergétique, économique et écologique, il est impératif de recourir aux énergies renouvelables comme source primaire d'énergie. L'énergie solaire dans le cas de l'Algérie est le meilleur choix et surtout la région sud du pays où il existe l'un des plus importants gisements solaires au monde.

8.1.1 PREMIERE PROPOSITION

Il s'agit de concevoir une *centrale hybride solaire-hydrogène* produisant de l'électricité pour le réseau local, de l'hydrogène pour vente ou stockage et finalement de l'oxygène, c'est une centrale à trigénération. Cette centrale utilise une tour solaire avec héliostats qui alimente à travers un générateur de vapeur l'unité de production d'hydrogène à base du cycle cuivre-chlore. Une analyse entropique et exergétique montre que le cycle électro-thermochimique peut atteindre un rendement exergétique de l'ordre de 47%.

8.1.2 SECONDE PROPOSITION

Cette seconde proposition se résume dans l'étude d'un nouveau cycle thermochimique proposé par l'auteur. Ce cycle utilise les éléments chimiques magnésium-chlore pour dissocier la molécule de l'eau. Il se compose de trois réactions chimiques ou trois étapes physiques, les produits de la première réaction seront les réactifs de la seconde et ainsi de suite. Ce cycle utilise principalement l'énergie thermique pour atteindre ses objectifs. Une analyse

thermodynamique suivant le second principe et une étude paramétrique des différentes grandeurs montre que le cycle possède un rendement faible évalué à 12.7%.

8.1.3 TROISIEME PROPOSITION

Le cycle thermochimique pur pour la production de l'hydrogène cité dans le paragraphe précédent a été modifié en un cycle électro-thermochimique. La première étape de ce cycle est réalisée d'une manière électrochimique. Le but de cette transformation est d'améliorer la performance de ce cycle. Dans le cas présent, le cycle a besoin pour son fonctionnement de l'énergie thermique et électrique en même temps. Les résultats ont montré que le cycle électro-thermochimique possède un rendement allant de 0.187 à 0.234 dépendamment de l'efficacité de l'opération d'électrolyse.

8.1.4 QUTRIEME PROPOSITION

Parmi les deux nouveaux cycles de production d'hydrogène proposés, le cycle électro-thermochimique est pris à cause de son rendement élevé pour être connecté à la station hydride solaire-gaz de Hassi R'mel. La capacité de production d'hydrogène en tonnes par année de cette station était relativement basse car cette dernière produit une chaleur dont la température n'excède pas 540°C alors que les deux premières réactions chimiques du cycle thermochimique ont besoin de températures de 650°C et 900°C respectivement afin d'avoir des rendements acceptables. Dans le cas du cycle électro-thermochimique, il n'y a que la deuxième réaction, appelée aussi réaction inverse de Deacon qui a besoin d'une chaleur à la température aux environ de 900°C, pour des résultats concluants. L'idée innovatrice est de remplacer la station hybride solaire-gaz de Hassi R'mel par la station hybride solaire-hydrogène discutée à la section 8.1.1, car son rendement thermique est meilleur par rapport au système de concentration par cylindo-parabolique et la température de la chaleur produite peut dépasser dans les zones et les périodes chaudes 1000°C. Une étude comparative entre les quatre systèmes (voir le tableau 7.16) montre que le système IV a le rendement le plus élevé par rapport aux trois autres systèmes, évalué à 27%. Bien évidemment, si l'opération d'électrolyse, qui a lieu à la première étape du cycle électro-thermochimique, se réalise à très haute température au lieu de la température ambiante, le rendement de cette dernière va certainement vers la hausse et par conséquent le rendement global du cycle ainsi que le rendement global de la station dépasse de loin les 30%. La capacité de production d'hydrogène pour le système IV pour un rendement de 55% de la station hybride solaire-

hydrogène (ce genre de station peut atteindre facilement 68%) est estimée à 255370 tonnes par an.

8.2 CONSTATATIONS TIREES DE CES ETUDES

8.2.1 STATION SOLAIRE DE HASSI R'MEL

Les cycles combinés avec l'intégration de l'énergie solaire dans le processus de production d'électricité sont plus efficaces et représentent la méthode la plus rentable de point de vue thermodynamique. L'exploitation de l'énergie thermique récupérée à partir du fluide caloporteur du champ solaire utilisé pour la génération de la vapeur, hausse la puissance produite par les turbines à vapeur du cycle de Rankine. L'amélioration du système de la combinaison des deux formes d'énergies (les gaz d'échappements produits par les turbines à gaz, plus la chaleur transmise par le fluide caloporteur circulant dans le champ solaire) est en stade de recherches scientifique afin de maximiser l'efficacité des cycles combinés et de rendre ces derniers concurrentiels avec les cycles conventionnels. L'analyse des données du champ solaire nous montre que la puissance thermique récupérée du champ solaire dépend de l'irradiation normale directe, on déduit que la puissance produite par le cycle combiné varie suivant la même tendance que les rayonnements directs. Dans le cas pratique de la centrale hybride de Hassi-R'mel, la puissance électrique devient maximale dans les jours ensoleillés des mois de Juin et Juillet où on remarque que les rayonnements directs peuvent atteindre leurs maximum (941 W/m^2 ; 945 W/m^2) respectivement. La puissance thermique transmise par le fluide caloporteur dépend de certains facteurs tels les caractéristiques du champ solaire, les valeurs du rayonnement direct quotidien, les conditions climatiques etc.... Le cycle combiné produit une puissance de 134MW au mode nuit avec un rendement de 57%. Dans la période du jour, où l'ensoleillement est très présent, l'énergie solaire peut être convertie en électricité avec une plus haute efficacité. Le mode d'opération du cycle combiné soulève la capacité de l'installation à 158 MW et l'efficacité à 68%. L'augmentation de la capacité de la turbine à vapeur du cycle combiné conventionnel est un autre avantage de l'intégration de l'énergie solaire, l'énergie électrique du cycle combiné demeure constante. L'énergie électrique solaire atteint 24 MW. Pour la performance du cycle à vapeur, différents scénarios de fonctionnement du cycle de Rankine à surchauffe ont été appliqués, on a vu que l'influence de la pression du générateur de vapeur sur le rendement thermique du cycle (0.35 – 0.39) à des pressions entre (70 – 150 bar) est importante. Le travail net aussi augmente par contre le titre de vapeur décroît avec l'augmentation de pression, la pression choisie est appliquée dans le générateur de vapeur de la centrale hybride est maintenu pour répondre à

certaines considérations techniques afin de redresser les chutes de pressions dans les différentes composantes du cycle. D'après les résultats obtenus, on déduit que la pression de condensation du cycle joue un rôle extrêmement important dans la performance globale du cycle. *Aux basses pressions dans le condenseur, le rendement thermique sera le plus élevé.* D'une manière générale, les centrales solaires à concentrations intégrées avec des centrales thermiques en énergie fossiles sont des technologies récentes et les études sur la performance du cycle de conversion d'énergie solaire en énergie électrique sont en croissance pour minimiser les pertes thermiques au niveau des champs solaires et les générateurs de vapeur. Tous les calculs et les simulations de fonctionnement de cette station ont été établis en se basant sur analyse comparative des rendements de tous les organes de cette station. Le logiciel de simulation thermodynamique utilisé dans ce cas est le (Equation Engineering Solver) EES.

On constate qu'il existe plusieurs paramètres qui peuvent influencer le rendement global de la station hybride solaire-gaz de Hassi R'mel. Dans ce cas nous avons choisi de voir l'effet de la variation du rendement de l'installation de la turbine à gaz sur le rendement global du cycle combiné vapeur-gaz, car la turbine à gaz est la source principale produisant l'énergie thermique nécessaire au fonctionnement de la turbine à vapeur. Elle produit aux environ de 75% de l'énergie thermique nécessaire à la station de Hassi R'mel, le reste, c'est-à-dire, les 25% sont fournies par le champ solaire et le poste combustion. On constate que le rendement du cycle combiné de la station solaire dépend étroitement du rendement de l'installation de la turbine à gaz, il est directement proportionnel et c'est la raison pour la quelle la courbe est linéaire. On remarque que le rendement du cycle combiné pourra atteindre facilement 60% si les conditions opératoires du cycle de Brayton sont favorables. Si le taux de compression au niveau du compresseur axial est optimal et si les conditions climatiques sont favorables et si la combustion est complète, le rendement de l'installation de la turbine à gaz pourra dépasser 40%. Dans le cas réel le rendement de la station hybride solaire –gaz de Hassi R'mel est évalué à 58% avec le poste combustion et 63% sans le poste combustion.

8.2.2 CYCLES DE PRODUCTION D'HYDROGENE

Les résultats de cette partie d'étude ont conduit à plusieurs conclusions :

- la décomposition thermochimique de l'eau est un processus très concurrentiel pour la production d'hydrogène en termes d'efficacité.
- Les cycles électro-thermochimiques de production d'hydrogène sont toujours plus efficaces par rapport aux cycles thermochimiques purs car dans le premier cas, ils utilisent plus d'une forme d'énergie pour le fonctionnement du cycle contrairement au second cas.
- l'analyse exergetique est un outil particulièrement puissant pour la conception et l'amélioration des cycles thermochimiques pour la production d'hydrogène. Bien que le travail de conception puisse être effectué à l'aide des analyses d'énergies conventionnelles, mais de point de vue précision, l'analyse des exergies révèle des informations très importantes et très concises sur l'efficacité des processus. la puissance de cet outil de mesure vient du fait que le concept d'exergie emploi et combine une panoplie très importante (chaleur, travail, enthalpie, entropie, énergie interne, fonction de Gibbs, pression et température de système et du milieu extérieur, volume exergie chimique...etc) de grandeurs physico-chimiques qui influencent directement le fonctionnement des systèmes thermodynamiques.
- Une variété de paramètres affecte sans doute la performance et l'énergie consommée de l'unité de production d'hydrogène. La chaleur consommée par cette unité, l'entropie des composés chimiques, l'exergie détruite, le rendement exergetique et l'exergie transférée sous forme de chaleur comptent parmi les variables les plus influentes. Cette analyse décrit l'interaction de ces variables ainsi que la température et la pression de la réaction et la température et la pression ambiante d'une manière paramétrique.
- La chaleur calculée pour les besoins des trois réactions du cycle thermochimique pur ou hybride est un détail critique pour le dimensionnement de la centrale à tour solaire ainsi que le générateur de vapeur, les deux réservoirs de sel et la turbine à vapeur. Evidement, il faut analyser l'unité de décomposition du MgCl_2 et l'unité d'électrolyse pour le dimensionnement définitif de la centrale à tour solaire et de la turbine à gaz.
- Dans le cas de la station hybride solaire-gaz de Hassi R'mel, l'analyse exergetique révèle que la plage de température 350°C-450°C n'est pas suffisante pour une bonne

rentabilité de la deuxième réaction chimique ou réaction inverse de Deacon et que la température ambiante où l'exergie détruite est faible devra être entre 40°C et 50°C.

- Dans le cas de la station hybride solaire-hydrogène munie d'une tour solaire, la chaleur est véhiculée vers les réacteurs de l'étape 1 et 2 à la température de 850°C à 900°C, dans ce cas le rendement des cycles devient plus intéressant et atteint sans peine 27% pour le cas du cycle hybride.
- L'effet de faire varier la pression est très positif pour la deuxième réaction chimique. Le rendement exergetique de cette réaction pour une pression atmosphérique était aux alentours de 42%, alors que pour une pression de 3 bars avec une température ambiante de 40°C et une température de réaction de 500°C, le rendement a dépassé 50%. Pour une pression de 10 bars, le rendement peut atteindre 0.68 pour les mêmes conditions de fonctionnement précédentes. Il est très souhaitable de faire intervenir la pression pour ce cas ci mieux que de faire élever la température à des niveaux qui dépassent les capacités des équipements produisant la chaleur.
- Le cycle de production d'hydrogène hybride inventé à base du couple Mg-Cl possède un rendement faible, 27%, par rapport au cycle à base de Cu-Cl dont le rendement peut atteindre 47%. Une étude comparative entre le cuivre, le magnésium et le zinc en annexe C est présentée. A chacun des trois métaux en lui ajoute, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique. Les résultats montrent que la production d'hydrogène dans le cas du cuivre est meilleure par rapport au zinc et que ce dernier est meilleur par rapport au magnésium.
- Les études précédentes révèlent que le cycle de production d'hydrogène hybride proposé peut s'améliorer de point de vue efficacité si les quatre conditions coexistent en même temps. i)- la température de la deuxième réaction est très élevée 800-900°C, ii)- la température de l'opération d'électrolyse est aussi élevée 500 °C-600 °C, iii)- la pression de la seconde réaction est très élevée, dépassant les 15 bars, iv)- la température ambiante est très élevée saison estival par exemple. Dans ces conditions le rendement exergetique pourra dépasser de loin 30%.
- Le cycle de production d'hydrogène hybride proposé comporte les éléments chimiques suivants ; MgCl_2 (poudre), HCl (gaz), Mg (poudre), H_2O (liquide/vapeur) H_2 (gaz) et finalement O_2 (gaz), ces éléments ne sont pas toxiques pour la santé des opérateurs, ils ne sont pas également corrosifs pour les équipements, ils ne sont pas aussi dangereux, pas de risque d'explosion, ils sont abondants aux commerces et leurs prix d'achat sont abordables.

8.3 RECOMMANDATIONS

A partir des études effectuées le long de cette thèse, beaucoup de suggestions peuvent être proposées dans le but de se concentrer sur l'évaluation plus détaillée, ainsi qu'une conception des systèmes plus réalistes pour le nouveau cycle thermochimique à base de Mg-Cl de décomposition d'eau et chacune des étapes qui le composent. Les recherches futures de ce nouveau cycle devraient aider à évaluer les pertes thermiques, mécaniques, chimiques et électriques de chacun des organes du système global de production d'hydrogène solaire afin d'améliorer l'efficacité et de réduire les coûts du produit final.

- Une étude de simulation exhaustive thermodynamique, thermique et thermo-fluide approfondie du système global ainsi que le jumelage entre l'unité de production d'hydrogène et la station solaire, devra être réalisée,
- Une étude expérimentale devra être menée pour étudier surtout les caractéristiques du nouveau cycle de production d'hydrogène et éventuellement la nouvelle centrale hybride solaire-hydrogène et leur raccordement,
- Afin de bien comprendre le système de récupération de chaleur pour le cycle, une analyse détaillée par la méthode des pincements des échangeurs de chaleur existant dans le cycle global devra être effectuée afin de déterminer la meilleure compatibilité thermique. Cette étude a pour but de déterminer le matériel, la taille et le nombre d'échangeurs de chaleur et d'autres équipements de gestion de la chaleur,
- La réalisation de l'électrolyseur est l'étape la plus importante et la plus difficile dans ce cycle. Des modèles thermodynamiques et électrochimiques devront être développés pour concevoir cet appareil afin d'avoir un processus d'électrolyse plus efficace,
- Des études d'optimisation et d'économie devront avoir lieu dans les prochaines recherches sur ce sujet,
- Les autres sources d'énergies renouvelables, telles que l'énergie éolienne, la géothermie, l'énergie solaire photovoltaïque, la biomasse, devraient être considérées, pour fournir de la chaleur et de l'électricité nécessaires pour le cycle Mg-Cl et ses auxiliaires,
- L'huile synthétique le therminol PV-1, qui circule entre les concentrateurs cylindro-paraboliques et le générateur de vapeur solaire, ne peut pas supporter une température plus que 396°C. On propose de changer cette huile avec un autre fluide caloporteur dont les caractères physico-chimiques résistent aux hautes températures afin que la contribution du champ solaire soit plus élevée que 14% en termes de puissance.

- Comme recommandation dernière, nous proposons l'intégration de cette unité de production d'hydrogène avec le cycle hybride proposé dans les moyens de transport. Cette unité de production d'hydrogène à échelle miniature, va exploiter l'énergie thermique perdue avec les gaz d'échappement dans l'air pour alimenter cette unité en plus de l'électricité pour fonctionnement de l'électrolyseur. L'hydrogène produit sera consommé comme combustible dans le moteur à combustion interne du même véhicule. Cela va réduire considérablement les émissions polluantes dégagées des moyens de transport. Le même système pourra être installé en couplage avec les turbines à gaz installées dans les stations de pompages et de compression pour le transport des hydrocarbures ou toutes autres installations qui jettent de l'énergie thermique vers l'atmosphère.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] International Energy Agency “*World Energy Outlook Executive summary*”; www.worldenergyoutlook.org [consulter en 2015].
- [2] S. Lin, Y. Suzuki, H. Hatano, M. Harada” *Developing an innovative method, HyPrRING, to produce hydrogen from hydrocarbons*”. Energy Converse Manage 2002.
- [3] VS. Edigera, S. Akar, B. Ugurlu “*Forecasting production of fossil fuel sources in Turkey using a comparative regression and ARIMA model*”. Energy Policy; 2006.
- [4] M. Asif, T. Muneer “*Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies*”. Renew Sustain Energy 2007.
- [5] A. Khadse, M. Qayyumi, S. Mahajani, P. Aghalayam “*Underground coal gasification: a new clean coal utilization technique for India*”. Energy 2007.
- [6] A. Wolela “*Fossil fuel energy resources of Ethiopia coal deposits*”. Int J Coal Geol 2007.
- [7] N. Lior “*Energy resources and use the present situation and possible paths to the future*”. Energy 2008.
- [8] K. Caldeira “*Forests, climate, and silicate rock weathering*”. J Geochem Explor 2006.
- [9] N. Oreskes “*The scientific consensus on climate change*”. Science 2004.
- [10] LS. Fan “*Chemical looping systems for fossil energy conversions*”. Wiley, 2010.
- [11] R. Gupta “*Hydrogen fuel: production, transport and storage*”. CRC Press, 2008.
- [12] Ministère de l’énergie. “*Programme des énergies renouvelables et de l’efficacité énergétique*” ; [/http://www.mem-algeria.org](http://www.mem-algeria.org), 2015. [consulter en 2016].
- [13] German Aerospace Center (DLR).”*Concentrating solar power for the Mediterranean region*” Available from http://www.dlr.de/Portaldata/1/Resources/portal_news/newsarchiv2008_1/algerien_med_csp.pdf. [consulter en 2017].
- [14] Sonelgaz.: [/http://www.sonelgaz.dz](http://www.sonelgaz.dz) [consulter en 2015]
- [15] T.Boukelia, M.Mecibah “*Parabolic trough solar thermal power plant : potential, and projects development in Algeria*” Renewable and Sustainable Energy Reviews 2013.
- [16] Journal Officiel de la Republique Algerienne Democratique et Populaire, no. 19. Algerienne Decret Executif No.04-92 du 4 Safar 1425 correspondant au 25 mars2004 relatif aux couts de diversification de la production d’électricite: [/http://www.joradp.dz/FTP/jo-francais/2012/F2012019.pdf](http://www.joradp.dz/FTP/jo-francais/2012/F2012019.pdf).

- [17] C. Luliana, *Phases et nouveaux composés à base de Magnésium pour le stockage de l'hydrogène*, thèse de doctorat université de Bordeaux, 2008.
- [18] A.R Choudhuri, “*Investigation on the Flame Extinction Limit of Fuel Blends*”. University of Texas at El Paso, USA 2005.
- [19] A. Arthur D. Little “*Final Report on an Investigation of Hazards Associated with the Storage and Handling of Liquid Hydrogen*”. Cambridge, USA 1960.
- [20] EI. Zoulias, Varkaraki E, Lymberopoulos N, “*State of the art on electrolysis*”, RES2H2 Project Deliverable to EC, 2002.
- [21] M. Lewis S Suppiah, J. Li, R. Sadhankar and K.J. Kutchcoskie « *Study of the hybrid Cu-Cl cycle for nuclear hydrogen production* » third information exchange meeting Japan 2005.
- [22] R. H.Jones, G. J.Thomas “*Materials for the hydrogen economy*” ;CRC press,; 2008.
- [23] B. Sorensen, « *Hydrogen and Fuel cells: Emerging technologies and applications*», Elsevier 2005.
- [24] J. Labbe, « *L'hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés* », thèse doctorat, École des Mines Paris, 2006.
- [25] L .Bareto, A. Makihira, K. Riahi “The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario”. Int J Hydrogen Energy 2009.
- [26] C-J. Winter “*Hydrogen energy—abundant, efficient, clean: a debate over the energy-system of-change*”. Int J Hydrogen Energy 2009.
- [27] VA. Goltsov, TN. Veziroglu, LF. Goltsova “*Hydrogen civilization of the future—a new conception of the IAHE*”. Int J Hydrogen Energy-2006.
- [28] I .Dincer, C. Zamfirescu “*Sustainable energy systems and applications*”. Springer, New York 2011.
- [29] A. Hashimoto, “*Development of PEM water electrolysis type hydrogen rodution system for WE-NET*”, proceedings of 14th WHEC, Montreal, 2002.
- [30] D.A. Notter, K. Kouravelou, T. Karachalios, M. K. Daletou, « *Life cycle assessment of PEM FC applications: electric mobility and μ -CHP* », *Energy Environ.* 2015.
- [31] T. Maloney, “*Parametric analyses of manufacturing breakthroughs to drive down the costs of PEM electrolysis hydrogen production*”, proceedings of 14th WHEC, Montreal, 2002.
- [32] <http://www.connaissancedesenergies.org/alstom-presente-son-futur-train-regional> à hydrogène [consulter en 2017].
- [33] W.J. Nellis « *Metastable Metallic Hydrogen Glass* » Lawrence Livermore Preprint 1996.
- [34] D. Young Kim, E. Stavrou, T. Muramatsu, H. Mao, A. Goncharov “[*New Material Could Advance Superconductivity*](#) » Carnegie Institution for Science 2016.

- [35] B. Suddhasatwa, "Recent trends in fuel cell science and technology in fuel cell science and technology", Springer, 2007.
- [36] S. Stucki, G.G. Scherer, .Schlagowski, F.Fischer, "PEM water electrolyzers: evidence for membrane failure in 100 kW demonstration plants", J. Applied Electrochemistry, 1998.
- [37] T. Hijikata, "Research and development of international clean energy network using hydrogen energy (WE-NET)", International Journal of Hydrogen Energy, 2002.
- [38] M. Steinberg "hydrogen production from fossil fuels" Brookhaven National Laboratory, USA 2001.
- [39] International Energy Agency "hydrogen production and storage" 2006.
- [40] H. Ozcan, I. Dincer, "Thermodynamic and environmental impact assessment of steam methane reforming and magnesium–chlorine cycle-based multigeneration systems". International Journal of Energy Research. 2015.
- [41] M. Carmo, D. Fritz, J. Mergel, D. Stolten. "A comprehensive review on PEM water electrolysis". International Journal of Hydrogen Energy, 2013.
- [42] R. Hino, K. Haga, H. Aita, K. Sekita." R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam", Nuclear Engineering and Design, 2004.
- [43] B. Yildiz, K. J. Hohnholt, M. S. Kazimi "Hydrogen production using high temperature steam electrolysis supported by advanced gas reactors with supercritical CO₂ cycles", Nuclear Technology, 2006.
- [44] C. Jan Augustynski, I. Jorand Sartoretti, Bilecka, R. Solarska « *Projet Photolyse de l'eau et production d'hydrogène et d'oxygène au moyen de l'énergie solaire* », Université de Genève 2006
- [45] Magnus Rydén "Hydrogen production from fossil fuels with carbon dioxide capture, using chemical-looping technologies" thesis for the degree of doctor of philosophy 2008.
- [46] W.Y. Qian « *Etude de procédés de conversion de biomasse en eau supercritique pour l'obtention d'hydrogène. Application au glucose, glycérol et bio-glycérol* » thèse de Doctorat Université de Toulouse 2012 .
- [47] A. Steinfeld. "solar thermochemical production of hydrogen- Review" Solar Energy 2005.
- [48] J. Lede, O. Boutin, E. Elorza-Ricart, M. Ferrer. "Solar thermal splitting of zinc oxide: a review of some of the rate controlling factors. J. Solar Energy Eng. 2001
- [49] D. O'Keefe, C. Allen, G. Besenbruch, L. Brown, J. Norman, R. Sharp, K. McCorkle, "Preliminary results from bench-scale testing of a sulfur–iodine thermochemical water-splitting cycle". Int. J. Hydrogen Energy 1982
- [50] M. Sakurai, E. Bilgen, A. Tsutsumi, K. Yoshida. « Solar UT-3 thermochemical cycle for hydrogen production". Solar Energy. 1996

- [51] A. Weidenkaff, A. Reller, F. Sibieude, A. Wokaun, A. Steinfeld, « *Experimental investigations on the crystallization of zinc by direct irradiation of zinc oxide in a solar furnace* ». Chem. Mater 2000
- [52] P. Haueter, S. Moeller, R. Palumbo, A. Steinfeld, « *The production of zinc by thermal dissociation of zinc oxide—solar chemical reactor design* ». Solar Energy 1999.
- [53] S. Abanades, P. Charvin, G. Flamant, P. Neveu “*Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy*” Energy, 2006.
- [54] World Energy Outlook. Executive summary; 2012, www.worldenergyoutlook.org
- [55] Ministry of Energy and Mines .”*Renewable energy and energy efficiency program*”. Available from: [/http://www.mem-algeria.orgS](http://www.mem-algeria.orgS), [consulté en 2016].
- [56] F. Khaldi, “*Energy and exergy analysis of the first hybrid solar-gas power plant in Algeria*”, proceedings of ecos ,perugia, italy 2012
- [57] A. Miles, « *Analyse Thermodynamique de la première central hybride solaire – gaz en Algérie* », U.P.B.SCI. Bull. 2015.
- [58] A. Bensenouci A.Medjelled “*Thermodynamic and Efficiency Analysis of Solar Steam Power Plant Cycle*” International journal of renewable energy research 2016
- [59] C. Xu , “*Sun Energy and exergy analysis of solar power tower plants*” Applied Thermal Engineering 2011,
- [60] J. Dersch, M. Geyer, U. Herrmann, S. Jones, B. Kelly, R. Kistner, W. Ortmann, R. P. Paal, H. price, “*Trough integration into power plants—a study on the performance and economy of integrated solar combined cycle systems*”, Energy 2012.
- [61] C. Ojo, D. Pont, E. Conte, R. Caroni, “*Performance Evaluation of an Integrated Solar Combined Cycle*” ASME conference 2012.
- [62] www.sonatrach.dz [consulter en 2015]
- [63] N.Elgharbi, « *Central hybride de Hassi-R'mel* » <http://portail.cder.dz/spip.php?article1960>..2012
- [64] Therminol-VP1. “*Technical Bulletin*”. Available at <http://www.therminol.com> [consulter en 2015]
- [65] T.Boukelia, “*Parabolic trough solar thermal power plant; potential, and projects development in Algeria*”, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2013
- [66] T.Boukelia, “*Optimization, selection and feasibility study of solar parabolic trough power plants for Algerian conditions* » Energy Conversion and Management 2015
- [67] S.A. Klein, G. Nellis, “*Thermodynamic*”s. Cambridge University Press, Cambridge, UK 2011.

- [68] S. A. Klein, “*Engineering Equation Solver (EES)*”, Academic Commercial V8. 208, F-Chart Software 2008.
- [69] B. Abedlaali « *Calcul énergétique de l'installation hybride thermique pour la production d'électricité* » Mémoire Master université de Biskra 2013
- [70] Y. Çengel, M.A.Boles “*Thermodynamics: An engineering Approach*”, Mcgraw-Hill, 2011.
- [71] P. Meherwan, P.E. Boyce” *Handbook for cogeneration and combined cycle power plants*” ASME 2002.
- [72] wikipédia cycle combine [consulter Avril 2017].
- [73] I. Dincer , C. Zamfirescu “*Advanced power generation systems*” Elsevier Science 2014.
- [74] B. Desai, S .Bandyopadhyay, “*Optimization of concentrating solar thermal power plant based on parabolic trough collector*”, Journal of Cleaner Production, 2015.
- [75] R. Kehlhofer, B. Rukes, F. Hannemann, F. Stirnimann, “*Combined-Cycle Gas and Steam Turbine Power Plants*”-PennWell 2009.
- [76] G. F. Naterer, I. Dincer, C. Zamfirescu. “*Hydrogen production from nuclear energy*”. Springer 2013.
- [77] M. T. Balta, I. Dincer, A. Hepbasli, “*Energy and exergy analyses of magnesium-chlorine (Mg-Cl) thermochemical cycle*” Part II. International Journal of Hydrogen Energy, 2012.
- [78] X. Wu, K. Onuki, “*Thermochemical Water Splitting for Hydrogen Production Utilizing Nuclear Heat from an HTGR*”, Tsinghua Science and Technology Journal, 2005.
- [79] H. Kameyama, K. Yoshida, “*Br-Ca-Fe Water Decomposition Cycle for Hydrogen Production*”, Proceedings of 2nd World Hydrogen Energy Conference (WHEC), 1978, Zurich, Switzerland
- [80] M. A. Lewis., M. S. Ferrandon., D. F. Tatterson., P. Mathias., “*Evaluation of alternative thermochemical cycles Part III further development of the Cu-Cl cycle*”, International Journal of Hydrogen Energy, 2009.
- [81] Z. L. Wang, G. F. Naterer, K. S., Gabriel R. Gravelsins, V. N. Daggupati, “*Comparison of different copper-chlorine thermochemical cycles for hydrogen production*”, International Journal of Hydrogen Energy, 2009.
- [82] M.F. Orhan « *Conceptual design, analysis and optimization of nuclear-based hydrogen production via copper-chlorine thermochemical cycles* » Phd thesis University of Ontario Institute of Technology Canada 2011

- [83] G. F. Naterer., K. Gabriel, Z. L. Wang, V. N. Daggupati, R. Gravelins, “*Thermochemical hydrogen production with a copper-chlorine cycle. I: oxygen release from copper oxychloride decomposition*”, International Journal of Hydrogen Energy, 2008.
- [84] M. A. Khan C. Yitung « *Preliminary process analysis and simulation of the copperchlorinethermochemical cycle for hydrogen generation* » Department of Mechanical Engineering University of Nevada, Las Vegas 2005
- [85] M. Capderou « *Atlas solaire Algérien* ” 1986
- [86] A. Zovoico, B. Kelly, W. Gould, Grimaldi I. Pastoril, “ *Solar power tower (STP) Design innovation to improve reliability and performance reducing technical risk and cost*” conference 2001.
- [87] DA. Nissen, “ *The chemistry of the binary $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ system*” Sandia national Laboratory 1981
- [88] ENEA “*Solar thermal energy production*” Guidelines and future programmes of ENEA.2001
- [89] Dincer I., "Technical, Environmental and Exergetic Aspects of Hydrogen Energy Systems", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002.
- [90] M.J. Moran, H.N. Shapiro “*Fundamentals of Engineering Thermodynamic*” 5th Edition 2006.
- [91] T. J. Kotas,. “*The exergy method of thermal plant analysis*”. Elsevier. 2013.
- [92] A.Hammache, E.Bilgen “*Exergy and engineering analyses of hybrid thermochemical solar hydrogen production*” “International Journal of Hydrogen Energy 1991
- [93]H. Ozcan “*Experimental and theoretical investigations of magnesium-chlorine cycle and its integrated systems* » PhD thesis University of Ontario Institute of Technology Canada 2015
- [94] National Institute of Standards and Technology (NIST). <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>; [consulté en 2017]
- [95] M. T. Balta, I. Dincer, A. Hepbasli, “*Energy and exergy analyses of magnesium-chlorine (Mg-Cl) thermochemical cycle*”- Part I. International Journal of Hydrogen Energy, 2012.
- [96] M.F. Orhan Energy, « *Exergy and Cost Analyses of _uclear-Based Hydrogen Production via Thermochemical Water Decomposition Using a Copper-Chlorine (Cu-Cl) Cycle* » Master thesis University of Ontario Institute of Technology Canada 2008
- [97] M.A. Lewis., M. Serban., J.K. Basco, “*Hydrogen production at <550°C using a low temperature thermochemical cycle*”, Nuclear Production of Hydrogen, Argonne laboratory, 2003.

- [98] J.E. Funk « *Thermochemical production of hydrogen via multistage water splitting processes* » International journal of hydrogen energy 1976
- [99] M. Touati, A.Bensenouci « *Analyse thermodynamique et étude expérimentale de la production d'hydrogène par réactions chimiques* »Mémoire Master Université de Laghouat 2017.
- [100] K. Fueki « *Efficiency of thermochemical production of hydrogen* » Department of Synthetic Chemistry Faculty of Engineering, University of Tokyo Bunkyo-ku, Tokyo, Japan . International Journal of Hydrogen Energy 1976.
- [101] RE. Chao « *Thermochemical water decomposition* » . Industrial Eng Chem, Process Res Develop 1974.
- [102] BW. McQuillan, LC. Brown, GE. Besenbruch, R. Tolman, T. Cramer, BE. Russ, BA. Vermillion, B. Earl, H-T. Hsieh, Y.Chen K.Kwan R. Diver, N. Siegal, A. Weimer, C Perkins, Lewandowski « *High efficiency generation of hydrogen fuels using solar thermal-chemical splitting of water* ». General Atomics Project 2010.
- [103] M. Guden « *Electrolysis of $MgCl_2$ with a top inserted anode and an Mg-Pb cathode* » Izmir Institute of Technology Journal of Applied Electrochemistry · July 1994
- [104] A. Bensenouci, A. Medjelled, B. Benharzallah « *Analyse energetico-exergetique de l'unité d'hydrolyse dans un cycle électro -thermochimique de production d'hydrogène alimenté par une centrale thermique solaire* » Séminaire de Mécanique Université de Laghouat 2013
- [105] S.Quoilin « *les centrales solaires à concentration* » université de Liège 2007
- [106] T.Alleau « *l'hydrogène* » encyclopédie de l'énergie 2015.
- [107] L. O. Williams « *Oxygen - the beneficial by-product for the Therapy of the Earth* » Applied Energy, 1994

ANNEXE A

QUELQUES CYCLES THERMOCHIMIQUES ET LEUR
TEMPÉRATURES DE FONCTIONNEMENT

No ID	Nom du cycle	Liste des éléments	nombre d'étapes chimiques	maximum température (° C)	Reactions	température (° C)
6	ZnO/Zn	Zn	2	2000	$\text{ZnO} \rightarrow \text{Zn} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2$	(2000 °C) (1100°C)
7	Fe ₃ O ₄ /FeO	Fe	2	2200	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{FeO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ $3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$	(2200°C) (400°C)
194	In ₂ O ₃ /In ₂ O	In	2	2200	$\text{In}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{In}_2\text{O} + \text{O}_2$ $\text{In}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{In}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2$	(2200°C) (800°C)
194	SnO ₂ /Sn	Sn	2	2650	$\text{SnO}_2 \rightarrow \text{Sn} + \text{O}_2$ $\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + 2\text{H}_2$	(2650°C) (600°C)
83	MnO/MnSO ₄	Mn, S	2	1100	$\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{MnO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ $\text{MnO} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{H}_2$	(1100 °C) (250°C)
84	FeO/FeSO ₄	Fe, S	2	1100	$\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{FeO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ $\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$	(1100°C) (250°C)
86	CoO/CoSO ₄	Co, S	2	1100	$\text{CoSO}_4 \rightarrow \text{CoO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ $\text{CoO} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CoSO}_4 + \text{H}_2$	(1100°C) (200°C)
200	Fe ₃ O ₄ /FeCl ₂	Fe, Cl	2	1500	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} \rightarrow 3\text{FeCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ $3\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} + \text{H}_2$	(1500°C) (700°C)
14	FeSO ₄ Julich	Fe, S	2	1800	$3\text{FeO(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} + \text{H}_2$ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} + \text{FeSO}_4 \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3\text{SO}_2\text{(g)} + \text{O}_2$ $3\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3\text{SO}_2 \rightarrow 3\text{FeSO}_4 + 3\text{FeO(s)}$	(200°C) (800°C) (1800°C)
85	FeSO ₄ _4	Fe, S	2	2300	$3\text{FeO(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} + \text{H}_2$ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} + 3\text{SO}_3\text{(g)} \rightarrow 3\text{FeSO}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ $\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{FeO} + \text{SO}_3$	(200°C) (300°C) (2300°C)
109	C7 IGT	Fe, S	2	1000	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} + 2\text{SO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{FeSO}_4\text{(s)} + \text{H}_2$ $2\text{FeSO}_4\text{(s)} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{SO}_2\text{(g)} + \text{SO}_3\text{(g)}$ $\text{SO}_3\text{(g)} \rightarrow \text{SO}_2\text{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)}$	(125°C) (700°C) (1000°C)
21	Shell Process	Cu, S	2	1750	$6\text{Cu(s)} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Cu}_2\text{O(s)} + 3\text{H}_2$ $\text{Cu}_2\text{O(s)} + 2\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuSO}_4$ $2\text{Cu}_2\text{O(s)} + 2\text{CuSO}_4 \rightarrow 6\text{Cu} + 2\text{SO}_2 + 3\text{O}_2$	(500°C) (300°C) (1750°C)
87	CuSO ₄	Cu, S	2	1500	$\text{Cu}_2\text{O(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{Cu(OH)}_2$ $\text{Cu(OH)}_2 + \text{SO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2$ $\text{CuSO}_4 + \text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O(s)} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	(1500°C) (100°C) (1500°C)
110	LASL BaSO ₄	Ba, Mo, S	3	1300	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{BaMoO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_3 + \text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{BaSO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{H}_2$ $\text{BaSO}_4\text{(s)} + \text{MoO}_3\text{(s)} \rightarrow \text{BaMoO}_4\text{(s)} + \text{SO}_2\text{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	(300°C) (1300°C)
4	Mark 9	Fe, Cl	3	900	$3\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} + \text{H}_2$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{3}{2} \text{Cl}_2 + 6\text{HCl} \rightarrow 3\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ $3\text{FeCl}_3 \rightarrow 3\text{FeCl}_2 + \frac{3}{2} \text{Cl}_2$	(680°C) (900°C) (420°C)

No ID	Nom du cycle	Liste des éléments	nombre d'étapes chimiques	maximum température (° C)	Reactions	température (° C)
16	Euratom 1972	Fe, Cl	3	1000	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $2\text{HCl} + 2\text{FeCl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2$ $2\text{FeCl}_3 \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2$	(1000°C) (600°C) (350°C)
20	Cr, Cl Julich	Cr, Cl	3	1600	$2\text{CrCl}_2(\text{s}, \text{Tf} = 815^\circ\text{C}) + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{CrCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2$ $2\text{CrCl}_3(\text{s}, \text{Tf} = 1150^\circ\text{C}) \rightarrow 2\text{CrCl}_2(\text{s}) + \text{Cl}_2$ $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	(200°C) (1600°C) (1000°C)
27	Mark 8	Mn, Cl	3	1000	$6\text{MnCl}_2(\text{l}) + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 12\text{HCl} + 2\text{H}_2$ $3\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s}) + 12\text{HCl} \rightarrow 6\text{MnCl}_2(\text{s}) + 3\text{MnO}_2(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}$ $3\text{MnO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{O}_2$	(700°C) (100°C) (1000°C)
37	Ta Funk	Ta, Cl	3	2200	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $2\text{TaCl}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{TaCl}_3 + \text{H}_2$ $2\text{TaCl}_3 + 2\text{TaCl}_2 + \text{Cl}_2$	(1000°C) (100°C) (2200°C)
78	Mark 3 Euratom JRC Ispra (Italy)	V, Cl	3	1000	$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	(1000°C)
					$2\text{VOCl}_2(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow 2\text{VOCl}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ $2\text{VOCl}_3(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{VOCl}_2(\text{s})$	(1700°C) (200°C)
144	Bi, Cl	Bi, Cl	3	1700	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $2\text{BiCl}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{BiCl}_3 + \text{H}_2$ $2\text{BiCl}_3(\text{Tf} = 233^\circ\text{C}, \text{Teb} = 441^\circ\text{C})$ $2\text{BiCl}_2 + \text{Cl}_2$	(1000°C) (300°C) (1700°C)
146	Fe, Cl Julich	Fe, Cl	3	1800	$3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} \rightarrow 3\text{FeCl}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $3\text{FeCl}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Fe}(\text{s}) + 6\text{HCl}$	(700°C) (1800°C) (1300°C)
147	Fe, Cl Cologne	Fe, Cl	3	1800	$\frac{3}{2}\text{FeO}(\text{s}) + \frac{3}{2}\text{Fe}(\text{s}) + 2.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 2.5\text{H}_2$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} \rightarrow 3\text{FeCl}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $3\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightarrow \frac{3}{2}\text{FeO}(\text{s}) + \frac{3}{2}\text{Fe}(\text{s}) + 6\text{HCl}$	(1000°C) (1800°C) (700°C)
25	Mark 2	Mn, Na	3	900	$\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ $2\text{Na}_2\text{O} + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{NaOH} + 2\text{MnO}_2(\text{s})$ $2\text{MnO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2$	(900°C) (100°C) (600°C)
28	Li, Mn LASL	Mn, Li	3	1000	$6\text{LiOH} + 2\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{Li}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ $3\text{Li}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{LiOH} + 3\text{Mn}_2\text{O}_3$ $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	(70°C) (80°C) (1000°C)
199	Mn PSI	Mn, Na	3	1500	$2\text{MnO} + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaMnO}_2 + \text{H}_2$ $2\text{NaMnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}$	(800°C) (100°C) (1500°C)

No ID	Nom du cycle	Liste des éléments	nombre d'étapes chimiques	maximum température (° C)	Reactions	température (° C)
178	Fe, M ORNL	Fe, (M ¼ Li, K, Na)	3	1300	$Mn_2O_3(l) \rightarrow 2MnO(s) + \frac{1}{2}O_2$ $2Fe_3O_4 + 6MOH \rightarrow 3MFeO_2 + 2H_2O + H_2$ $3MFeO_2 + 3H_2O \rightarrow 6MOH + 3Fe_2O_3$ $3Fe_2O_3(s) \rightarrow 2Fe_3O_4(s) + \frac{1}{2}O_2$	(500°C) (100°C)
33	Sn Souriau	Sn	3	1700	$Sn(l) + 2H_2O \rightarrow SnO_2 + 2H_2$ $2SnO_2(s) \rightarrow 2SnO + O_2$ $2SnO(s) \rightarrow SnO_2 + Sn(l)$	(400°C) (1700°C) (700°C)
177	Co ORNL	Co, Ba	3	1000	$CoO(s) + xBa(OH)_2(s) \rightarrow$ $BaxCoOy(s) + (y-x-1)H_2 + (1+2x-y)H_2O$ $BaxCoOy(s) + xH_2O$ $\rightarrow xBa(OH)_2(s) + CoO(y-x)(s)$ $CoO(y-x)(s) \rightarrow CoO(s) + (y-x-1)/2O_2$	(850°C) (100°C) (1000°C)
183	Ce, Ti ORNL	Ce, Ti, Na	3	1300	$2CeO_2(s) + 3TiO_2(s) \rightarrow Ce_2O_3 +$ $3TiO_2 + \frac{1}{2}O_2$ $Ce_2O_3 + 3TiO_2 + 6NaOH \rightarrow$ $2CeO_2 + 3Na_2TiO_3 + 2H_2O + H_2$ $CeO_2 + 3Na_2TiO_3 + 3H_2O \rightarrow CeO_2(s) + 3TiO_2(s) + 6NaOH$	(800-1300°C) (800°C) (150°C)
269	Ce, Cl GA	Ce, Cl	3	1000	$H_2O + Cl_2 \rightarrow 2HCl + \frac{1}{2}O_2$ $2CeO_2 + 8HCl \rightarrow 2CeCl_3 + 4H_2O + Cl_2$ $2CeCl_3 + 4H_2O \rightarrow 2CeO_2 + 6HCl + H_2$	(1000°C) (250°C) (800°C)

ANNEXE B

EXPERIMENTATION DE QUELQUES REACTIONS PRODUISANT H₂

B.1 REALISATION DES EXPERIMENTATIONS

Un montage simple était disponible, d'un ballon contenant une quantité de métal étudié qui entre en réaction avec l'acide (chlorhydrique ou sulfurique) introduit suivant la burette, l'hydrogène gazeux H₂ est produit et monte vers l'éprouvette à travers le tube en plastique, et donc va chasser l'eau et déplacer un volume qu'on peut lire suivant les graduations pour savoir les quantités produites.

B.2 ANALYSE STœCHIMETRIQUE

Les deux réactions du magnésium et du zinc avec le HCl produisent une mole de H₂ à partir d'une mole de métal, pour le cas du cuivre 2 moles sont produites. L'acide chlorhydrique HCl (37% de 6N et 12N utilisés) est introduit avec un excès pour que le métal soit le réactif limitant, on pèse une quantité $m_{\text{métal}}$ de métal et la convertir en mole $n_{\text{métal}}$ tel que :

$$n_{\text{métal}} = \frac{m_{\text{métal}}}{M_{\text{métal}}} \text{ et } n_{\text{métal}} = n_{\text{H}_2} \quad \text{B.1}$$

$M_{\text{métal}}$ est la masse molaire.

Le volume molaire

$$V_m = RT/P \text{ tel que :} \quad \text{B.2}$$

R : la constante des gaz parfait.

- T : la température de réaction en Kelvin.
- P : la pression corrigée.

$$P = P_{\text{atm}} - P_v - \rho gh \quad \text{B.3}$$

P_v ; la pression de vapeur saturante,

h et la hauteur de l'eau au-dessus de la surface d'eau dans le bac.

Le volume théorique est :

$$V_t = V_m \cdot n_{\text{H}_2} \quad \text{B.4}$$

Le rendement chimique de la réaction = $\frac{V_{\text{réel}}}{V_t}$ tel que $V_{\text{réel}}$ est le volume lu dans l'éprouvette.

Après la préparation du montage désiré (voir figure B.1) au laboratoire de chimie au niveau de Ecole Normale Supérieur de Laghouat, on a obtenu les valeurs expérimentales classées dans le tableau B.1

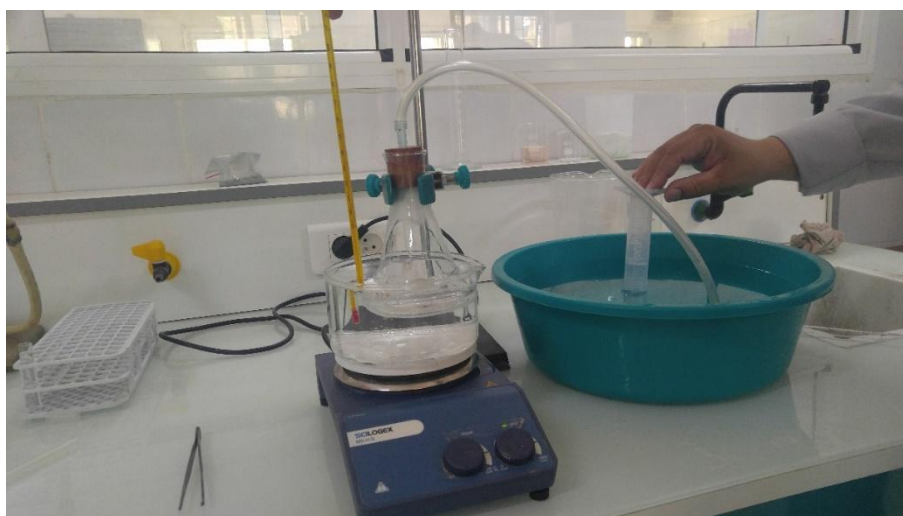


Figure B.1 : Montage réel utilisé

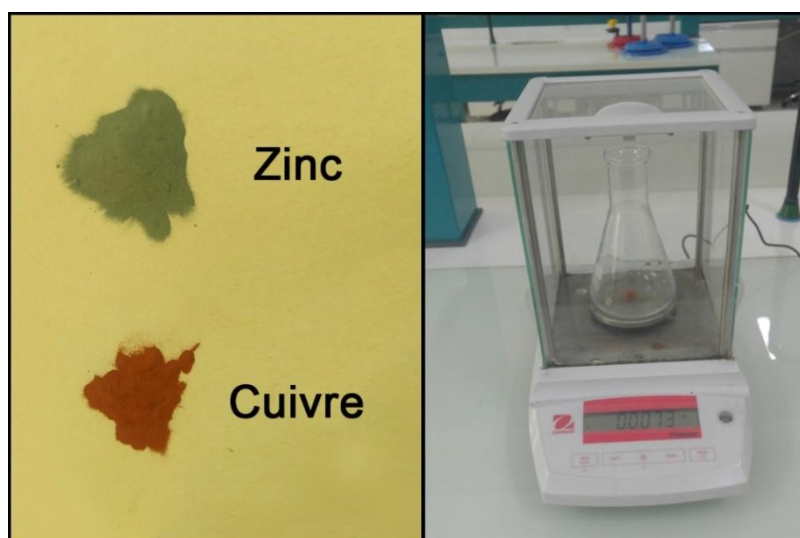


Figure B.2 : Les métaux et la balance utilisée

Les expériences réalisées avec le montage précédent ne donne pas des valeurs précises des quantités de H₂ produites, dans le cas où on utilise l'acide chlorhydrique, le volume lu dans l'éprouvette n'est pas le volume réel du H₂, puisque le chlore gazeux ($1/2\text{Cl}_2$) et l'HCl gazeux sont des gaz très volatiles, ils peuvent être dégagés et montent durant et après la réaction et occuper un volume dans l'éprouvette.

Pour l'utilisation de l'acide sulfurique on suppose que les vapeurs dégagées avec l'hydrogène gazeux produit par la réaction sont probablement le dioxyde de soufre SO₂, la vapeur d'eau ou

carrément le H₂SO₄. Ajouter à cela la présence de l'air dans le tube en plastique entre le ballon et l'éprouvette (figure B.1).

Tableau B.1 : Les valeurs obtenues d'après les expérimentations.

Métal	Masse du métal	Acide et son volume	Temps (min)	Température (°C)	Volume d'hydrogéné (ml)	Rendement chimique
Cu	0.357	HCl 6N 5ml	5	19	0	0
	0.047	HCl 6N 5ml	12	19	0	0
	0.075	HCl 12N 5ml	5	19	20	137 %
	0.0349	HCl 6N 5ml	1	30	2	28 %
	0.0154	HCl 6N 5ml	3.5	30	3	95 %
	0.017	HCl 6N 5ml	2.3	30	3	86 %
Zn	0.044	HCl 6N 5ml	5	19	8	48%
	0.073	HCl 6N 5ml	5	19	16	58%
	0.072	HCl 12N 5ml	0.5	19	53	195%
	0.072	HCl 6N 5ml	5	30	34	119%
	0.0715	H ₂ SO ₄ 3N 5ml	10	30	30	105%

Les rendements chimiques du tableau B.1 qui dépassent les 100% (affichés en rouge) prouvent que le volume du gaz récupéré dans l'éprouvette contient certainement un mélange de plusieurs gaz et pas l'hydrogène seulement.

On constate que lorsque l'acide chlorhydrique est concentré à 37% ou 12N (normalité est égale à 12 moles/litre), le rendement chimique dépasse de loin les 100% (137% pour le Cu et 195% pour le Zn). L'explication plausible de ce comportement est l'élévation de la normalité qui se traduit par un excès de l'acide. Pour ces raisons un nouveau montage est proposé pour éliminer les quantités des gaz mixés avec l'hydrogène.

B.3 MONTAGE EXPERIMENTAL PROPOSE

A partir des résultats obtenus le gaz dégagé par les réactions chimiques étudiées n'est pas 100% du H₂ il y a coexistence de plusieurs éléments chimiques gazeux chose qui est traduite par des valeurs de volumes supérieures aux valeurs théoriques. Afin de remédier à ce problème on propose un montage expérimental capable d'éliminer au maximum les gaz accompagnant l'hydrogène.

B.4 DESCRIPTION DU MONTAGE

Le nouveau montage est un peu similaire au montage précédent, on utilise un ballon tri cols, un col principal, un col prévu pour le thermomètre et un dernier col pour l'injection de l'un des acides. On commence par déposer l'un des métaux étudié (cuivre ou zinc ou magnésium) au fond du ballon. Le ballon est placé sur une chauffe ballon. À la sortie du ballon un échangeur de chaleur à eau est placé afin de réduire la température de l'hydrogène dégagé. Deux pièges à gaz sont introduits avant la récupération du H_2 , le premier contenant du NaOH pour éliminer les quantités d'acide accompagnant l'hydrogène avec une réaction acido-basique (NaOH étant une base forte), le deuxième contenant de l'eau (HCl et H_2SO_4 sont très solubles dans l'eau) comme une deuxième étape de vérification. En plus de ces systèmes de purification du gaz d'hydrogène des autres gaz non désirés, le produit final collecté sera de nouveau analysé pour confirmer sa pureté (figure B.3).

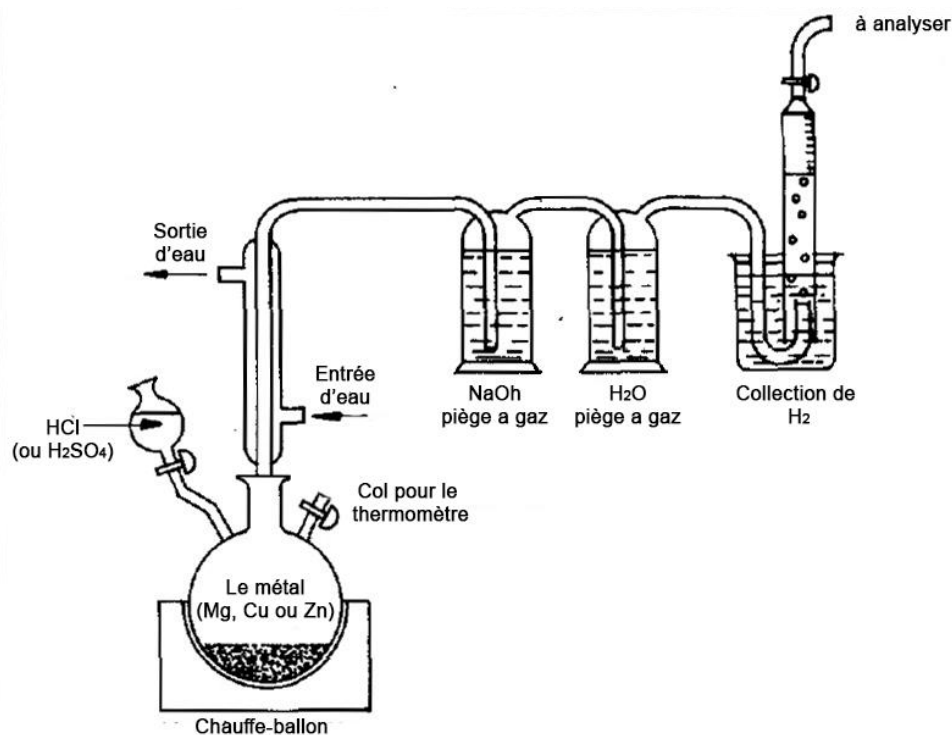


Figure B.3: Le nouveau montage proposé.

ANNEXE C

RENDEMENT EXERGETIQUE DE QUELQUES REACTIONS PRODUISENT LE H2

C.1 RENDEMENT EXERGETIQUE

Le rendement exergetique augmente non linéairement avec l'augmentation de la température de réaction, chose qui est logique car l'exergie d'entrée s'approche à l'exergie de sortie quand on augmente la température, la figure C.1 montre l'allure du rendement pour la réaction utilisant le magnésium Mg et l'acide chlorhydrique HCl.

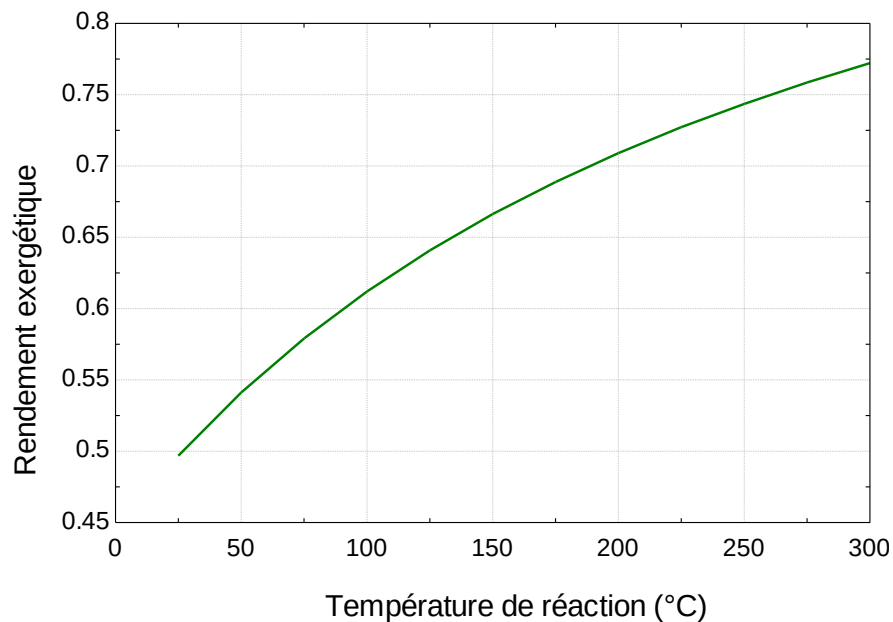


Figure C.1 : Variation du rendement exergetique avec la température de la réaction du $Mg + HCl$.

La figure C.2 montre le cas du zinc Zn et du HCl :

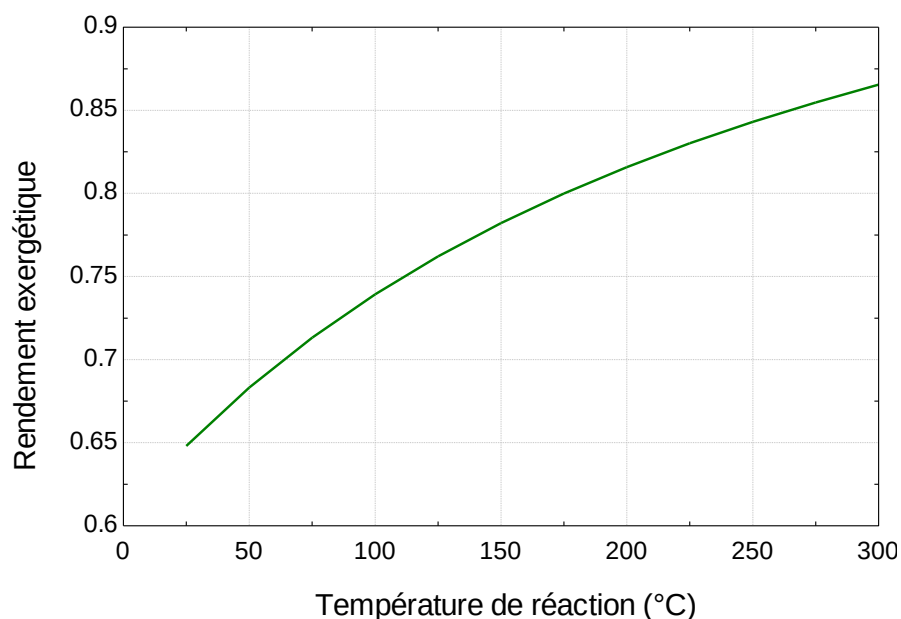


Figure C.2 : Variation du rendement exergetique avec la température de réaction du Zn + HCl.

La figure C.3 indique le rendement de la réaction du Cu et du HCl.

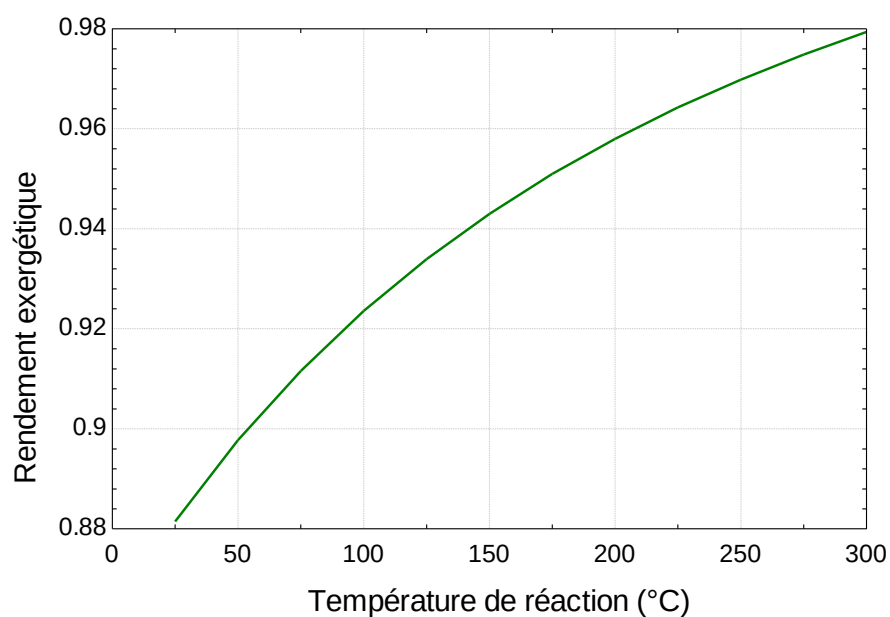


Figure C.3 : Variation du rendement exergetique avec la température de la réaction du Cu + HCl.

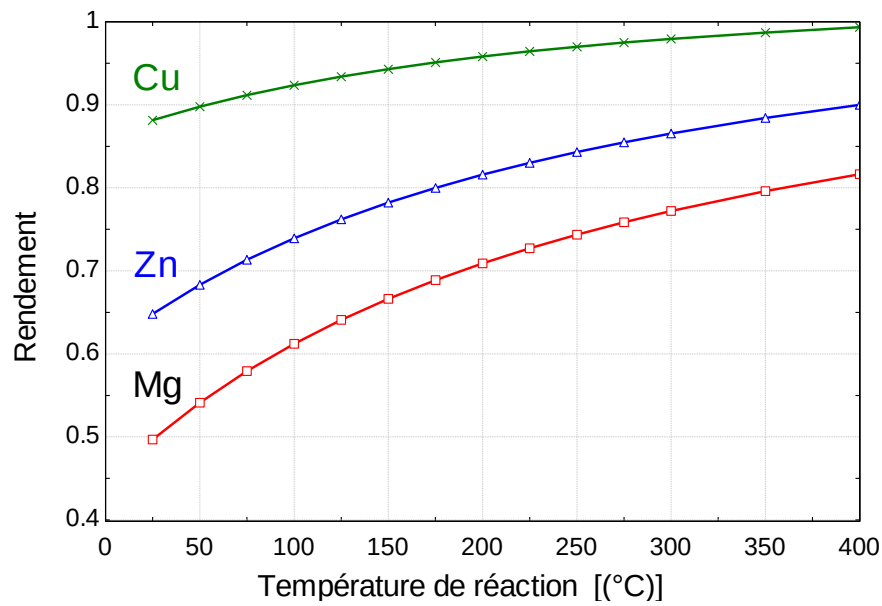


Figure C.4 : Variation du rendement exergétique avec la température de réaction pour les trois réactions précédentes.

Parmi les réactions étudiées, la réaction de cuivre et de l'acide chlorhydrique a le plus grand rendement exergétique, suivi du zinc et le magnésium au plus faible rendement malgré qu'il possède l'exergie entrante la plus grande, la figure C.4 montre les différents rendements exergétiques des trois réactions précédentes. Le cuivre est le métal qui produit le plus d'hydrogène s'il entre en réaction avec un acide tel que le HCl.