

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ammar Thelidji – Laghouat
Département de Mécanique



Mémoire de magister dans le cadre de l'école doctorale
Spécialité Energétique et Environnement

Thème

Analyse des cycles thermochimiques de production d'hydrogène par l'énergie solaire

Présenté par : Mr BOUMAZA Benharzallah

Devant les membres de jury :

Mr SEBAA Mohammed	Prof	Président	Université de Laghouat
Mr AOUISSI Mokhtar	MCA	Examineur	Université de Laghouat
Mr BOUABDALLAH Saïd	MCA	Examineur	Université de Laghouat
Mr MEDJELLED Ahmed	MCA	Encadreur	Université de Laghouat
Mr BENSENOUCI Ahmed	MAA	Co-encadreur	Université de Laghouat

Année universitaire : 2012/ 2013

Remerciements

Ce mémoire a été réalisé en vue de l'obtention du diplôme de Magister dans le cadre de l'école doctorale, spécialité «machines Thermiques, applications risques environnementaux», au sein du département mécanique de l'université de Laghouat. Je remercie en premier lieu «Dieu » pour m'avoir donné la chance et la force à arriver à ce niveau d'études.

Je tiens à remercier particulièrement mon encadreur de mémoire MR Medjelled Ahmed et mon Co-encadreur MR Bensenouci Ahmed, pour leur disponibilité leurs judicieux conseils et, la rigueur scientifique, qu'ils m'ont transmise ainsi que pour leurs qualités humaines. Je remercie les membres de jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à accomplir ce travail dans des meilleures conditions.

Résumé

La plupart des cycles thermochimiques exigent des processus thermiques à très haute température, ce qui implique de hautes performances des équipements thermiques solaires. Récemment, des cycles thermochimiques produisant l'hydrogène à basse températures (inférieure à 530°C) sont développés afin d'être compatibles avec les gammes de températures produites par les collecteurs solaires à concentration. Le cycle thermochimique cuivre –chlore (Cu-Cl), en particulier, est spécialement prometteur. Ce cycle consiste à une série de réactions chimiques dans lesquelles, l'eau est décomposée en hydrogène et oxygène par l'intermédiaire des composants cuivre et chlore qui seront recyclés. Dans cette étude nous avons choisi le cycle thermochimique à base du cuivre-chlorure (Cu-Cl). Ce cycle a l'avantage d'être fonctionnel à des températures relativement basses, ce qui peut être facilement opérationnel avec les sources thermiques récupérées par les centrales thermiques ou nucléaire ou bien être connecté à un système de concentration solaire.

Mot clés : *production d'hydrogène, cycle thermochimique, l'énergie solaire, environnement, analyse énergétique exérgétique.*

Abstract

Most of thermo chemicals cycles require very high temperature, which are restricted to the feasibility of the solar thermal equipments. Recently, some hydrogen production thermo chemicals cycles at low temperature (less than 530° C) are developed in order to be suitable to the temperature ranges produced by the solar concentration collectors. Copper –chloride (Cu-Cl), thermo chemicals cycle in particular, is especially promising. This cycle consists of chemical reactions series in which, water is decomposed in hydrogen and oxygen by the copper and chloride components that will be recycled. In this study, copper -chloride thermo chemical cycle is chosen. This cycle have the advantage to be functional at low temperatures, relatively, which can be easily recovered by thermal or nuclear plant or to be produced by solar concentration system.

Key Words: *hydrogen production, thermochemical cycle, solar energy, environment, analysis exergetic energetic.*

ان معظم الدورات الترموكيميائية تقتصر في استعمالها درجة حرارة عالية, وهذا يتطلب منا استعمال معدات حرارية شمسية ذات كفاءة عالية.

حيث ان هناك دورات ترمو كيميائية الهيدروجين بدرجات حرارة منخفضة (530 °)

تم تطويرها بما يوافق مجالات درجة حرارة الانتاج, مع التركيز الشد ,

الدورة الترموكيميائية لكور , كيميائي اساسية, حيث يتم فصل ذرات الماء المتكون من الهيدروجين والاكسجين, باستعمال دورة كلور النحاس كوسيط في هذه التفاعلات.

واختيارنا لهذه الدورة ان لها ايجابية وحيدة في استعمالها ل , والتي يمكن ان نتحصل عليها باستعمال المراكز الحرارية الشمسية او النووية.

مفاتيح الكلمات انتاج الهيدروجين, كيميائية الطاقة الشمسية, البيئة التحلي

Sommaire

REMERCIEMENTS

RESUME

SOMMAIRE	I
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES TABLEAUX	VII
NOMENCLATURE	VIII
INTRODUCTION GENERALE	02

CHAPITRE I GENERALITES SUR L'HYDROGENE

I.1 SITUATION MONDIALE DE L'ENERGIE	04
I.1.1 La production mondiale d'énergie primaire	04
I.1.2 Evolution de la demande énergétique mondiale	04
I.1.3 L'énergie et L'environnement	05
I.2 HISTORIQUE DE L'HYDROGENE	07
I.3 LES CARACTERISTIQUES DE L'HYDROGENE	08
I.4 LES CARACTERISTIQUES ENERGETIQUES, PRATIQUES ET SECURITAIRES.	09
I.5 LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE	10
I.5.1 Sous forme liquide à basse température (liquéfié)	10
I.5.2 Sous forme gazeuse sous pression (comprimé)	10
I.6 UTILISATIONS DE L'HYDROGENE A VOCATION ENERGETIQUE	11
I.6.1 L'industrie aérospatiale	11
I.6.2 Moteurs à combustion interne et turbines à gaz	12
I.6.3 La pile à combustible	12

CHAPITRE II LES PROCEDES DE PRODUCTION D'HYDROGENE

INTRODUCTION	15
--------------------	----

Sommaire

II.1 PROCÉDES DE PRODUCTION D'HYDROGENE	15
II.1.1 Le Craquage des hydrocarbures	16
II.1.2 Le vaporéformage des hydrocarbures	16
II.1.3 oxydation partielle	18
II.1.4 Gazéification de la biomasse	18
II.1.5 Production par électrolyse de l'eau	18
II.1.5.1 Principe général	19
II.1.6 La dissociation de l'eau par thermolyse solaire	20
II.1.7 La production d'hydrogène par cycles thermochimiques	21
II.1.7.1 Principe et généralités	21
II.1.7.2 Le cycle iode soufre (SI)	21
II.1.7.3 Le cycle d'Hybride Soufre	23
II.1.7.4 Le cycle de l'Oxyde de Zinc (ZnO)	24
II.1.7.5 Le cycle thermochimique étudié (le cycle chlorure de cuivre ($Cu - Cl$))	25
<i>CHAPITRE III CONCENTRATEUR CYLINDRO PARABOLIQUE SOLAIRE</i>	26
III.1 LE RAYONNEMENT SOLAIRE	27
III.1.1 Généralités sur le Soleil	27
III.1.2 La Constante Solaire	28
III.1.3 Le spectre solaire	28
III.1.4 Rayonnement solaire à la limite de l'atmosphère	29
III.2 LE POTENTIEL SOLAIRE	30
III.3 LES DIFFERENTS CONCENTRATEURS SOLAIRES	32
III.3.1 Central à tour	32

III.3.1.1 Description de système	33
III.3.2 Le concentrateur parabolique	33
III.3.2.1 Le concentrateur	33
III.3.3 Cylindro Parabolique	34
III.3.3.1 Propriétés	34
III.3.3.2 Le Montage	35
III.4 ETUDE THEORIQUE DU CONCENTRATEUR CYLINDRO PARABOLIQUE	36
III.4.1 Performances optiques d'un concentrateur cylindro parabolique	36
III.4.1.1 Taux de concentration	36
III.4.1.2 Rayonnement absorbé	36
III.4.2 Performances thermiques d'un concentrateur cylindro parabolique	37
III.4.2.1 Coefficient des pertes thermiques U_L (tube couvert)	37
III.4.2.2 La Puissance utile Q_u	39
III.4.2.3 Température de sortie du fluide caloporteur T_s	40
III.4.2.4 Rendement du concentrateur solaire η	40
III.5 CALCUL NUMERIQUE	40
III.6 DESCRIPTION DES CONCENTRATEURS PARABOLIQUES SOLAIRES (ENEA)	44
III.6.1 Le dimensionnement de collecteur solaire	44
 <i>CHAPITRE IV CYCLE THERMOCHIMIQUE DE CUIVRE - CHLORE (Cu-Cl)</i>	 46
IV.1 LES REACTIONS CHIMIQUES	47
IV.2 DEFINITION DE L'EXERGIE	48
IV.3 LES RENDEMENTS ENERGETIQUES ET EXERGETIQUE	48
IV.4 LE CENTRALE SOLAIRE DE L'ENEA	49
IV.5 DESCRIPTION DU PROCESSUS DE CYCLE DE CHLORURE DE CUIVRE ($CuCl_2$)	50
IV.6 ANALYSES ENERGETIQUE ET EXERGETIQUE	55
IV.7 ANALYSES DE LA SECTION PRINCIPALE DE CYCLE $Cu - Cl$	61
IV.7.1 Etape De combinée	61
IV.7.2 Etape de production de cuivre	62
IV .7.3 Etape de Séchage	63
IV. 7.4 Etape de production d'hydrogène (H_2)	65
IV .8 ANALYSE DES RENDEMENTS	66

Sommaire

<i>CHAPITRE V RESULTAT ET DISCUSSION</i> -----	69
V. ETUDES DES QUATRE ETAPES DU CYCLE CHLORE-CUIVRE (CU-CL) -----	70
V.1.L' ETAPE COMBINEE "a"-----	70
V.2 ETAPE DE PRODUCTION DE CUIVRE -----	72
V.3. ETAPE DE SECHAGE -----	74
V.4 ETAPE DE PRODUCTION D'HYDROGENE -----	75
CONCLUSION GENERALE -----	77
ANNEXE -----	1
ANNEXE A -----	1
ANNEXE B Evaluation pratique de l'exergie d'un gaz parfait -----	4
ANNEXE C -----	6
Définition de l'enthalpie libre -----	6
Relation de Gibbs-Helmholtz -----	6
ANNEXE D -----	7
BILAN THERMIQUE -----	7
ANNEXE E -----	9
i) ETAPE COMBINEE -----	9
ii) ETAPE DE PRODUCTION DE CUIVRE -----	10
iii) ETAPE DE SECHAGE -----	11
iv) ETAPE DE PRODUCTION D'HYDROGENE -----	12

LISTE DES FIGURES

- Figure I.1 Evolution de la consommation d'énergie primaire par zone géographique [1]. P 5
- Figure I.2 Evolution des émissions de CO₂ par type de combustible (millions de Tons de CO₂).P 6
- Figures I.3 Schéma d'une pile à combustible de type PEMFC. [12] P 13
- Figure II.1 Les filières de synthèse d'hydrogène par voie solaire (thermique). [14] P 15
- Figure. II. 2 Mécanisme de l'électrolyse [21] P 20
- Figure. II.3 Le cycle d'iode soufre (SI) a trois étapes [28] P 22
- Figure. II 4 Le cycle hybride soufre [23] P 24
- Figure. III.1 La structure du soleil [45] P 27
- Figure. III.2 La divergence de l'énergie du soleil vers la terre [43] p 28
- Figure. III.3 Spectre du soleil à la limite de l'atmosphère terrestre [44] p 29
- Figure. III.4 Variation annuelle du rayonnement solaire extraterrestre dans un plan Perpendiculaire aux rayons [42] p 29
- Figure. III.5 Variations annuelles de l'irradiation quotidienne d'une surface réceptrice Horizontale située hors atmosphère avec différentes latitudes [41] p 30
- Figure. III.6 Carte du monde de l'ensoleillement moyen annuel [49] p 31
- Figure. III.7 Présentation des ratios du potentiel solaire de l'Algérie par rapport aux Pays de L'Afrique du Nord, des Pays du Moyen Orient et des les Pays Méridionaux De l'Europe [49] p 32
- Figure. III.8 Schéma de principe d'une centrale à tour [53] p 33
- Figure. III.9 Schéma du concentrateur parabolique [54] p 34
- Figure.III.10 Capteur Cylindro Parabolique [55] p 35
- Figure.III.11 Montage d'un capteur cylindro-parabolique,-(à gauche)-suivant le Monde, -(à droite)- suivant la direction Est-Ouest [55] p 35
- Figure.III.12 Relation entre le taux de concentration et la température du récepteur [56] p 36
- Figure.III.13 Fonctionnelle de flux de processus thermodynamique de la centrale solaire. [60] p 44.
- Figure.III.14 Schéma de dimensionnement de concentrateurs cylindro-paraboliques utilisés Dans les dernières centrales ENEA. [60] p 45
- Figure.III.15 Schéma de Tube de collecteur (absorbeur) [60] p 45
- Figure. IV.1 Schéma d'une centrale solaire à deux réservoirs de stockage en sel fondu. [72] p 50

Sommaire

- Figure. IV. 2 Les étapes principales du cycle Cu-Cl. [64] p 52
- Figure. IV. 3 Disposition conceptuelle d'un cycle de (Cu-Cl) en quatre étapes. [71] p 54
- Figure. IV. 4 L'étape de combinaison considérée pour l'analyse. [71] p 55
- Figure. IV.5 Etape combinée de production l'acide chlorhydrique HCl (g) et l'oxygène O₂ p63
- Figure. IV.6. L'étape de production de Cuivre (Cu). P 64
- Figure. IV.7 Etape de séchage p 66
- Figure. IV.8 Etape de production d'hydrogène (H₂) p 67
- Figure. V.1 Effets de la température de réaction sur la chaleur de réaction pour l'étape Combinée a. P 71
- Figure. V.2 La relation entre la température de réaction et l'exergie d'entrée et de sortie de L'étape Combinée (a) à la température ambiante. P 72
- Figure. V.3 La variation de l'exergie d'entrée et de sortie en fonction de la variation de la Température de La réaction a la température d'environnement. p 72
- Figure. V.4 La variation du rendement exergetique en fonction de la température de réaction à la Température ambiante. P 73
- Figure. V.5 Variation de l'exergie détruite en fonction de la température ambiante pour plusieurs Valeurs de la Température de réaction. P 73
- Figure. V.6 Variation de l'exergie détruite en fonction de la température ambiante pour plusieurs Valeurs de la température de réaction. P 74
- Figure. V.7 Variation du rendement exergetique en fonction de la température du séchage pour Plusieurs valeurs de températures d'entrée. P 74
- Figure. V.8 Variation de l'exergie détruite en fonction de la température de réaction pour Plusieurs valeurs de températures ambiantes. P 75
- Figure. V.9 Variation de l'exergie entrante et sortante en fonction de la variation De la température de la réaction. P 76
- Figure. V.10 Variation du rendement exergetique en fonction de la température de réaction. P 76

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau I.1 Production mondiale d'énergie primaire en 2008 en milliards de tep (G tep) [1]. P 4
- Tableau I.2 Les caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène. [2] P 4
- Tableau II.1 Composition en volume du mélange gazeux en sortie de vaporéformage. [17] P 17
- Tableau II.2 Principales installations d'hydrogène à forte capacité en service en 1975. [20] P 19
- Tableau III.1 Ensoleillement reçu annuellement en Algérie par région climatique [49] p 32
- Tableau III.2 Les paramètres moyens de l'unité de collection de chaleur tubulaire (HTU), intégrées Sur toute la longueur de collection pleine (600 m). (50 collecteur). [60] P 43
- Tableau IV. 1 Les étapes du cycle de (Cu-Cl) avec les réactions chimiques. [71] p 53
- Tableau IV.2 L'enthalpie de formation, la référence d'entropie et les constantes de Shomate pour les composés chimiques. [76] p 59
- Tableau IV. 3 Les réactions de formation pour plusieurs composés dans le cycle (Cu-Cl) p 61
- Tableau IV. 4 L'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre de Gibbs de formation, et l'exergie Chimique standard des éléments. P 61
- Tableau IV.5 L'énergie libre de Gibbs de formation et de l'exergie chimique standard pour Les composés impliqués dans le cycle de (Cu-Cl). P 61
- Tableau V.1 L'énergie de réaction du cycle et les résultats de l'analyse exergetique des étapes du Cycle. [44] p 70

NOMENCLATURE

ABBREVIATIONS

AFC	Les piles alcalines.
ASA	l'Agence Spatiale Allemande.
CNES	Centre National d'Etudes Spatiales.
ENEA	Agence Nationale Italienne pour les Nouvelles Technologies, l'Energie et l'Environnement.
GA	General Atomiques.
G tep	Giga tonne d'équivalent de pétrole (1 <i>tep</i> équivaut à : 41,86 <i>GJ</i> , soit environ 10 <i>Gcal</i>);).
IAEA	l'Institut Internationale de Recherche de l'Energie Atomique
JAERI	l'Institut de Recherche d'Energie Atomique au Japon.
HTGR	Réacteur Nucléaire à Gaz à Haute température.
L'IEA	Agence d'Energie Internationale.
NOAA	l'Administration Atmosphérique et Océanique Nationale des Etats-Unis.
OECD	(OCDE) Organisation de Coopération et de Développement Economiques.
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur.
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur.
PEMFC	Les Piles à Membranes Echangeuses de Protons.
Ppm	Particule par million de volume.
ONU	l'Organisation des Nations Unies.
SNL	Le Laboratoire Nationale de Sandia.
USA	Etat Unis Américain.
WEO	(PEM) Perspectives Energétiques Mondiales.
Nm ³	normo mètre cube de gaz (est un mètre cube pris à 0 °C sous la pression atmosphérique) (Mètre cube normal. Le mètre cube dit normal correspond à un volume de gaz ramené Sous une pression de 1,01325 bar (pression d'une atmosphère normale ou 1 atm) et une Température de 0 °C.)

Sommaire

SCALAIRES

A_a	Est la surface d'ouverture du concentrateur cylindro-parabolique. (m^2)
A_r	Surface de l'absorbeur. (Tube) (m^2)
C	Le taux de concentration.
E	L'émittance énergétique. (W/m^2)
E_λ	L'émittance énergétique monochromatique. ($W/m^2 \mu m^{-1}$).
I	Le rayonnement extraterrestre. (MJ/m^2).
S	La radiation absorbée par unité de surface d'ouverture. (W/m^2).
I_b	Le rayonnement incident effectif sur le plan d'ouverture (W/m^2).
ρ	La réflexion spéculaire de miroir de concentrateur.
α	Le facteur d'absorbance de l'absorbeur.
γ	Le facteur d'intercepte.
τ	Facteur de transmission.
$K_{\gamma\tau\alpha}$	L'angle d'incidence.
U_L	Le coefficient des pertes thermiques. ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$).
h_w	Les pertes par convection. ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$).
h_r	Les pertes par rayonnement. ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$).
U_{cond}	Les pertes par conduction ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$).
$h_{r,c-a}$	Convection de rayonnement (entre la température de couvert de tube et la température Ambiante). ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$).
$h_{r,r-c}$	Convection de rayonnement (entre l'absorbeur et le couvert de tube en verre). ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$).
A_r	La surface de tube de l'absorbeur. (Récepteur). (m^2)
A_c	La surface de couvert d'un tube de verre. (m^2)
σ	La constante de Stefan-Boltzmann. ($W/m^2 K^4$).
ε	L'émittance de la surface d'absorbant.
\bar{T}	La température moyenne entre la température de couvert et la température ambiante($^\circ C$) ;
T_r	La température à l'absorbeur. (Récepteur($^\circ C$)) ;
T'_c	La température au niveau du couvert. (Tube en verre) ($^\circ C$) ;
ε_r	Emissivité de la surface de l'absorbeur.
ε_c	Emissivité de verre du couvert.
F_{rc}	Le facteur de forme entre le récepteur et le couvert qui est égale à 1.
ρ	La masse volumique de l'air. (kg/m^3)

Sommaire

V	La vitesse de vent. (m/s).
μ	La viscosité dynamique de l'air. (kg/m s)
D	Le diamètre extérieur de tube couvert en verre. (m)
F'	Le facteur d'efficacité de collecteur.
F''	Le facteur de flux de collecteur.
\dot{m}	Débit massique. (kg/s)
F_R	Facteur de rayonnement.
C_p	La capacité calorifique. (J/kg °C)
U_L	Les pertes thermiques. (W/m ² °C).
h_{fi}	Coefficient de transfert de chaleur à l'intérieur de l'absorbeur. (W/m ² °C).
k	Conductivité thermique de tube. (W/m °C)
$D_e; D_i$	Diamètre extérieur et intérieur de l'absorbeur. (Tube) (m)
Q_u	La puissance utile. (W/m ²)
S	Le rayonnement absorbe par unité de surface de l'ouverture, (W/m ²)
T_e	Température d'entrée du fluide, (°C)
T_{am}	Température ambiante, (°C)
T_s	Température de sortie du fluide, (°C)
η	Le rendement du concentrateur solaire (%)
γ	Le facteur d'intercepte.
$\dot{E}x_{ent}$	L'exergie d'entrée. kJ
$\dot{E}x_{sort}$	L'exergie de sortie. kJ
$\dot{E}x_{det}$	L'exergie détruite. kJ
$\dot{E}x_{sys}$	L'exergie de système. kJ
\bar{x}	L'exergie spécifique. $\frac{kJ}{kmol}$
\bar{x}^{ch}	L'exergie chimique spécifique. $\frac{kJ}{kmol}$
Q	La quantité de chaleur. kJ
H_P	L'enthalpie produite. kJ
H_R	L'enthalpie Réactant. kJ
\bar{h}	L'enthalpie spécifique. $\frac{kJ}{kmol}$
\bar{h}_0	L'enthalpie spécifique à l'état de référence. $\frac{kJ}{kmol}$

Sommaire

(\bar{h}_f^0)	L'enthalpie spécifique de formation. $\frac{kJ}{kmol}$
\bar{s}	L'entropie spécifique. $\frac{kJ}{kmol K}$
\bar{s}_0	L'entropie spécifique à l'état de référence. $\frac{kJ}{kmol K}$
\bar{g}	L'énergie libre spécifique de Gibbs. $\frac{kJ}{kmol}$
\bar{g}_f^0	L'énergie libre spécifique de Gibbs de formation. $\frac{kJ}{kmol}$
G	La fonction de Gibbs. kJ
ΔG	La Variation de la fonction de Gibbs pour une réaction. kJ
η	L'efficacité d'énergie.
η_{ex}	L'efficacité d'exergie.

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'homme a besoin de l'énergie. La première consommation énergétique de l'homme est bien la nourriture, elle lui permet de vivre et d'assurer ainsi sa descendance. Ce besoin indispensable doit être complété par d'autres formes d'énergie qui ont pris une part de plus en plus importante au cours de l'évolution de l'humanité.

La demande énergétique mondiale est en pleine croissance, les réserves limitées en énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon), les incertitudes liées à leur approvisionnement ainsi que les problèmes environnementaux liés à l'effet de serre conduisent à s'orienter vers des procédés s'appuyant sur des sources d'énergies propres non fossiles (éolienne, solaire, nucléaire, hydrogène).

Dans ce contexte, l'hydrogène, combustible propre, est considéré ces dernières années comme un des vecteurs d'énergie du futur. En effet, compte-tenu des perspectives qu'offre sa production sur le plan énergétique, économique et environnemental, un plan de recherche visant à analyser les différents procédés de production d'hydrogène à partir des sources non fossiles (eau et biomasse) s'est rapidement développé. Il existe plusieurs procédés de production d'hydrogène à partir d'eau, notamment, l'électrolyse, la photo électrolyse, la décomposition thermique directe de l'eau et les cycles thermo-chimiques. Pour cela, nous allons étudier le cycle thermo-chimique cuivre - chlore ($Cu - Cl$), qui a besoin de température comparée à celle des centrales conventionnelles ($550\text{ }^{\circ}C$) et en utilisant l'énergie solaire comme source de chaleur, pour produire l'hydrogène par plusieurs étapes.

L'objectif de ce travail est de produire de l'hydrogène par une méthode efficace, qui utilise l'énergie solaire comme source de chaleur, en tenant compte de l'environnement d'une part et en utilisant des équipements technologiquement faisables et avec des coûts abordables.

Cette étude comporte les chapitres suivants :

Le premier chapitre présente la définition et les caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène ainsi que l'application et l'objectif de production. Dans le deuxième chapitre nous exposons les différents procédés de production d'hydrogène. Le gisement solaire en Algérie et la classification de différents capteurs solaires thermiques sont présentés dans le chapitre trois. Étudiant en particulier le capteur cylindro-parabolique. Le quatrième chapitre porte sur l'analyse énergétique et exergetique d'un cycle thermo-chimique à base de cuivre et de chlore ($Cu-CL$) à quatre étapes pour la production d'hydrogène. Finalement des résultats sont exposés et discutés dans le chapitre cinq.

Chapitre I

Généralités sur

l'hydrogène

I.1 SITUATION MONDIALE DE L'ENERGIE [1]

I.1.1 La production mondiale d'énergie primaire

La situation énergétique dans les premières années du 21^{ème} siècle peut se résumer par le tableau I.1 ci-dessous, extrait des statistiques de l'agence d'énergie internationale (l'IEA) pour l'année 2008. [1]

Tableau I.1 – Production mondiale d'énergie primaire en 2008 en milliards de tonne équivalent de pétrole (G tep) [1].

Source primaire	G tep	%
Pétrole	4.57	33.2
Charbon	3.07	27.0
Gaz naturel	2.59	21.1
Nucléaire	0.71	5.8
Hydraulique	0.27	2.2
Renouvelables	1.31	10.7
TOTAL	12.27	100

Il ressort de ce tableau que plus de 80% de la production mondiale d'énergie a été basée en 2008 sur les combustibles fossiles. Si l'on ajoute la source nucléaire, on constate que 87,1% de la production mondiale d'énergie primaire a été basée sur des ressources non renouvelables.

I.1.2 Evolution de la demande énergétique mondiale

Sous l'effet de :

- l'accroissement de la population mondiale (9 à 10 milliards d'habitants à l'horizon 2050),
- des efforts des pays en voie de développement pour combler leur décalage économique (croissance de 8 à 10% en Chine et en Inde),

- du maintien d'une légère croissance de la demande énergétique dans les pays développés, la demande d'énergie primaire poursuit sa croissance mais sa répartition Géographique se modifie.

La figure I.1 précise l'évolution de cette consommation par grande zone économique depuis 1990 ainsi que les prévisions d'évolution. La prévision WEO (Perspectives énergétiques mondiales), en pointillé, est comparée à la courbe de L'agence d'énergie internationale (IEA) et en est très proche. On notera que seuls les pays d'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (l'OCDE) ont une consommation à peu près stabilisée.

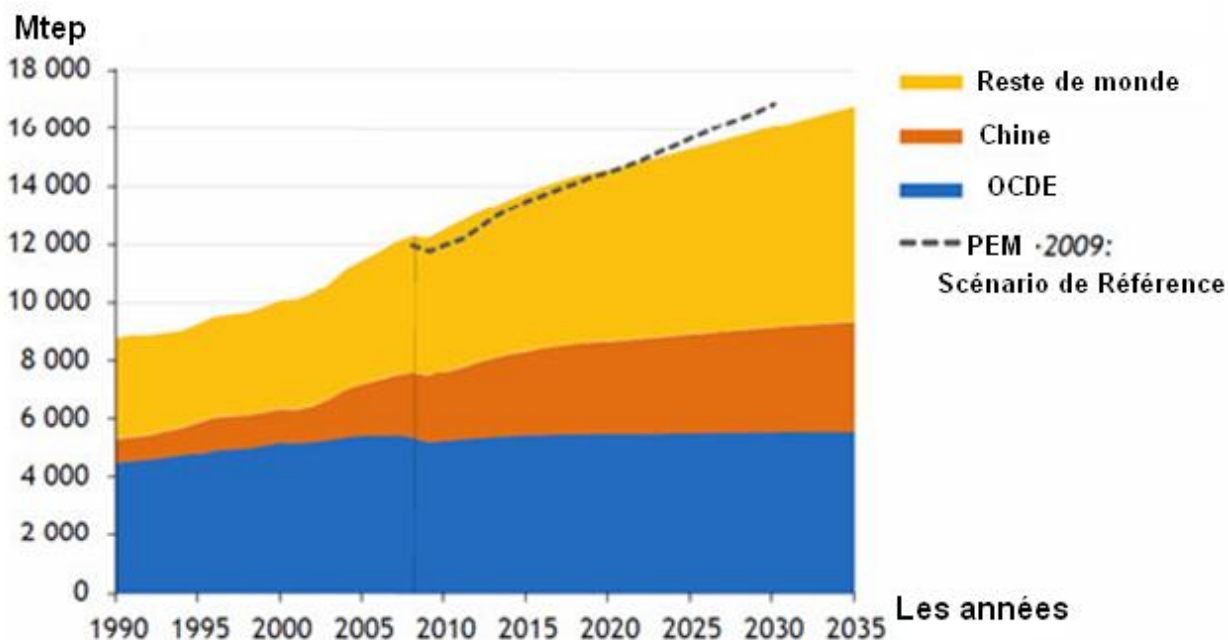


Figure I.1 – Evolution de la consommation d'énergie primaire par zone géographique [1]

C'est ainsi que la zone Asie-Pacifique absorbe aujourd'hui plus de 30% de la consommation mondiale contre moins de 20% au début des années soixante-dix.

Corrélativement, le poids relatif des régions développées diminue (les Etats Unis Américain (USA) de 28 à 20%, Union Européenne de 19 à 15%).

Les experts tablent sur une croissance moyenne de l'ordre de 1,7% par année pour les prochaines décennies ce qui conduit à prévoir le doublement de la demande mondiale soit une consommation de 20 milliards de tep dans les années 2040 – 2050.

I.1.3 L'énergie et L'environnement [1]

L'augmentation de la teneur en CO₂ constatée dans l'atmosphère est liée à l'activité humaine et en premier lieu à la production d'énergie utile. Voisine de 260 ppm avant la période industrielle, la teneur en CO₂ a augmenté de façon nettement perceptible au cours du 20^{ème} siècle (Figure 3). Elle a atteint 388 ppm en 2010 et continue sa croissance au rythme voisin de 2 ppm chaque année (2,14 ppm en 2007, d'après les scientifiques de la NOAA (l'Administration Atmosphérique et Océanique Nationale des Etats-Unis)).

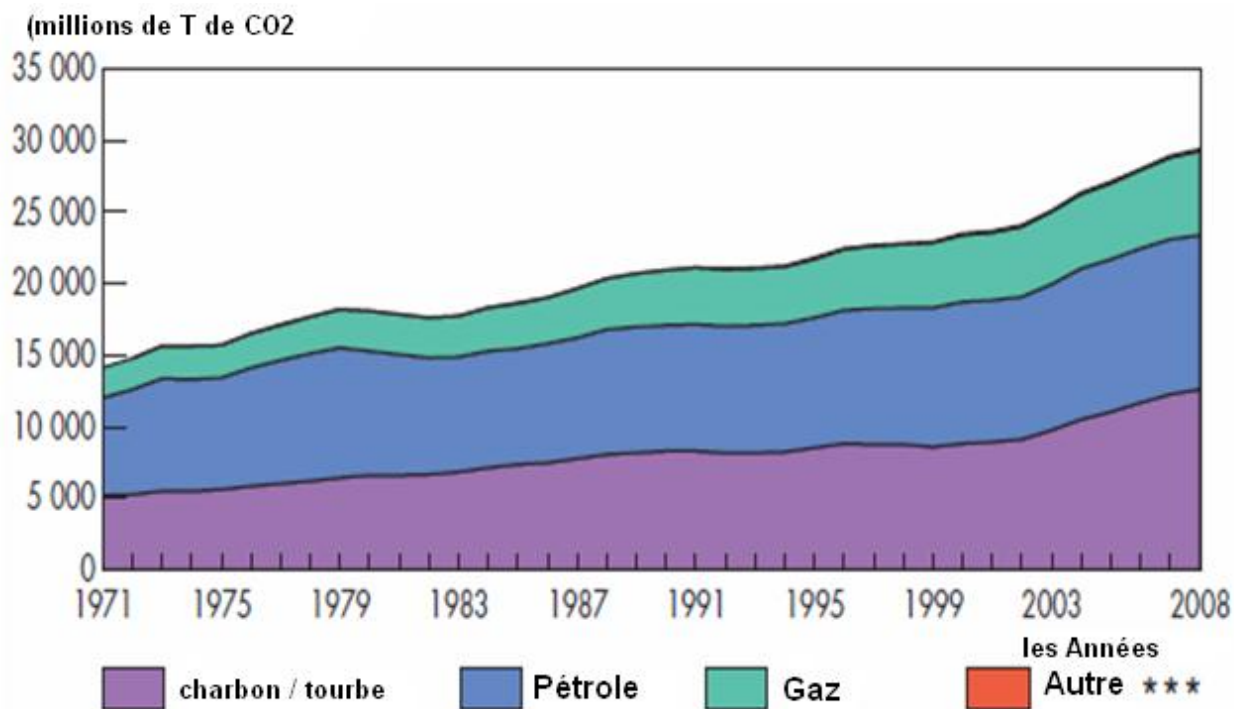


Figure I.2 – Evolution des émissions de CO₂ par type de combustible (millions de Tons de CO₂).

L'accroissement de « l'effet de serre » qui en résulte provoque une élévation de la température moyenne du globe qui va en s'accéléralant. C'est ainsi qu'au cours du 20^{ème} siècle, la température moyenne de l'air à la surface du globe a augmenté d'environ 0,75 °C. Mais la vitesse de réchauffement au cours des 50 dernières années (0,13 °C par décennie) est le double de celle calculée pour l'ensemble du siècle et 11 des 12 dernières années figurent au palmarès des années les plus

chaudes depuis 1850. Ce réchauffement induit des changements climatiques dont les effets à long terme pourraient être dramatiques pour la planète : augmentation de la température moyenne de plusieurs degrés au cours du 21^{ème} siècle, fonte des glaces polaires, élévation notable du niveau des mers, modification des courants marins, augmentation des précipitations, des tornades etc.....

Sous l'égide de l'ONU, le sommet de Rio en 1992 et le protocole de Kyoto en 1997 ont conduit à des accords internationaux visant à stabiliser les émissions globales à l'échéance 2008 – 2012 au niveau de celles de l'année 1990. Pour laisser une plus grande latitude aux pays en voie de développement, les pays industrialisés se sont engagés à réduire en moyenne leurs émissions de 5,2% et pour sa part, l'Union Européenne a pris l'engagement d'une réduction moyenne de 20% d'ici 2020, par rapport à 1990.

Cette première phase du protocole de Kyoto n'est qu'une modeste amorce des efforts à déployer pour plafonner à 450 ppm de la concentration du CO₂ atmosphérique et limiter à moins de 2 °C le réchauffement de la planète au cours du 21^{ème} siècle.

I.2 HISTORIQUE DE L'HYDROGENE [2]

Paracelse, alchimiste, au 16 e siècle produit de l'hydrogène pour la première fois en versant du Vitriol sur du fer en poudre et découvre ainsi, un gaz qui brûle au contact de l'air.

Découvert et reconnu comme une substance distincte en 1766 par Henry Cavendish, l'hydrogène doit son nom au français Lavoisier, qui vient du grec "hydro" (hudôr), "eau" et "gène" (gennen), « engendrer ». Bien que l'hydrogène soit l'élément le plus abondant dans l'univers, il n'existe pas à l'état naturel sur la terre mais se retrouve plutôt lié à d'autres atomes (C, O, N), par exemple sous forme d'eau ou d'hydrocarbures. Pour le produire, il est donc nécessaire d'avoir une source d'hydrogène à proprement parler (gaz naturel, eau, etc.) et une source d'énergie. **En 1804**, Louis Joseph Gay Lussac et l'Allemand Alexander Von Humboldt présentent à l'Académie des Science leurs travaux sur les gaz, montrant que l'oxygène et l'hydrogène s'unissent pour former de l'eau dans la proportion de un d'oxygène pour deux d'hydrogène.

En 1838, 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 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. **En 1883**, le professeur Wroblewski liquéfie l'hydrogène. **En 1898**, James Dewar récupère l'hydrogène en un bain statique stable et en **1900**, les Allemands, Fritz Haber et Carl Bosch inventent le procédé de synthèse de l'ammoniac.

I.3 LES CARACTERISTIQUES DE L'HYDROGENE [2]

Tableau I.2 : Les caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène. [2]

Propriété	valeur numérique
PCI (pouvoir calorifique inférieur)	119930 kJ/kg (gaz naturel 50020 kJ/kg)
PCS ((pouvoir calorifique supérieur) : incluant l'énergie de la vapeur d'eau)	141860 kJ/kg
Densité gazeuse à 20,3 k	1,34 kg/m ³
Densité gazeuse à 273 k	0,08988 kg/Nm ³ (gaz naturel 0,6512 kg/Nm ³)
Densité liquide à 20,3 k	70,79 Kg/m ³
Chaleur spécifique (C _p)	14266 J/Kg K (293 k)
Chaleur spécifique (C _v)	10300 J/Kg K
Conductivité thermique du gaz	0,1897 W/mK
Chaleur d'évaporation	445,5 KJ/Kg
Energie théorique de liquéfaction	14112 J/g (3,92 kWh/kg)
Electronégativité (Pauling)	2,1
Masse atomique	1,0079
Constante du gaz	4124,5 J/Kg K
Température de solidification	14,01 K
Température d'ébullition (à 1013 mbar abs.)	20,268 K
Température critique	33,30 K
Température d'auto inflammation dans l'air	858 K (gaz naturel 813 K)
Température de flamme dans l'air à 300k	2318 K (gaz naturel 2148 K)
Limites d'inflammabilité dans l'air (vol%)	4-75 (gaz naturel 5,3-15)
Limites de détonation dans l'air (vol %)	13-65 (gaz naturel 6,3-13,5)
Energie minimale d'inflammation (J)	20 (gaz naturel 290)
Energie explosive théorique (Kg de TNT/m ³ de gaz)	2.02 (gaz naturel 7.03)
Surpression de détonation mélange stœchiométrie	14.7 bar (gaz naturel 16.8 bar)
Coefficient de diffusion dans l'air	0.61 cm/s (gaz naturel 0.16cm/s)

Vitesse de flamme dans l'air	260cm/s (7 fois le gaz naturel)
Vitesse de détonation dans l'air	2.0Km/s (gaz naturel 1.8 Km/s)
Mélange stœchiométrie dans l'air (vol)	29.53 % (gaz naturel 9.48%)

I.4 LES CARACTERISTIQUES ENERGETIQUES, PRATIQUES ET SECURITAIRES [3]

- L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple ; son isotope le plus commun est constitué seulement d'un proton et d'un électron. De ce fait, c'est un atome univalent. La masse de l'électron étant négligeable devant celle des protons et des neutrons, ce sont ces derniers qui déterminent la masse des atomes (donc leur poids). L'hydrogène est ainsi le plus léger atome existant.
- L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'Univers : 75 % en masse et 95 % en nombre d'atomes. Cet élément se trouve en grande quantité dans les étoiles et les planètes gazeuses. Relativement à son abondance dans l'univers, l'hydrogène est très rare dans l'atmosphère terrestre.
- Sur Terre, l'hydrogène est néanmoins très abondant mais sous forme d'eau et dans la plupart des matières organiques. Sa molécule est la plus énergétique : 120MJ/kg, soit 2,2 fois le gaz naturel.
- L'hydrogène a un contenu énergétique de 39,4 kWh/kg tandis que le charbon, selon sa forme, oscille dans la fourchette 7,8 - 8,7 kWh/kg, soit environ 5 fois moins par unité de masse.
- Il n'est ni polluant, ni toxique et sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau.
- C'est le plus léger des gaz, ce qui est un facteur positif vis-à-vis de la sécurité (grande vitesse de diffusion dans l'air). En conséquence, en dehors d'une situation dite "confinée" (c'est-à-dire emprisonné avec de l'air dans un volume fermé), l'hydrogène est moins dangereux que le gaz naturel.
- Néanmoins, la faible densité de l'hydrogène implique aussi une densité énergétique volumique moins favorable au transport et au stockage sous forme gazeuse, que pour le gaz naturel (facteur 4 à 200 bars, par exemple).

- L'hydrogène a un large domaine d'inflammabilité dans l'air: 4 à 75% (contre de 5 à 15% pour le méthane), ce qui augmente les risques pour un gaz riche en hydrogène.
- Sa combustion thermique à haute température, en présence d'air, génère des oxydes d'azote.
- Considéré comme un gaz dangereux, son image dans le public n'est pas bonne et son acceptabilité n'est donc pas encore acquise. Cet aspect sécuritaire ne doit néanmoins pas faire oublier que l'hydrogène est utilisé depuis longtemps dans l'industrie et, qu'avant la guerre, le gaz de ville en était composé à 60%.
- Les techniques actuelles de stockage et de distribution sont donc aujourd'hui éprouvées. La maîtrise des risques liés à l'hydrogène fait depuis longtemps l'objet de recherches approfondies. Il s'agit d'abord de réduire la possibilité d'accumulation d'hydrogène dans le domaine d'inflammabilité, éventuellement de réduire ce volume de gaz et enfin d'empêcher que l'hydrogène passe à l'état de détonation.
- Des moyens de prévention existent comme l'ajout d'un gaz inerte (type Azote, CO_2), la recombinaison catalytique de l'hydrogène avec l'oxygène ou encore l'inflammation délibérée de l'hydrogène pour éviter l'augmentation de sa concentration et le passage au niveau de détonation et enfin, la ventilation pour diluer la concentration d'hydrogène présent dans un milieu confiné.

I.5 LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE [4]

L'hydrogène est un produit très volatil et inflammable, ce qui explique les difficultés rencontrées pour son stockage. En effet, il doit offrir un haut degré de sécurité et d'autre part des facilités d'usage en termes de densité d'énergie et de dynamique de stockage/déstockage pour permettre aux différentes applications de fonctionner dans des conditions techniques acceptables.

Aujourd'hui, il existe principalement trois modes de stockage. Ces différentes modes présentent chacun leurs avantages et leurs inconvénients selon des critères économiques, Énergétiques, de capacité massique et volumique, de sécurité de stockage/déstockage.

I.5.1 Sous forme liquide à basse température (liquéfié)

Conditionner l'hydrogène sous forme liquide est une solution a priori attrayante. C'est D'ailleurs sous cette forme qu'il est utilisé dans le domaine spatial. Mais l'hydrogène est, Après l'hélium, le gaz le plus difficile à liquéfier. Cette voie est séduisante en termes de capacité mais pose des problèmes énergétiques importants et des coûts élevés qui rendent son application plus difficile pour le grand

public. En particulier, l'énergie nécessaire pour la Liquéfaction pénalise gravement le rendement global de ce mode de stockage.

I.5.2 Sous forme gazeuse sous pression (comprimé)

Le conditionnement de l'hydrogène sous forme gazeuse est une option prometteuse. Les Contraintes sont toutefois nombreuses.

Léger et volumineux, l'hydrogène doit être comprimé au maximum pour réduire

L'encombrement des réservoirs. Toutefois, pour atteindre des capacités compétitives, les Réservoirs doivent résister à de très fortes tensions jusqu'à 700 bars. Mais cette compression a un coût. Le risque de fuite d'hydrogène doit être également pris en considération compte tenu du caractère inflammable et explosif de ce gaz dans certaines conditions. Or en raison de la petite taille de sa molécule. L'hydrogène est capable de traverser de nombreux matériaux, y compris certains métaux. Il en fragilise, de plus, certains en les rendant cassants. L'étude du stockage haute pression consiste donc, pour l'essentiel, à éprouver la résistance des matériaux à l'hydrogène sous pression. Ces matériaux doivent être résistants mais relativement légers (mobilité oblige).

Les réservoirs métalliques, utilisés actuellement, se révèlent encore coûteux et lourds au Regard de la quantité de gaz qu'ils peuvent emporter. Des réservoirs non métalliques mais en matériaux polymères sont en cours d'élaboration pour répondre à ces contraintes.

En conséquence, les procédés de liquéfaction comprennent obligatoirement les phases Suivantes:

- purification et compression de l'hydrogène,
- pré refroidissement (cascade classique),
- conversion ortho-para à l'aide de catalyseurs (oxyde de chrome),
- liquéfaction,
- stockage en réservoir.

I.6 UTILISATIONS DE L'HYDROGENE A VOCATION ENERGETIQUE

I.6.1 L'industrie aérospatiale

La plus importante utilisation énergétique de l'hydrogène (en termes d'hydrogène produit) concerne la propulsion d'engins spatiaux. Installé en Guyane depuis 1969, Air Liquide est le fournisseur d'hydrogène liquide servant à alimenter les lanceurs tels Ariane 4 et 5. Des unités de production

d'hydrogène et d'oxygène liquides (destinés aux lanceurs) et de fluides (azote, hélium) fabriquent les ergols cryotechniques de l'étage principal d'Ariane [5].

Le 1^{er} janvier 1991, devant une augmentation considérable des activités du marché spatial en Guyane, et à la demande du CNES, la Direction Air Liquide crée Air Liquide Spatial Guyane, met en place une installation de production et de distribution d'hélium gazeux à 200 bar et investit dans une usine de production d'hydrogène liquide.

Air Liquide Spatial Guyane exploite cinq unités sur la base de lancement Ariane :

- Une unité d'oxygène et d'azote liquide ;
- Une unité d'hydrogène liquide ;
- Une unité de vaporisation et compression d'hélium haute pureté, à 600 bar et 200 bar, associé à un pipeline de 11 km de long ;
- Une unité de production d'azote gazeux à 250 bar ;
- Une unité de production d'air comprimé de 12000 Nm³/h.

I.6.2 Moteurs à combustion interne et turbines à gaz

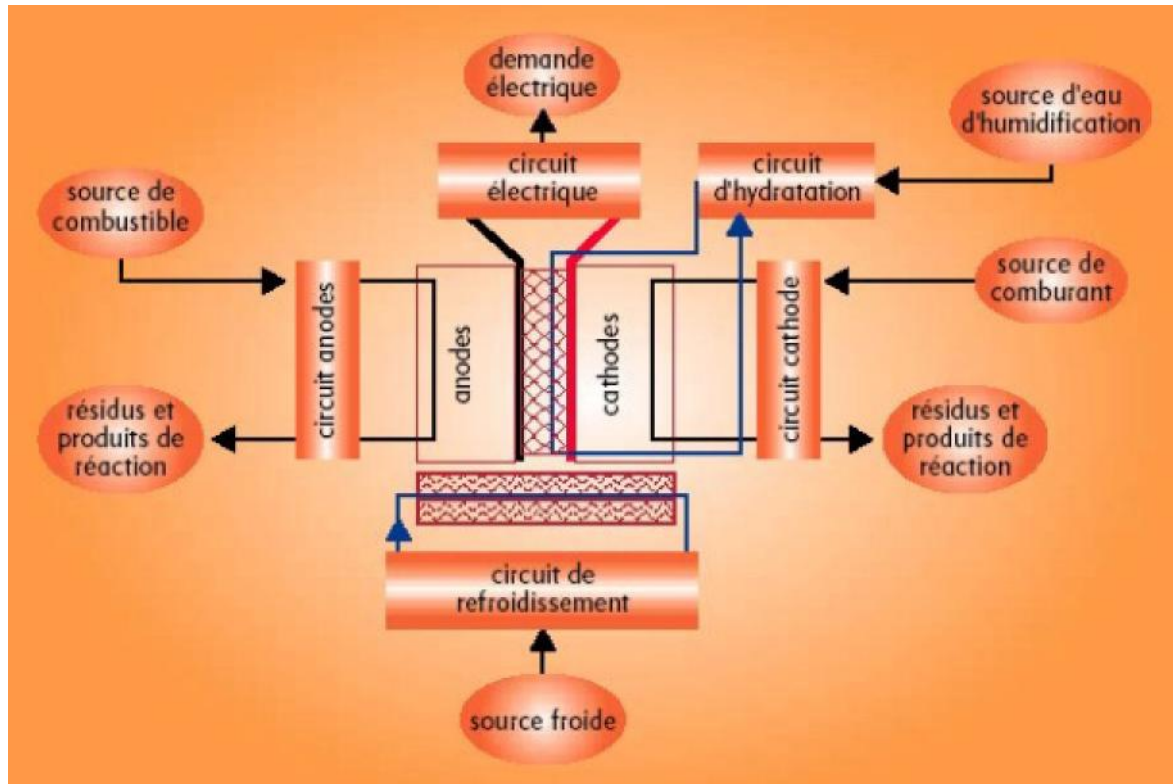
On peut produire de l'électricité en alimentant un moteur à combustion interne ou une turbine à gaz en hydrogène ou en un mélange hydrogène/carburant fossile afin de réduire les émissions en CO₂ de ce type de machines énergétiques. Cette utilisation de l'hydrogène permettra une transition douce vers « l'hydrogène économie », s'il en est, avant la généralisation des piles à combustible pour les applications automobiles et stationnaires.

Il subsiste encore aujourd'hui un certain nombre de verrous technologiques liés à l'utilisation de l'hydrogène (propriétés physico-chimiques) avant de voir se généraliser son utilisation dans de tels dispositifs.

I.6.3 La pile à combustible

L'hydrogène peut réagir avec l'oxygène pour libérer de l'énergie électrique et de la chaleur selon le procédé inverse de l'électrolyse de l'eau, composé qui sera, en l'occurrence, le produit de cette réaction. La pile à combustible est donc un dispositif qui produit de l'électricité à partir de cette réaction. Depuis sa découverte par William Grove en 1839, différents types de piles à combustible ont été inventés. Les principes de base sur lesquels repose la technologie demeurent identiques. A l'instar de toute pile électrochimique, la pile à combustible est composée de deux électrodes et d'un électrolyte. En revanche, les électrodes ne sont pas « consommées » avec le temps. Le combustible et le comburant proviennent d'une source externe. L'électrode négative (anode) est alimentée en

hydrogène et l'électrode positive (cathode) est alimentée en oxygène. L'anode et la cathode sont ensuite mises en contact avec un électrolyte qui permet le transport des ions.



Figures I.3 : schéma d'une pile à combustible de type PEMFC. [12]

Pour fonctionner correctement, une pile à combustible a besoin de circuits auxiliaires comme un circuit de refroidissement, d'hydratation des gaz, de contrôle de pression (absolue et différentielle) des gaz et autres circuits de sécurité.

Il existe six types de piles à combustible fonctionnant avec de l'hydrogène comme carburant. Chacune étant caractérisée par son électrolyte : les piles alcalines (AFC), les piles ayant pour électrolyte des membranes polymères (PEMFC), les piles à méthanol (DMFC), les piles à acide phosphorique (PAFC), les piles à carbonates fondus (MCFC), les piles à oxydes solides (SOFC). [12]

Chapitre II

Les procédés de Production D'hydrogène

INTRODUCTION

La production de l'hydrogène représente en 2006 une masse de 631 Milliards de Nm^3 et en 2006 une masse de 680 Milliards de Nm^3 , utilisé essentiellement pour produire des acides (H_2SO_4 , HNO_3 ...), le méthanol et de l'ammoniaque (NH_3). La demande mondiale en énergie primaire était de 443 EJ en 2003, 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 en considérant une demande d'énergie mondiale en pleine croissance) [13].

II.1 PROCE DES DE PRODUCTION D'HYDROGENE

Les procédés de production d'hydrogène utilisant la chaleur solaire, schématisés sur la figure. II.1 visent à substituer l'apport de chaleur issue de la combustion d'hydrocarbures dans les procédés conventionnels ou éventuellement des réacteurs nucléaires du futur, et à diminuer ou éliminer les émissions de gaz à effet de serre.

Le recours aux filières solaires thermiques (Figure. II.1) dans les régions du globe fortement ensoleillées, permettra d'assurer une partie de la production d'hydrogène sans impact négatif sur l'environnement. Les technologies solaires à concentration fournissent de la chaleur primaire, de l'électricité ou de l'hydrogène, avec un taux d'émission de CO_2 très faible ou nul.

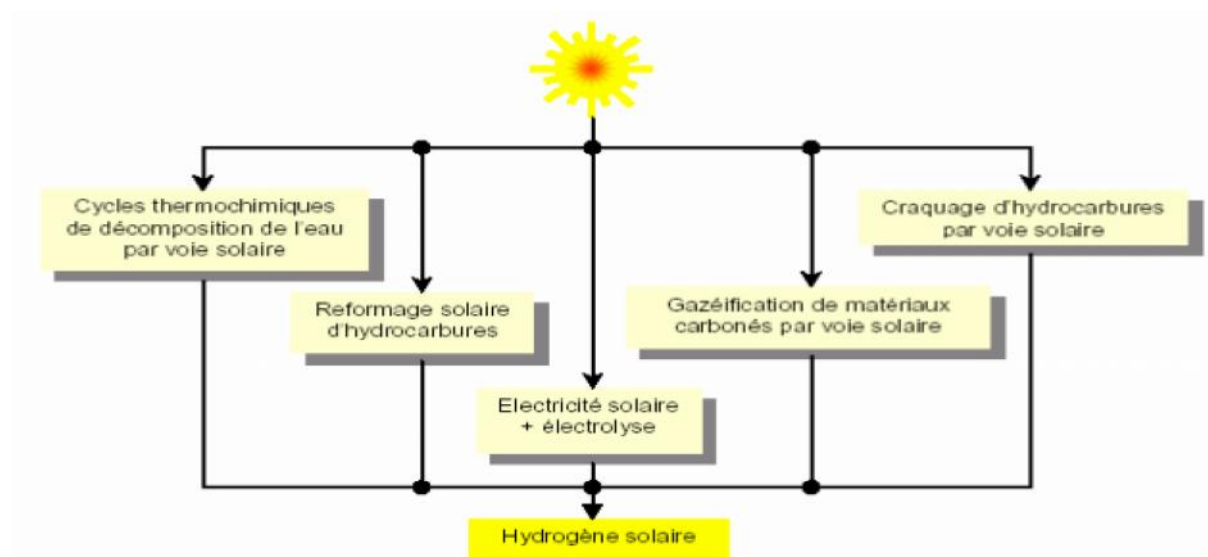


Figure II.1 : Les filières de synthèse d'hydrogène par voie solaire (thermique) [14]

II.1.1 Le craquage des hydrocarbures

La voie de craquage solaire se réfère à la décomposition thermique du gaz naturel, du pétrole et autres hydrocarbures, et peut être représenté par la réaction simplifiée net:



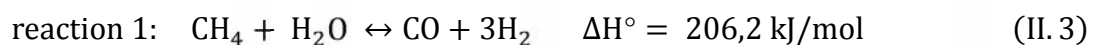
Le craquage du méthane sous la chaleur solaire concentrée donne uniquement le carbone (sous forme de poudre noire) et de l'hydrogène gazeux suivant la réaction (2).



Selon une étude expérimentale réalisée par Hirsh al en 2003 [15], cette réaction aura lieu pour des températures variant entre 800 et 1500 K. Cette réaction hautement endothermique donne un rendement de craquage de 67% quand la température atteint 1600 K. Les conditions opératoires de cette étude consistent dans un réacteur à cavité cylindrique de 100 mm de diamètre et de 210 mm de longueur, 120 m² d'héliostats mouvant avec le soleil et un concentrateur parabolique de 8.5 m de diamètre délivrant jusqu'à 40 kW avec une concentration maximale de 5000 soleils (un soleil = 1000 w/m²). Selon une autre étude expérimentale et théorique du craquage du méthane dans un réacteur solaire faite par Abanades à Odeillo en 2006 [16] a montré que les conversions chimiques sont 97% pour l'expérience et 90% pour la modélisation théorique. H₂ est produit sous une atmosphère d'argon. Dans ce processus, les gaz responsables de l'effet de serre ne sont pas produits par la réaction chimique.

II.1.2 Le vaporéformage des hydrocarbures

Le reformage à la vapeur (vaporéformage) consiste à faire réagir le méthane avec la vapeur d'eau sur un catalyseur à base de Nickel sur des anneaux d'alumine imprégnés par 10 à 16 % en masse de Ni, cette transformation a lieu à haute température (840 à 950°C), à pression modérée (20 à 30 bars) et selon une réaction endothermique:



Avec ΔH° : l'enthalpie de formation standard à (298 K) = 206,2 kJ/mol (H₂O gaz) [16]

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

L'équation suivante:



Avec $\Delta H^\circ = -41,1 \text{ kJ/mol}$ si tous les réactifs sont sous forme de gaz à pression et

Température ambiante et $\Delta H^\circ = -5,0 \text{ kJ/mol}$ si l'eau est liquide [17].

Bilan des deux réactions :



Alors 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 du changement de l'eau en gaz entre l'eau et le CO qui produit du CO₂ et du H₂.

La première réaction du reformage à lieu vers 800-900 °C pour une pression de 25 bars, celle-ci donne un gaz riche en CO et en H₂ contenant aussi du CO₂.

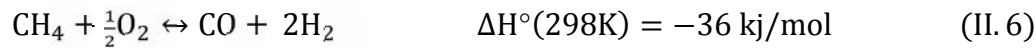
Il faut ensuite éliminer le CO, pour cela on utilise un réacteur de Water Gaz Shift pour traiter les gaz produits où s'effectue la troisième réaction dans des conditions plus appropriées de température environ 200 °C. Enfin un réacteur (dit d'oxydation préférentielle) permet l'élimination des dernières traces de CO par oxydation de celui-ci en CO₂. On obtient alors un gaz avec essentiellement H₂, CO₂, H₂O, un peu de CO et du CH₄ avec des fractions molaires moyennes données dans le tableau II.1 suivant:

Tableau II.1: composition en volume du mélange gazeux en sortie de vaporéformage. [17]

% H ₂	70
% CO ₂	28
% N ₂ + CH ₄	2
% CO	Quelque ppm

II.1.3 Oxydation partielle

On peut aussi directement oxyder les hydrocarbures en présence d'air ou d'oxygène pur pour synthétiser de l'hydrogène. Dans le cas du méthane, les réactions sont :

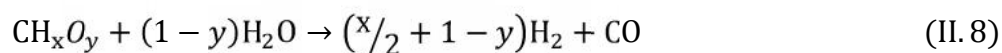


Ces réactions sont exothermiques et ne nécessitent pas de catalyseurs. Mais en pratique, en sortie de réacteur, on obtient un mélange d'un grand nombre de composés qu'il faut donc séparer. Notamment des composés soufrés apparaissent, en raison de présence de soufre dans les hydrocarbures non préalablement traités. Aussi, une étape de désulfuration est nécessaire en fin de procédé pour éliminer les polluants soufrés [18]

II.1.4 Gazéification de la biomasse

Les procédés de gazéification de la biomasse représentent actuellement une capacité mondiale de production de plus de 430 millions de Nm^3 d'hydrogène par jour [19] (Organisation internationale de gazéification, 2003). La production d'énergie équivalente s'élève à une vingtaine de GW. Environ 42 % des unités de gazéification installées dans le monde utilisent du charbon comme matière première.

Le principe général de la gazéification consiste à mélanger une charge de charbon (soit sous forme de boue, soit à l'état solide) 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. Les composés hydrocarbonés résultant réagissent alors avec l'eau selon la réaction suivante :



II.1.5 Production par électrolyse de l'eau

Nicholson et Carlisle sont les premiers à produire de l'hydrogène et de l'oxygène par électrolyse de l'eau en 1800. En 1832, Faraday établit les lois quantitatives de l'électrolyse. Cependant, le premier électrolyseur n'est commercialisé qu'un siècle plus tard, en 1902 par la société Oerlikon Engineering Company [20].

En 1939, le premier électrolyseur dédié à la production d'oxygène à grande échelle (production des gaz $> 104 \text{ m}^3/\text{h}$) est installé au Canada. Il est de technologie alcaline à plaques monopolaires. Il sera ensuite reconverti pour produire de l'hydrogène pour la fabrication d'engrais.

En 1948, le fabricant Lurgi apporte une innovation majeure en développant le procédé d'électrolyse sous pression, ce qui permettait de s'affranchir d'une unité de compression pour le stockage des gaz produits et de fonctionner à plus haute température. La première installation de ce type est mise en place au Pérou à Cuzco en 1958. Le Tableau II.2, ci-dessous résume les caractéristiques de ces différents électrolyseurs.

Tableau II.2 : principales installations d'hydrogène à forte capacité en service en 1975. [20]

Implantation	Fabricant	Année d'installation	Production d'hydrogène (Nm^3/h)
Colombie Britannique, Canada	Cominco	1939	17000
Nangal, Inde	De Nora	1958	26000
Assouan, Egypte	Demag	1960 / 1977	41000 / 21600
Rjukan, Norvège	Norsk Hydro	1927 / 1965	90000
Cuzco, Pérou	Lurgi	1958	5000

Depuis les années 60, le champ d'application de l'électrolyse s'est élargi, incitant les industriels et la recherche à développer des technologies innovantes.

II.1.5.1 Principe général :

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%.

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



Les ions d'hydrogènes sont transportés à travers l'électrolyte par la différence de potentielle électrique V, la réaction globale est :

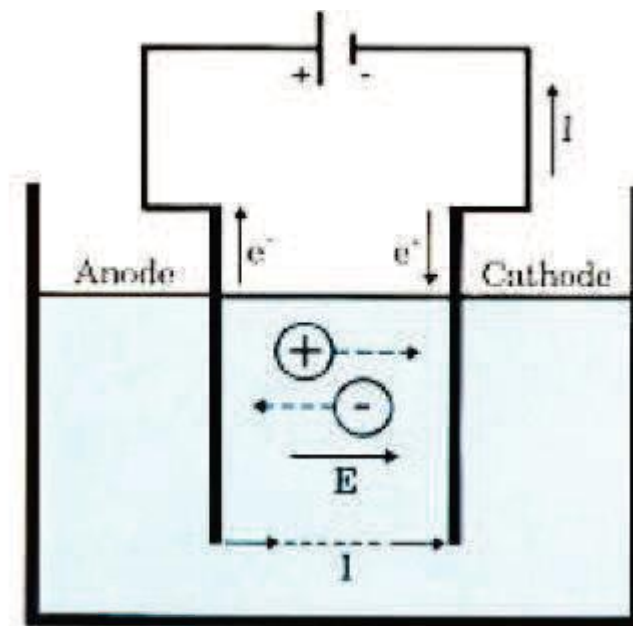
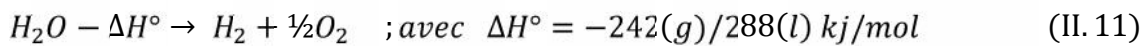


Figure. II. 2 : Mécanisme de l'électrolyse [21]

II.2. La dissociation de l'eau par thermolyse solaire

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



La dissociation thermique (directe) de l'eau ou thermolyse, bien que conceptuellement simple, n'a pas été exploitée car la dissociation nécessite des températures très élevées 2500K et elle a besoin d'une technique efficace de séparation de H₂ et O₂ pour éviter la recombinaison de ces éléments.

Parmi les idées exploitées pour réduire la température de thermolyse et séparer le dégagement de l'hydrogène de celui de l'oxygène, il y a les cycles thermochimiques.

II.1.7 La production d'hydrogène par cycles thermochimiques

II.1.7.1 Principe et généralités

L'objectif de ces cycles est de réaliser la décomposition de l'eau à une température inférieure à celle de la décomposition directe T_{dc} (des températures inférieures à 1200 K). Des substances chimiques sont introduites pour, au travers d'une série de réactions de combinaisons avec l'eau et entre elles, puis de dissociations, amener à la production d'hydrogène et d'oxygène, tout en restituant les substances chimiques initiales. [22]

La recherche sur la production d'hydrogène par des cycles thermochimiques est largement étudiée depuis les années 60. La thermochimie de dissociation de l'eau est un procédé endothermique, il doit être alimenté par une source de chaleur disponible à un niveau de température compris entre 750 et 850 °C selon les procédés. Deux sources non fossiles sont exploitables : l'énergie solaire ou l'énergie nucléaire. Le couplage d'une unité thermochimique à une source de chaleur nucléaire (réacteur nucléaire à gaz à haute température « HTGR ») de paraît prometteur de point de vue énergétique. Des études sur ce couplage ont été menées par l'Institut de recherche d'énergie atomique au Japon (JAERI), l'Initiative internationale de recherche de l'énergie atomique (IAEA), General atomiques (GA), le Laboratoire Nationale de Sandia (SNL). [23]

Les cycles ont été étudiés pour la production d'hydrogène solaire. Ce sont principalement les cycles de deux étapes, basé sur oxydes métalliques [24], tels que ZnO/Zn, le cycle iode soufre (SI), Le cycle d'Hybride Soufre, le cycle chlore de cuivre CuCl

II.1.7.2 Le cycle iode soufre (SI) [28, 30, 33, 34, 35, 36]

Le cycle iode soufre (SI) est un cycle en trois étapes (Fig.II. 3) qui a été en développement depuis ~ 1973. Sous l'initiative de l'hydrogène nucléaire parrainé la recherche et le développement de ce cycle a été sélectionné pour l'intégration solaire parce que son exigence

de température maximale est compatible avec une tour de puissance solaire. Les entrées du cycle sont l'eau et la chaleur. Les sorties sont l'hydrogène et l'oxygène. Il se compose de trois principales réactions avec le recyclage du dioxyde de soufre et d'iode comme le montre sur la Fig. II. 3:

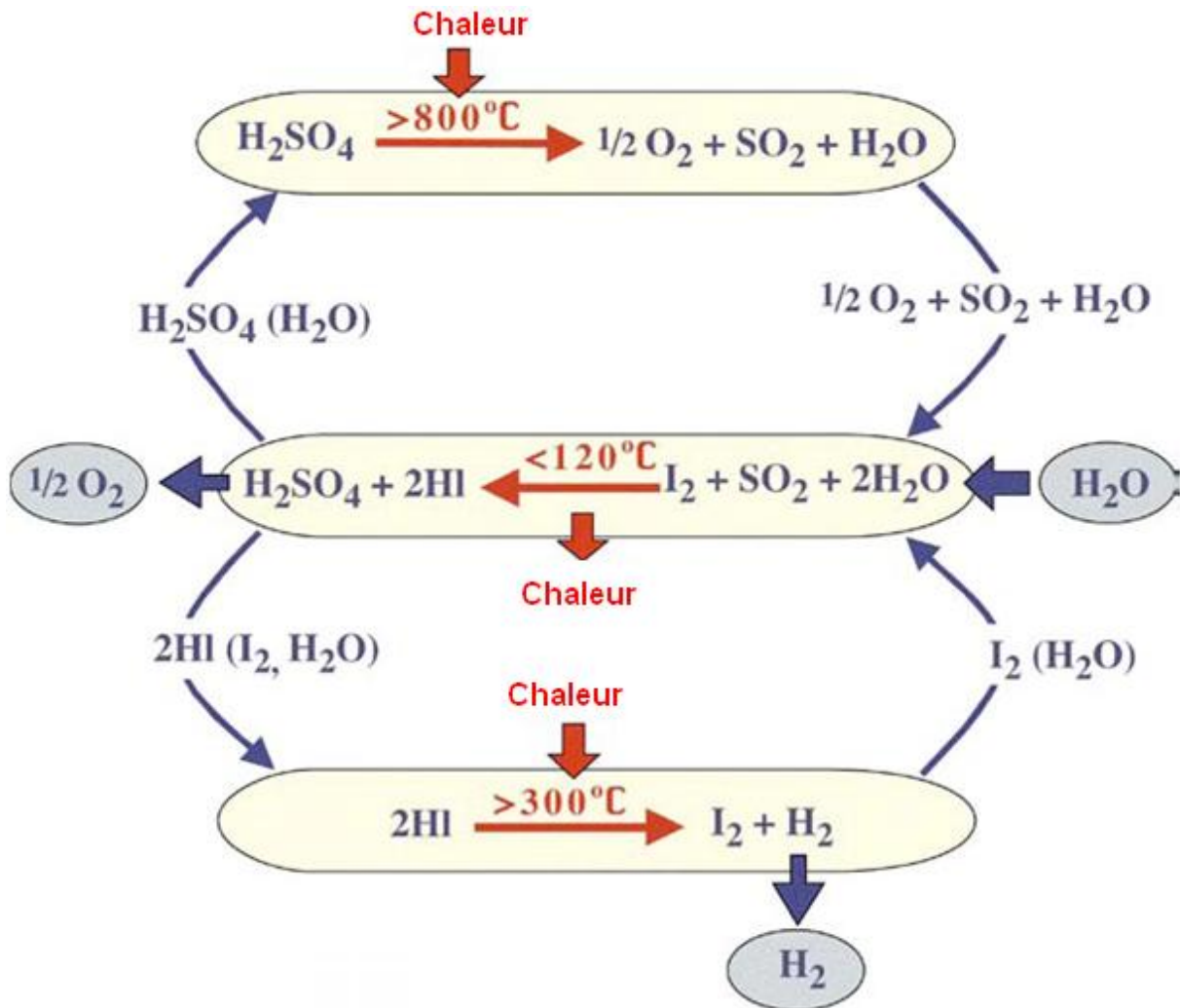


Figure. II. 3: Le cycle d'iode soufre (SI) a trois étapes [28]

La première réaction, est appelée réaction de Bunsen. Elle est exothermique ($\Delta H_r = -220 \text{ kJ/mol}$)



La deuxième réaction est la réaction endothermique de décomposition de l'acide sulfurique (H_2SO_4) en eau, oxygène et en Dioxyde de soufre ($H_r = 185.37 \text{ kJ/mol}$)



La troisième réaction est la réaction de décomposition de HI qui suscite notre attention. Cette réaction est limitée Par l'équilibre chimique et faiblement endothermique ($\Delta H_r = 12 \text{ kJ/mol}$).



Les avantages et Les inconvénients pour Le cycle iode soufre (SI)

Les avantages	Les inconvénients
Le Soufre n'est pas cher et abondant.	L'iode rare et cher
les séparations sont relativement faciles.	Les produits chimiques corrosifs
La Chaleur thermique bien adaptée à tour de puissance de pointe	
Le Concept de stockage thermique est simple	Les échangeurs de chaleur pour les moyennes de particules solides thermique pas démontré

II.1.7.3 Le cycle d'Hybride Soufre

Le cycle d'hybride soufre est un cycle en deux étapes qui utilise la chaleur à haute température (900°C) pour réduire l'acide sulfurique et une étape d'électrolyse pour l'oxydation de SO₂ et de restaurer l'état d'oxydation initiale du cycle.

Le cycle hybride soufre a été en développement depuis avant 1975, lorsque la Westinghouse Corporation a obtenu un brevet. La Recherche & Développement a été abandonnée en 1983, mais a été repris par l'Initiative d'hydrogène nucléaire. [23- 30, 37]

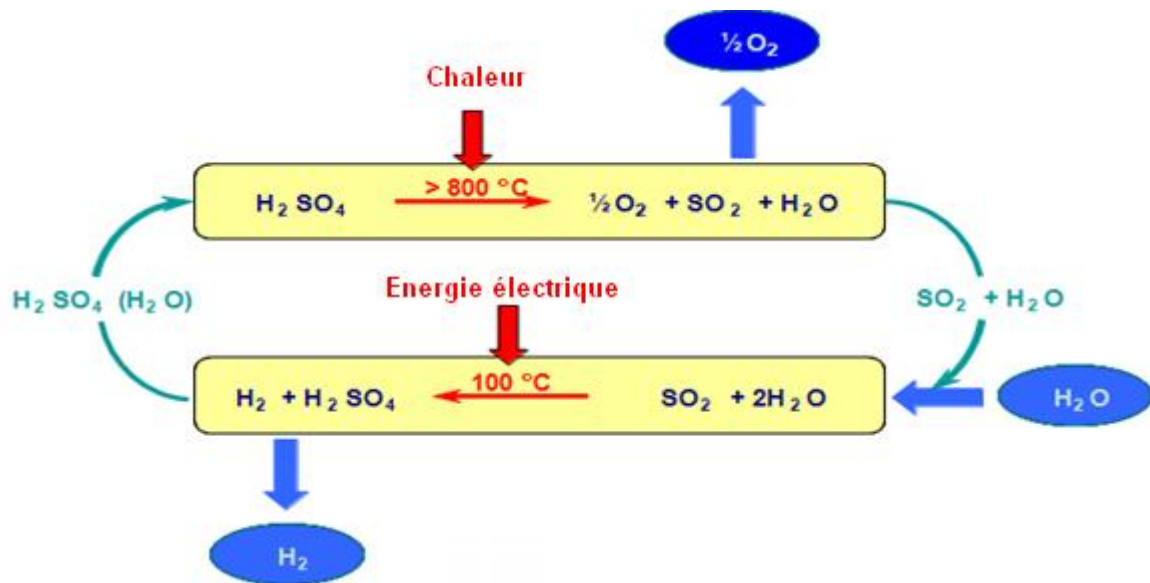


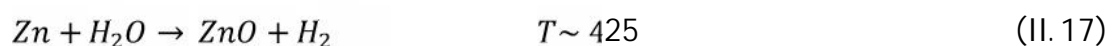
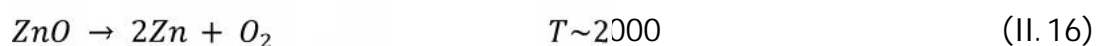
Figure II. 4. Le cycle hybride soufre [23]

Les avantages et Les inconvénients pour de photolyse de soufre d’ammoniac

Les avantages	Les inconvénients
Soufre pas cher et abondant.	Les produits chimiques corrosifs.
Concept de stockage thermique est simple.	Conception de la cellule efficace sans dépôts de soufre.
Les séparations en deux étapes simples et faciles.	Les échangeurs de chaleur ne sont pas démontrés.
Chaleur thermique bien adaptés à l'énergie solaire.	Grille ou électrique solaire de puissance est nécessaire.

II.1.7.4 Le cycle de l’Oxyde de Zinc (ZnO) [32, 33, 38, 39,40]

Le cycle de l'oxyde de zinc est un cycle à deux étapes du cycle oxyde métallique volatile qui a été en développement depuis avant 2003. Dans sa forme la plus simple, l'oxyde métallique est réduit à une température élevée d'environ 2000 °C, trempé à des particules de zinc et de libéré l'oxygène. Le zinc est recyclé et exposé à la vapeur d'eau à environ 425 °C pour libérer l'hydrogène et la forme de ZnO.



Les avantages	Les inconvénients
Le processus à deux étapes est simple.	Limites de température extrêmement élevées choix des matériaux.
Les Matériaux réactifs abondante, sûre et relativement pas cher.	Limites de recombinaison de l'efficacité.
le stockage métallique de Zn à travers les opérations continu.	Déposition de Zn sur les parois du réacteur et des composants.
géré facilement de variable d'ensoleillement par l'oxyde d'alimentation vers le réacteur.	transport de membrane d'oxygène a Haut Température.

II.1.7.5 Le cycle thermochimique étudié (le cycle chlorure de cuivre (*Cu – Cl*))

Pour notre étude nous avons choisi le cycle thermochimique à base du (cuivre – chlore) (*Cu – Cl*) inventé au laboratoire américain Argonne et développé par des chercheurs canadiens. Ce cycle à l'avantage d'être fonctionnel à des températures relativement basses 500 – 530°C, qui peut être facilement opérationnel avec les sources thermiques récupérées par les centrales thermiques ou nucléaire (le cas de la centrale pilote de production d'hydrogène développé par les canadiens), pour le cas de ce cycle cuivre – chlore (*Cu – Cl*) on a utilisé une installation solaire constitué par un système de collecteur parabolique linéaire développé par l'ENEA (Agence nationale italienne pour les nouvelles technologies, l'énergie et l'environnement) [60]. (Voire chapitre III)

Chapitre III

Le Concentrateur

Cylindro-parabolique

Solaire

III.1 LE RAYONNEMENT SOLAIRE

III.1.1 Généralités sur le Soleil

Le soleil est une sphère avec une matière extrêmement chaude et gazeuse avec un diamètre de $1,39 \cdot 10^9$ m et est à distance moyenne de $1,49 \cdot 10^{11}$ m de la terre. Comme vu de la terre, le soleil tourne autour de son axe une fois toutes les quatre semaines, cependant il ne tourne pas comme un corps solide; une rotation est faite en 27 jours à l'équateur et en 30 aux régions polaires [45]. Le soleil est considéré comme un corps noir avec une température effective de 5777 K. La température des régions intérieures centrales est de l'ordre de $8 \cdot 10^6$ à $40 \cdot 10^6$ K et la densité est estimée à 100 fois celle de l'eau. Le soleil est en effet, un réacteur de fusion continu avec ses constituants sous forme gazeuse retenue par des forces gravitationnelles, plusieurs réactions de fusion est déclenché pour intensifier l'énergie rayonnée par le soleil.

Dans la structure schématique du soleil illustré dans la figure III.1, il est estimé que 90% de l'énergie est générée dans la région du disque solaire située entre 0 et $0,23R$, ou R le rayon du soleil, qui représente 40% de la masse du soleil. A distance de $0,7R$ du centre, la température diminue d'environ 130 000 K et la densité de 70 kg/m^3 ; Là, le processus convectif du soleil devient important et la zone comprise entre $0,7$ et $1,0R$ est appelée : zone convective. Dans cette zone, la température diminue d'environ 5000 K et la densité d'environ 10^{-5} kg/m^3 [44].

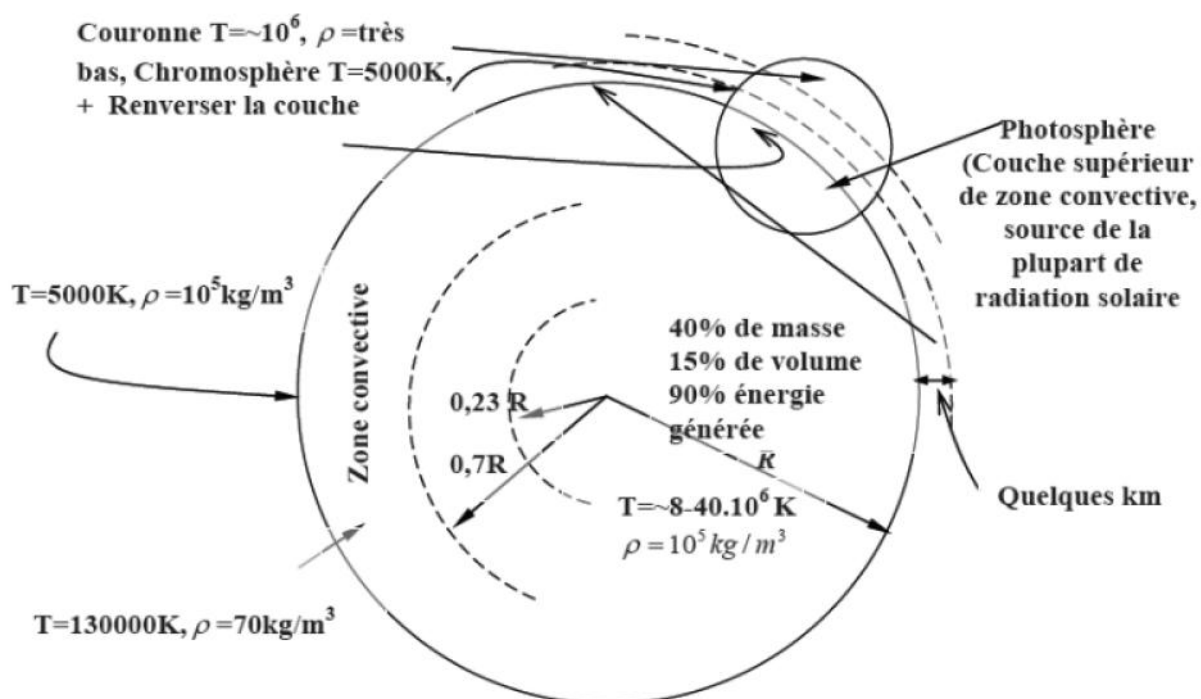


Figure. III.1 : La structure du soleil [45]

III.1.2 La Constante Solaire

Le flux du rayonnement à la surface du soleil est d'environ $6,33 \cdot 10^7 \text{ W/m}^2$. Une surface plane, d'un mètre carré perpendiculaire au rayonnement solaire, située à la limite de l'atmosphère terrestre reçoit une puissance rayonnée en fonction de la distance Soleil-Terre ($149\,597\,870 \cdot 10^3 \text{ m}$ ou 1UA représente la distance moyenne Soleil-Terre). Cette distance a une faible variation au cours de l'année, compte tenu de la légère excentricité de l'orbite terrestre qui est d'environ 1,7% [45]. La constante solaire est une valeur moyenne du flux solaire reçu à la limite supérieure de l'atmosphère terrestre, sa valeur est estimée à 1367 W/m^2 (Fröhlich et Brusa, 1981, et Iqbal, 1983) [46].

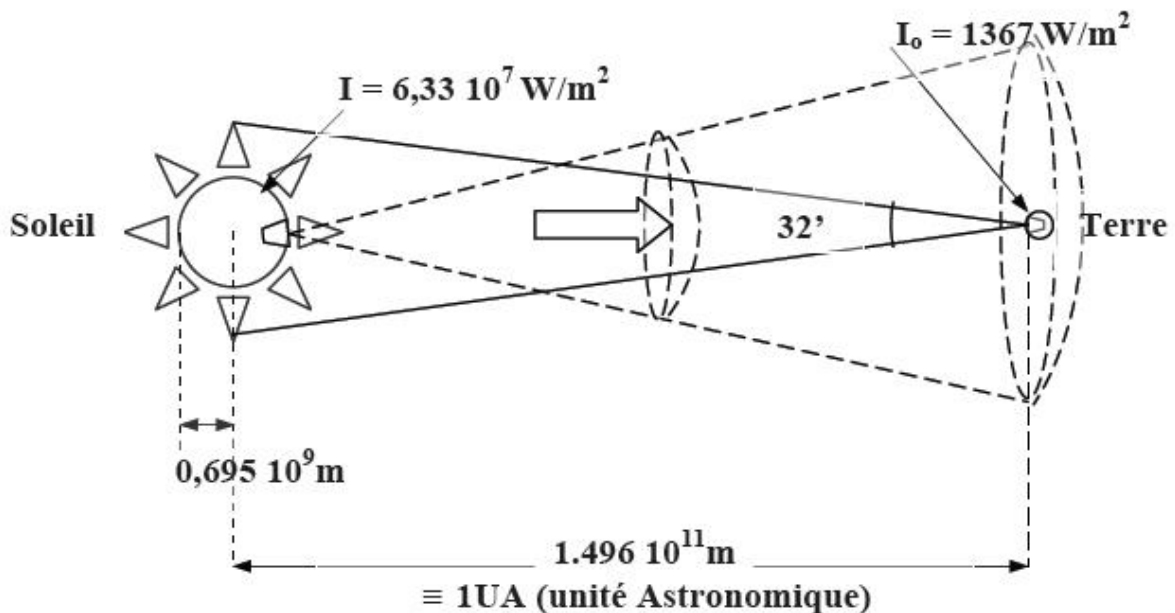


Figure. III.2 : La divergence de l'énergie du soleil vers la terre [43]

III.1.3 Le spectre solaire

On appelle émittance énergétique E (en un point d'une surface) le quotient du flux énergétique émis par un élément de surface par l'aire de cet élément [45] :

$$E = \frac{d\Phi}{dS} \quad (\text{III. 1})$$

L'émittance énergétique monochromatique E_λ est l'émittance énergétique de radiation comprise entre λ et $\lambda+d\lambda$ ou $d\lambda$ est un infiniment petit positif, tel que

$$E = \int_0^\infty E_\lambda d\lambda \quad (\text{III. 2})$$

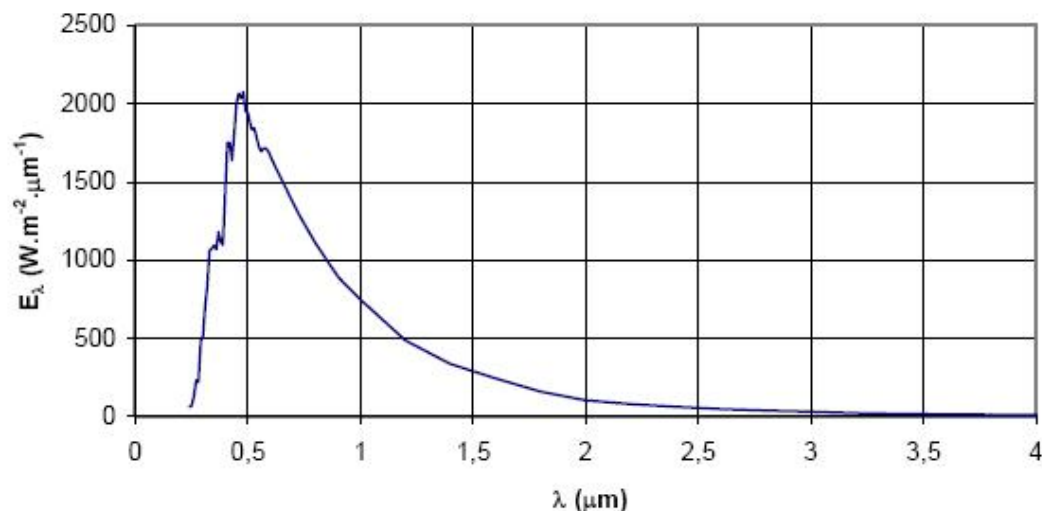


Figure. III.3 : Spectre du soleil à la limite de l'atmosphère terrestre [44]

On observe dans la figure III.3 que 98% du rayonnement solaire est émis dans des longueurs d'ondes inférieures à $4\mu\text{m}$. En première approximation, le rayonnement solaire peut être assimilé au rayonnement d'un corps noir à une température de 5777 K [44].

III.1.4 Rayonnement solaire à la limite de l'atmosphère

L'émission de rayonnement électromagnétique du soleil se manifeste par une puissance moyenne de $1367 \text{ W}/\text{m}^2$ [42] dans un plan perpendiculaire au rayonnement, qui varie de $\pm 3,4\%$ [5] environ au cours de l'année.

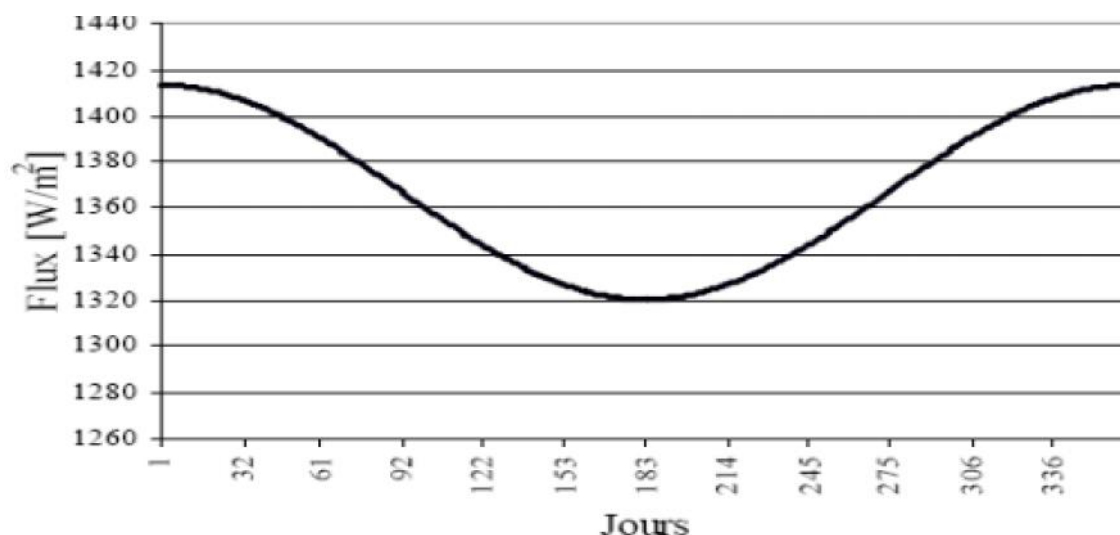


Figure. III.4 : Variation annuelle du rayonnement solaire extraterrestre dans un plan Perpendiculaire aux rayons [42]

Le calcul du rayonnement extraterrestre peut être effectué par la formule approximative (Duffie and Beckmann, 1991) [41] suivante :

$$I = I_{SC} \left[1 + 0.034 \cos\left(\frac{360}{365.25}\right)n \right] \quad (\text{III. 3})$$

De même qu'il peut être effectué par la formule ci-après, qui est plus précise, issue d'un développement en séries de Fourier (Spencer, 1971) [40]

$$I = I_{SC} \left(\frac{1.000110 + 0.034221 \cos B + 0.00128 \sin B}{0.000719 \cos 2B + 0.000077 \sin 2B} \right) \quad (\text{III. 4})$$

Avec $B = 360^\circ \frac{N-1}{365}$

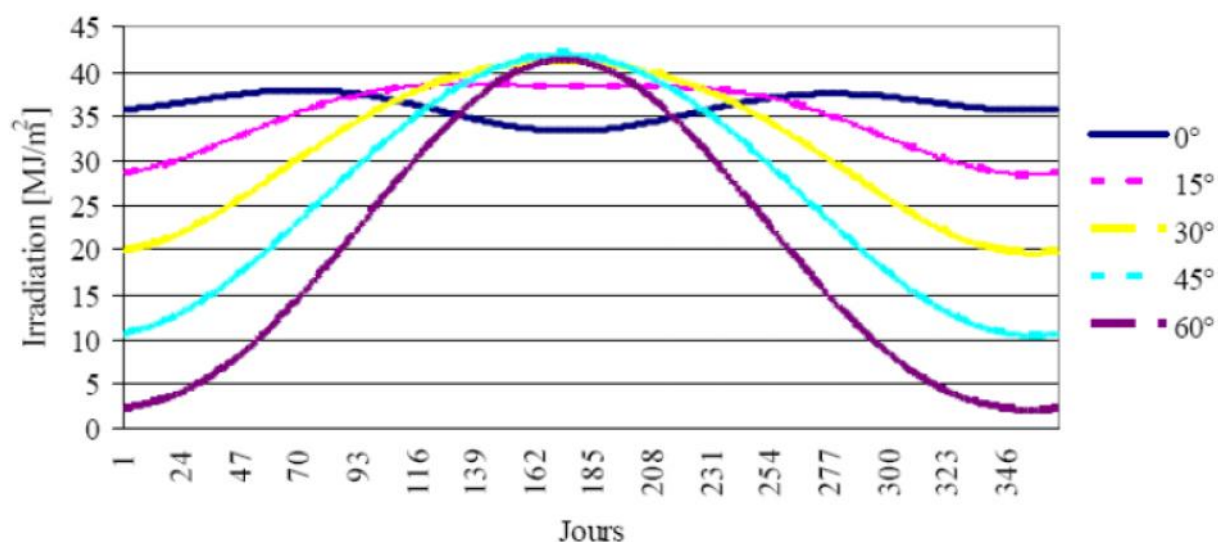


Figure. III.5 : Variations annuelles de l'irradiation quotidienne d'une surface réceptrice horizontale située hors atmosphère avec différentes latitudes [41]

III.2 LE POTENTIEL SOLAIRE

Les régions désertiques du globe (Grand Sahara, Sud-ouest des Etats-Unis d'Amérique, Australie, Afrique du Sud) recevant jusqu'à $2900 \text{ kWh/m}^2/\text{an}$ de rayonnement direct fournissent largement la surface nécessaire à une production massive d'énergie par les technologies à concentration [47], (Fig. III.1.6).

Les pays du Maghreb ont un potentiel solaire élevé. Les taux d'irradiation solaire effectués par satellites par l'Agence Spatiale Allemande (DLR), montrent des niveaux d'ensoleillement

exceptionnels de l'ordre de $1200 \text{ kWh/m}^2/\text{an}$ dans le Nord du Grand Sahara. Par contre, les meilleurs taux d'irradiation solaire en Europe sont de l'ordre de $800 \text{ kWh/m}^2/\text{an}$ limités à la partie sud de l'Europe [48].

Suite à une évaluation par satellites, l'Agence Spatiale Allemande (ASA) a conclu, que l'Algérie représente le potentiel solaire le plus important de tout le bassin méditerranéen, soit: 169.000 TWh/an pour le solaire thermique, $13,9 \text{ TWh/an}$ pour le solaire photovoltaïque et 35 TWh/an pour l'éolien [49]. La répartition du potentiel solaire par région climatique au niveau du territoire algérien est présentée dans le Tableau III.1, selon l'ensoleillement reçu annuellement [51, 52].

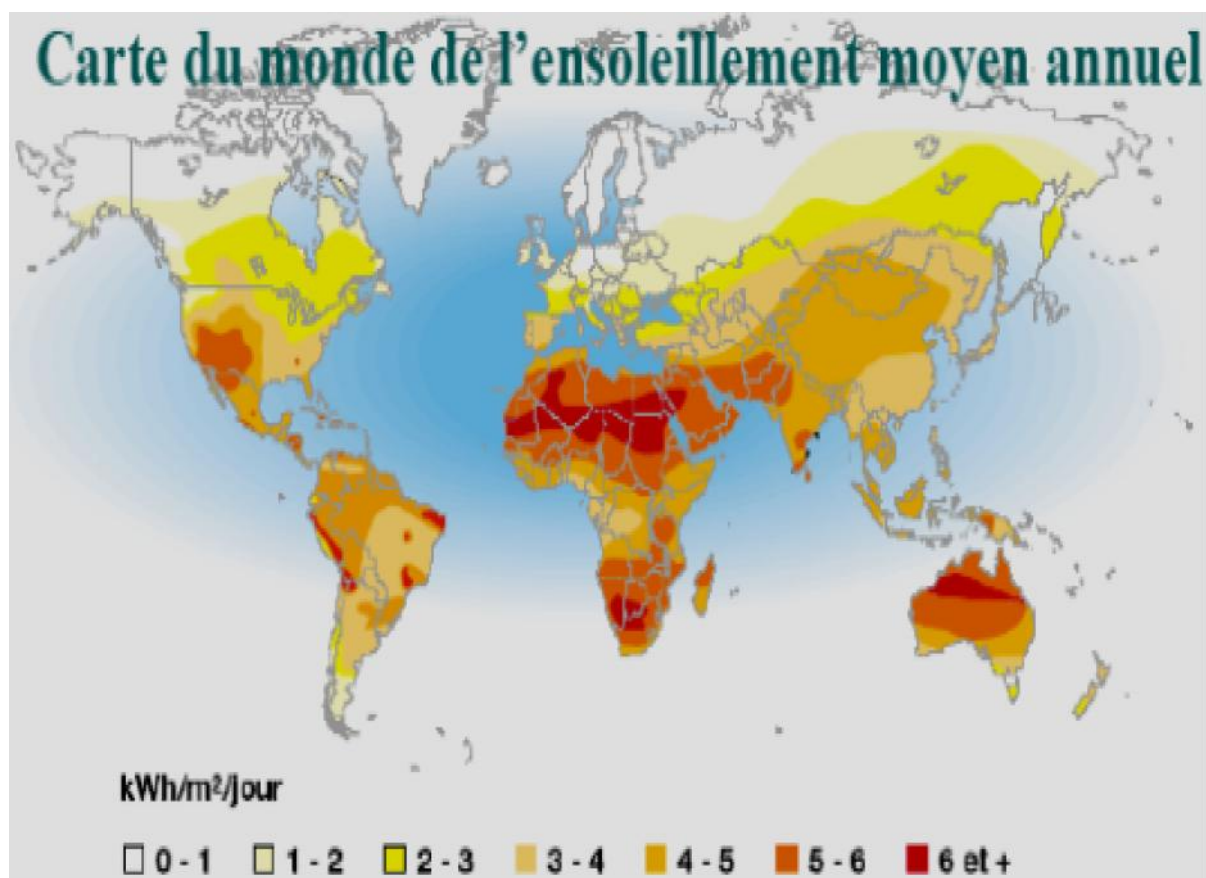


Figure. III.6: Carte du monde de l'ensoleillement moyen annuel [49]

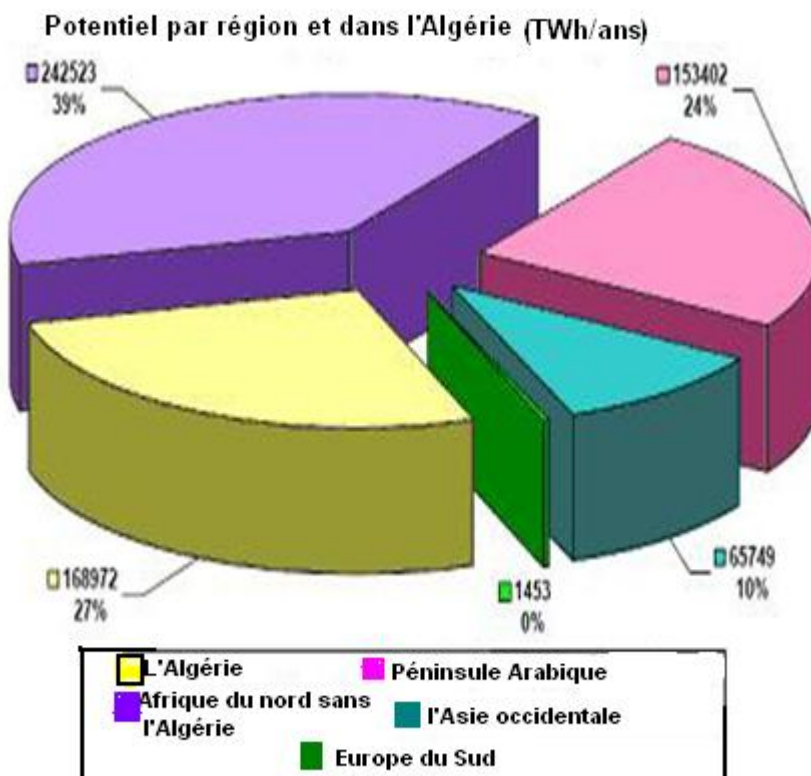


Figure. III.7 : Présentation des ratios du potentiel solaire de l'Algérie par rapport aux Pays de l'Afrique du Nord, des Pays du Moyen Orient et des les Pays Méridionaux de l'Europe [49]

Tableau III.1: Ensoleillement reçu annuellement en Algérie par région climatique [49]

Régions	Littoral	Hauts plateaux	Sahara
Superficie (%)	4	10	86
Ensoleillement (h/an)	2650	3000	3500
Energie moyenne reçue (kWh/m ² /an)	1700	1900	2650

III.3 LES DIFFERENTS CONCENTRATEURS SOLAIRES

III.3.1 Central à tour [53]

Les centrales solaires ou hélio thermodynamiques transforment l'énergie lumineuse en provenance du soleil dans un premier temps en énergie thermique puis dans un deuxième temps en électricité. La voie thermodynamique oblige à satisfaire au principe de Carnot. Il sera donc nécessaire d'élever au maximum la température de la source chaude pour accroître le rendement.

III.3.1.1 Description de système

La concentration du rayonnement solaire peut être réalisée au moyen de récepteur cylindro-paraboliques pour des températures moyennes ou bien, pour des températures plus élevées (800 °C à 1000 °C), par un champ d'héliostats qui renvoie le rayonnement vers une chaudière placée en haut d'une tour. Le schéma de principe d'une telle centrale avec des héliostats plans est représenté à la Figure. III.3.8

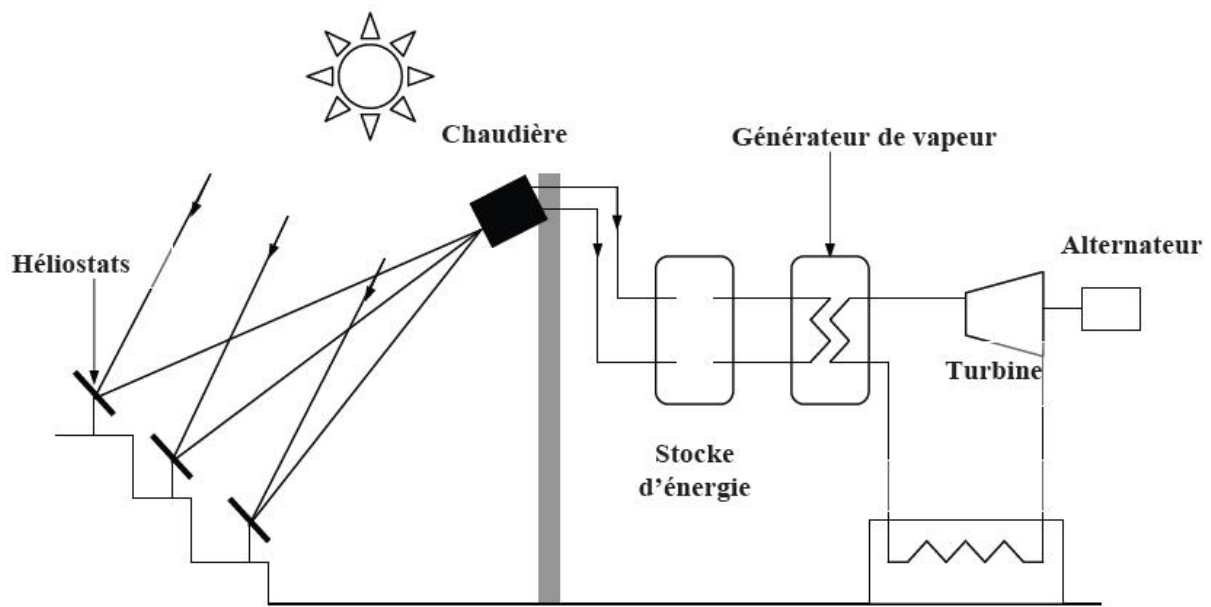


Figure. III.8 Schéma de principe d'une centrale à tour [53]

III.3.2 Le concentrateur parabolique [54]

Le système convertit l'énergie thermique due aux radiations solaires en énergie électrique.

Le système possède trois principaux éléments (Figure III.3.9) :

- le concentrateur solaire
- le récepteur solaire
- le moteur Stirling

A la parabole s'ajoute un système de contrôle, permettant le suivi de la course du soleil.

La concentration parabolique appelée « Dish-Stirling Engine ».

Le modèle utilisé sera : Eurodish

III.3.2.1 Le concentrateur

Le concentrateur est de type parabolique concentrant les rayons du soleil vers la zone appelée foyer (zone se situant juste avant le moteur Stirling) grâce à sa surface réfléchissante avec un coefficient de réflexion aussi grand que possible afin que la réflexion soit la meilleure possible.

Pour cela la parabole est conçue en verre ou plastique.

La grande difficulté est de positionner la parabole dans la direction du soleil toute la journée. C'est pourquoi le système est monté sur un système de contrôle traquant le soleil sur deux degrés de liberté afin que la poursuite soit optimale. Le « tracking » se fait de façon autonome par le biais de pyrhéliomètres qui est un appareil de mesure de rayonnement direct.

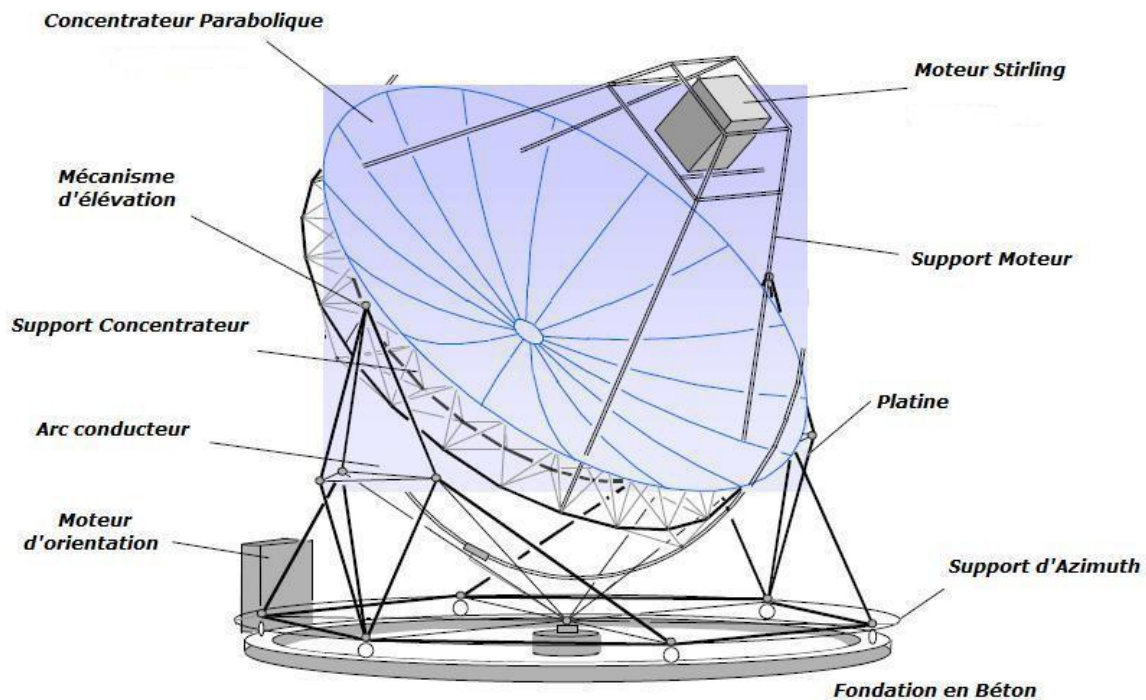


Figure. III.9: Schéma du concentrateur parabolique [54]

III.3.3 Cylindro-Parabolique

III.3.3.1 Propriétés

Les miroirs ayant la forme d'un cylindre droit parabolique (Fig.III.3.10, Cylindro parabolique), de construction facile et moins coûteux, sont utilisés dans de nombreux montages. Cependant Ils ne permettent pas d'atteindre des facteurs de concentration élevés.

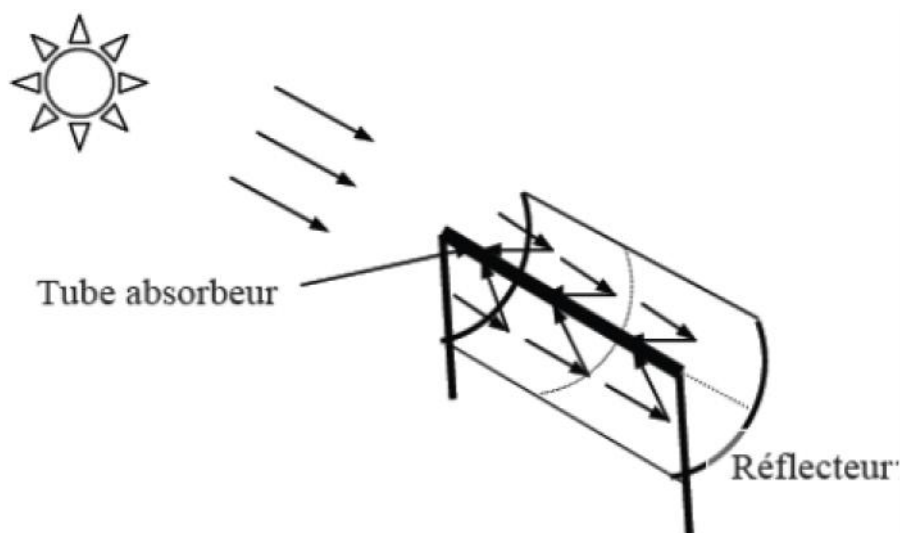


Figure.III.10: Capteur Cylindro Parabolique [55]

III.3.3.2 Le Montage [55]

Il existe deux types de montage d'un capteur cylindro-parabolique :

1. le premier montage suivant l'axe du monde tel que le tube récepteur est parallèle à l'axe de rotation de la terre. Le suivi du soleil nécessite un simple asservissement en rotation autour de cet axe.
2. le montage est-ouest. Il faut orienter le capteur vers le soleil deux ou trois fois par jour pour optimiser la réception du rayonnement. Le rendement de captation est moins bon qu'avec le montage est-ouest asservi en rotation.

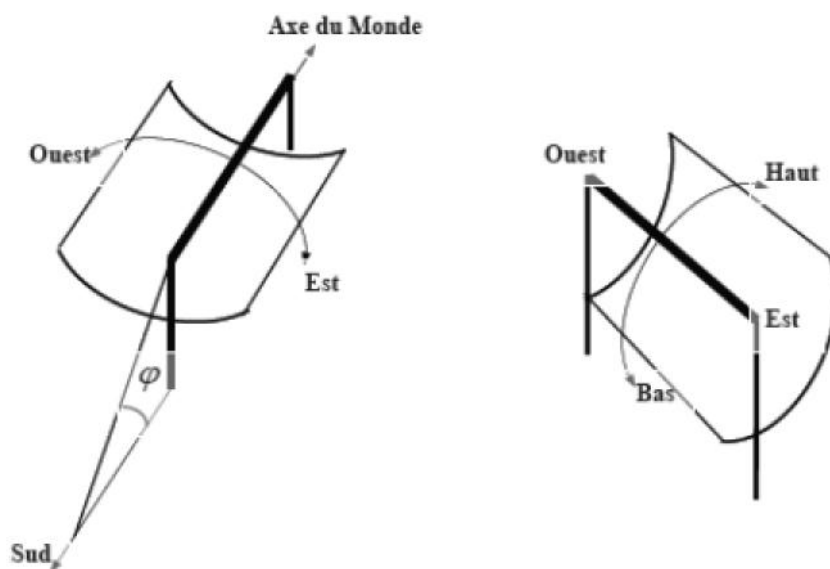


Figure.III.11 : Montage d'un capteur cylindro-parabolique,-(à gauche)-suivant le Monde, -(à droite)- suivant la direction Est-Ouest [55]

III.4 ETUDE THEORIQUE DU CONCENTRATEUR CYLINDRO PARABOLIQUE

III.4.1 Performances optiques d'un concentrateur cylindro parabolique

III.4.1.1 Taux de concentration

La définition la plus commune du taux de concentration est basée sur la notion de Surface. Elle est donnée comme étant le rapport de la surface de l'ouverture à la surface Du récepteur, [57, 56].

$$C = A_a/A_r \quad (\text{III. 5})$$

A_a : Est la surface d'ouverture du concentrateur cylindro-parabolique. (m^2)

A_r : la surface de l'absorbeur. (Tube) (m^2)

C : Le taux de concentration.

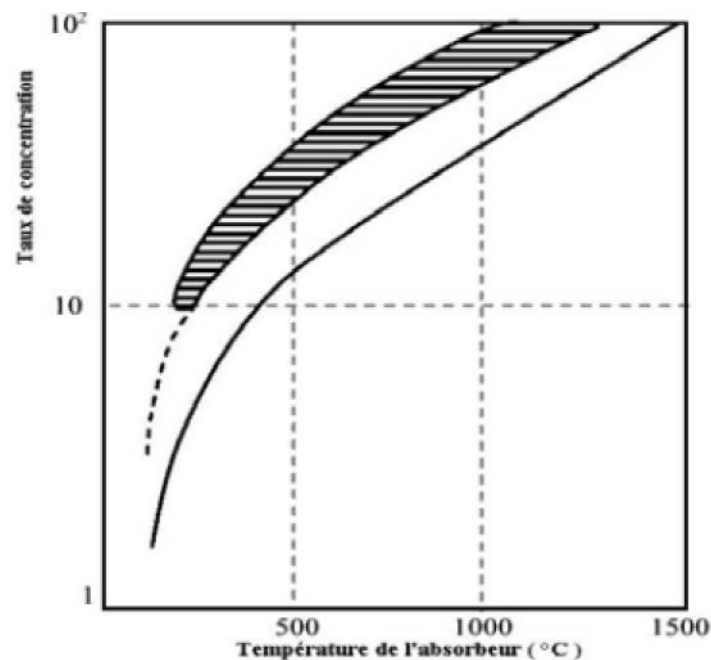


Figure.III.12 : Relation entre le taux de concentration et la température du l'absorbeur. [56]

- Les faibles concentrations ($1 < C < 10 \Rightarrow T_c \approx 150 \text{ }^\circ\text{C}$);
- Les moyennes concentrations ($10 < C < 100 \Rightarrow T_c \approx 500 \text{ }^\circ\text{C}$);
- Les fortes concentrations ($C \geq 100 \Rightarrow T_c \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$).

III.4.1.2 Le performance optique de concentrateur de collecteur

Le rayonnement absorbé par unité de surface d'ouverture, peut être écrit comme suit: [57]

$$S = I_b \rho (\gamma \tau \alpha)_n K_{\gamma \tau \alpha} \quad (\text{III. 6})$$

Avec S : la radiation absorbée par unité de surface d'ouverture, (W/m^2).

I_b : Le rayonnement incident effectif sur le plan d'ouverture. (W/m^2)

ρ : La réflexion spéculaire de miroir de concentrateur.

α : Facteur d'absorbance de l'absorbeur.

γ : Le facteur d'intercepte.

τ : Facteur de transmission.

$K_{\gamma\tau\alpha}$: L'angle d'incidence.

III.4.2 Performances thermiques d'un concentrateur cylindro parabolique

On pourra calculer la puissance gagnée au collecteur (Qu), en connaissant les valeurs des grandeurs (F_R) et (U_L), [58].

III.4.2.1 Coefficient des pertes thermiques U_L (tube couvert)

Dans le cas où l'absorbeur est couvert d'un tube de verre de surface (A_c), le coefficient d'irradiation entre le couvert et l'absorbeur est différent du coefficient entre l'absorbeur et le couvert, qui est généralement négligeable [56]. Le coefficient des pertes thermiques s'écrit comme suit:

$$U_L = h_w + h_r + U_{cond} = \left[\frac{A_r}{(h_w + h_{r,c-a}) * A_c} + \frac{1}{h_{r,r-c}} \right]^{-1} \quad (III. 7)$$

Avec

U_L : Le coefficient des pertes thermiques ($W/m^2\text{°C}$);

h_w : Les pertes par convection ($W/m^2\text{°C}$);

h_r : Les pertes par rayonnement ($W/m^2\text{°C}$);

U_{cond} : Les pertes par conduction ($W/m^2\text{°C}$).

$h_{r,c-a}$: Convection de rayonnement (entre la température de couvert de tube et la température Ambiante) ($W/m^2\text{°C}$);

$h_{r,r-c}$: Convection de rayonnement (entre l'absorbeur et le couvert de tube en verre) ($W/m^2\text{°C}$);

A_r : La surface de tube de l'absorbeur. (Récepteur). (m^2)

A_c : La surface de couvert d'un tube de verre. (m^2)

Les pertes par rayonnement :

$$h_{r,c-a} = 4 * \sigma * \varepsilon * \bar{T}^3 = 4 * \sigma * \varepsilon * \left(\frac{T'_c + T'_a}{2} \right)^3 \quad (III. 8)$$

$$h_{r,r-c} = \frac{\sigma * (T_r^2 + T_c^2) * (T_r + T_c)}{\frac{1-\varepsilon_r}{\varepsilon_r} + \frac{1}{F_{rc}} + \frac{(1-\varepsilon_c) * A_r}{\varepsilon_c * A_c}} \quad (\text{III. 9})$$

Ou

σ : La constante de Stefan-Boltzmann. ($\text{W/m}^2\text{K}^4$).

ε : L'émittance de la surface d'absorbant.

\bar{T} : La température moyenne entre la température de couvert et la température ambiante ($^{\circ}\text{C}$) ;

T_r : La température à l'absorbeur. (Récepteur ($^{\circ}\text{C}$)) ;

T'_c : La température au niveau du couvert. (Tube en verre) ($^{\circ}\text{C}$) ;

ε_r : Emissivité de la surface de l'absorbeur.

ε_c : Emissivité de verre du couvert.

F_{rc} : Le facteur de forme entre le récepteur et le couvert qui est égale à 1.

A_r : La surface de tube de l'absorbeur. (Récepteur). (m^2)

A_c : La surface de couvert d'un tube de verre. (m^2)

Les pertes par convections :

$$h_w = \frac{Nu * k}{D} \quad (\text{III. 10})$$

Avec

Nu : Le nombre de Nusselt.

k : La conductivité thermique de l'air ($\text{W/m}^{\circ}\text{C}$).

D : le diamètre extérieure de tube couvert en verre. (m)

Le nombre de Reynolds: $Re = \frac{\rho v D}{\mu}$ (III. 11)

Avec

ρ : La masse volumique de l'air (kg/m^3).

v : La vitesse de vent. (m/s).

μ : la viscosité dynamique de l'air. (kg/ms)

D : le diamètre extérieure de tube couvert en verre. (m)

Le nombre de Nusselt : $Nu = 0.3 * (Re)^{0.6}$ Pour $1000 < Re < 50000$ (III. 12)

Le facteur de rayonnement :

$$F_R = F' * F'' \quad (\text{III. 13})$$

$$F' = \frac{1/U_L}{\frac{1}{U_L} + \frac{D_e}{h_{fi} D_i} + \left(\frac{D_e}{2k} * \ln \left(\frac{D_e}{D_i} \right) \right)} \quad (\text{III. 14})$$

$$F'' = \frac{\dot{m} C_p}{A_r U_L F'} * \left[1 - e^{-\left(\frac{A_r U_L F'}{\dot{m} C_p}\right)} \right] \quad (\text{III. 15})$$

Avec

F' : Le facteur d'efficacité de collecteur.

F'' : Le facteur de flux de collecteur.

\dot{m} : Débit massique. (kg/s)

F_R : Facteur de rayonnement.

C_p : La capacité calorifique. (J/kg°C)

U_L : Les pertes thermiques. (W/m²°C)

h_{f_i} : Coefficient de transfert de chaleur à l'intérieur de l'absorbeur (W/m²°C) ;

k : Conductivité thermique de tube (W/m°C) ;

D_e ; D_i : Diamètre extérieur et intérieur de l'absorbeur. (Tube) (m).

III.4.2.2 La Puissance utile Q_u [59]

La puissance utile, représentée par la puissance récupérée par le collecteur au niveau du foyer, peut être déterminée par l'expression suivante.

$$Q_u = F_R A_a \left[S - U_L * \frac{A_r}{A_a} (T_e - T_{am}) \right] \quad (\text{III. 16})$$

Avec Q_u : La puissance utile, (W/m²)

S : Le rayonnement absorbe par unité de surface de l'ouverture, (W/m²)

T_e : Température d'entrée du fluide, (°C)

T_{am} : Température ambiante, (°C)

III.4.2.3 Température de sortie du fluide caloporteur T_s

Pour calculer la température de sortie, l'équation suivante a été utilisée, [59].

$$T_s = T_e + \frac{Q_u}{\dot{m} * C_p} \quad (\text{III. 17})$$

Ou T_s : Température de sortie du fluide, (°C) ;

\dot{m} : Le débit massique de fluide (Kg/s) ;

C_p : La capacité thermique de fluide (J/Kg°C).

III.4.2.4 Rendement du concentrateur solaire η

Pour la détermination du rendement du concentrateur, l'expression suivante a été utilisée, [58].

$$\eta = \frac{Q_u}{S * A_a * \gamma} \quad (\text{III. 18})$$

Avec η : le rendement du concentrateur solaire

Q_u : La puissance utile, (W/m^2);

A_a : La surface de l'ouverture de collecteur. (m^2);

γ : Le facteur d'intercepte. ($\gamma = 0.9$)

III.5 CALCUL NUMERIQUE :

Toutes les données du concentrateur cylindro-parabolique sont tirées de la même source. (Agence nationale italienne pour les nouvelles technologies, l'énergie et l'environnement, ENEA) Les données climatiques de la région de Laghouat pour un concentrateur cylindro-parabolique sont :

Le diamètre intérieur et extérieur de tube (absorbeur) ($D_i = 0,064 \text{ m}$ $D_e = 0,07 \text{ m}$);

Le diamètre extérieur de l'enveloppe de verre $D_e = 0,115 \text{ m}$.

La radiation absorbée par unité de surface de l'ouverture est : $S = 900 \text{ W/m}^2$

La vitesse de vent : $v = 5 \text{ m/s}$;

A la température ambiante $T_a = 40 \text{ }^\circ\text{C} = 313,15 \text{ K}$, la masse volumique de l'air :

$\rho = 1,127 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ Et la viscosité dynamique de l'air : $\mu = 1,9 * 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{ms}}$; la conductivité thermique de l'air $k = 0,0272 \text{ w/m K}$.

Les données des ρ , μ , k sont à la pression atmosphérique et à la température ambiante.

La température à la surface extérieure de l'absorbeur $T_r = 838,15 \text{ K}$.

La température au niveau de l'enveloppe de verre $T_c = 343,15 \text{ K}$.

A la température de $838,15 \text{ K}$. l'émissivité de l'absorbeur $\varepsilon_r = 0,24$. et l'émissivité de couvert de verre $\varepsilon = \varepsilon_c = 0,88$.

La constante de Stefan-Boltzmann $\sigma = 5,67 * 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$.

➤ La surface de l'absorbeur (récepteur) A_r :

$$A_r = \pi * D_r * L = \pi * 0,07 * 12 \quad A_r = 2,63 \text{ m}^2$$

➤ La surface de collecteur A_a : (H : c'est la largeur de collecteur qui est égal à 6.5 m)

$$A_a = (H - D_c) * L = (6.5 - 0.115) * 12$$

$$A_a = 76.62 \text{ m}^2$$

Le coefficient des pertes thermiques U_L : d'après la formule (III.11) on calcule le nombre de Reynolds comme suite:

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} = \frac{1,127 * 5 * 0,115}{1,9 * 10^{-5}} = 34106,58$$

Pour $1000 < Re < 50000$; Le nombre de Nusselt : $Nu = 0,3 * (Re)^{0,6}$

$$Nu = 0,3 * (34106,58)^{0,6} = 157,33$$

- Les pertes par convections : d'après la formule (III.10)

$$h_w = \frac{Nu * k}{D} = \frac{157,33 * 0,0272}{0,115} = 37,14 \text{ W/m}^2\text{°C} \quad h_w = 37,14 \text{ W/m}^2\text{K}$$

- Les pertes par rayonnement entre le couvert en verre et l'ambiance, sont calculées d'après la formule (III.8) :

$$h_{r,c-a} = 4 * \sigma * \varepsilon * \left(\frac{T_c + T_a}{2} \right)^3 = 4 * 5,67 * 10^{-8} * 0,88 * \left(\frac{343,15 + 313,15}{2} \right)^3$$

$$h_{r,c-a} = 7 \text{ W/m}^2\text{K}$$

- Les pertes par rayonnement entre le récepteur et le couvert en verre sont calculées d'après la formule (III.9) :

$$h_{r,r-c} = \frac{\sigma * (T_r^2 + T_c^2) * (T_r + T_c)}{\frac{1 - \varepsilon_r}{\varepsilon_r} + \frac{1}{F_{rc}} + \frac{(1 - \varepsilon_c) * A_r}{\varepsilon_c * A_c}}$$

$$= \frac{5,67 * 10^{-8} * ((838,15)^2 + (343,15)^2) * (838,15 + 343,15)}{\frac{1 - 0,25}{0,25} + \frac{1}{1} + \frac{(1 - 0,88) * 0,07}{0,88 * 0,115}}$$

$$h_{r,r-c} = 13,45 \text{ W/m}^2\text{K}$$

- Le coefficient de perte global : d'après la formule (III.7)

$$U_L = \left[\frac{A_r}{(h_w + h_{r,c-a}) * A_c} + \frac{1}{h_{r,r-c}} \right]^{-1} = \left[\frac{0,07}{(37,14 + 7) * 0,115} + \frac{1}{13,45} \right]^{-1} = 11,4 \text{ W/m}^2\text{K}$$

$$U_L = 11,4 \text{ W/m}^2\text{K}$$

- La température à la surface du couvert en verre :

$$T_c = \frac{h_{r,r-c} * T_r + \frac{A_c}{A_r} * (h_{r,c-a} + h_w) * T_a}{h_{r,r-c} + \frac{A_c}{A_r} * (h_{r,c-a} + h_w)} = \frac{13,45 * 838,15 + \frac{0,115}{0,07} * (7 + 37,14) * 343,15}{13,45 + \frac{0,115}{0,07} * (7 + 37,14)} = 420,5K$$

$$T_c = 147,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

➤ Le calcul de la Puissance utile Q_u :

La capacité de chaleur spécifique à pression constante et la masse volumique du sel fondu à la température de $550 \text{ } ^\circ\text{C}$ et à pression de 5 bar sont données :

$$C_p = 1529 \text{ J/kgK}; \quad \rho = 1739 \text{ kg/m}^3.$$

La conductivité thermique de fluide caloporteur (sel fondu) à la même température ($550 \text{ } ^\circ\text{C}$) est donnée

$$k = 0,55 \frac{\text{W}}{\text{mK}}. \text{ Le débit massique du fluide caloporteur est : } \dot{m} = 6,22 \frac{\text{kg}}{\text{s}},$$

Le nombre de Prandtl $Pr = 8,222$.

Avant de calculer (F_R) on calcule le coefficient de convection de fluide h_{fi} de sel fondu.

$$\text{Le nombre de Reynolds : } Re = \frac{VD}{\nu} = \frac{4\dot{m}}{\pi * D * \mu}$$

$$Re = \frac{4 * 6,22}{\pi * 0,064 * 17 * 10^{-4}} = 72790$$

Pour $2 * 10^4 < Re < 9 * 10^4$ Le nombre de Nusselt: $Nu = 0,86 * (Re)^{1/2} * (Pr)^{1/3}$

$$Nu = 0,86 * (72790)^{1/2} * (8,222)^{1/3} \approx 464,4$$

$$\text{Le coefficient de convection de fluide } h_{fi} = \frac{Nu * k}{D} = \frac{464,4 * 0,55}{0,064} \quad h_{fi} = 3990,9$$

$$F_R = F' * F''$$

$$F' = \frac{1/U_L}{\frac{1}{U_L} + \frac{D_e}{h_{fi} D_i} + \left(\frac{D_e}{2k} * \ln \left(\frac{D_e}{D_i} \right) \right)} = \frac{1/11,4}{\frac{1}{11,4} + \frac{0,07}{3990,9 * 0,064} + \left(\frac{0,07}{2 * 0,55} * \ln \left(\frac{0,07}{0,064} \right) \right)}$$

$$F' = 0,93$$

$$F'' = \frac{\dot{m} * C_p}{A_r * U_L * F'} \left(1 - e^{-\frac{1}{A_r * U_L * F'}} \right) = \frac{6,22 * 1529}{2,63 * 11,4 * 0,93} \left(1 - e^{-\frac{1}{2,63 * 11,4 * 0,93}} \right) \quad F'' = 0,99$$

$$F_R = F' * F'' = 0,93 * 0,99 \quad ; \quad F_R = 0,92$$

La puissance utile Q_u :

$$Q_u = F_R A_a \left[S - U_L * \frac{A_r}{A_a} (T_e - T_{am}) \right] = 0,92 * 76,62 \left[900 - 11,4 * \frac{2,63}{76,62} (823 - 313) \right]$$

$$Q_u = 49375 \text{ W.}$$

$$\text{Pour 50 collecteurs (600 m de longueur) } Q_u = 49375 * 50$$

$$Q_u = 2468,75 \text{ kWatt}$$

D'après le calcul de l'Agence nationale italienne pour les nouvelles technologies, l'énergie et l'environnement. (ENEA)

$$Q_u = 49460 \text{ W.} \quad \text{Pour 600 m de longueur } Q_u = 49460 * 50$$

$$Q_u = 2473 \text{ kWatt.}$$

Tableau. III.2 : Comparatif entre les puissances calculées dans ce travail et par ENEA.

Puissance utile calculée dans notre cas	Puissance utile calculée par ENEA
49375 $\frac{\text{ins ce ce ut}}{\text{W.}}$ (pour longueur de 600 m). 2468.75 kWatt	49460 $\frac{\text{ins ce ce ut}}{\text{W.}}$ (pour longueur de 600 m). 2473 kWatt

➤ Le rendement du concentrateur solaire η :

$$\eta = \frac{Q_u}{S * A_a * \gamma} = \frac{49375}{900 * 76.62 * 0.9}$$

$$\eta = 0.79 = 79 \%$$

Tableau III.3: les paramètres moyenne de l'unité de collection de chaleur tubulaire (HTU), intégrées sur toute la longueur de collection pleine (600 m).(50 collecteur). [60]

le rayonnement solaire incident	900	600	300	150	0	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$
La puissance solaire par unité de longueur.	5184	3456	1728	864	0	W/mm
Le débit massique.	6.22	4.04	1.86	0.74	0.23	kg/ss
Le temps de passage de fluide.	9.42	14.50	31.56	78.90	284.4	Min
La température maximum a la surface de tube.	564	561	558	557	289	°C
L'efficacité totale.	79	77	71	57	-	%
La puissance de fluide (après 600 m).	2473	1606	738	295	(-31.8)	kWatt

III. 6 DESCRIPTION DES CONCENTRATEURS PARABOLIQUES SOLAIRES (ENEA) [60]

Les concentrateurs cylindro-parabolique solaires sont l'une des éléments de base d'une centrale solaire à concentration. Le fonctionnelle des processus thermodynamiques d'une centrale solaire est montré dans (Herrmann et al. 2004). Les principaux éléments de l'installation sont les suivantes:

Le champ solaire, le système de stockage, le générateur de vapeur et les systèmes auxiliaires de démarrage et le commande de l'installation. L'énergie thermique collectée est déterminé par le nombre total d'éléments de collecteur qui sont caractérisés par une section réfléchissante parabolique (le concentrateur), en recueillant et en continu la concentration du rayonnement solaire direct par l'intermédiaire d'un système de commande de poursuite du soleil vers un récepteur situé sur le linéaire l'accent sur les paraboles. Un fluide (Sels fondus) circulant s'écoule à l'intérieur d'un récepteur linéaire à transporter la chaleur absorbée.

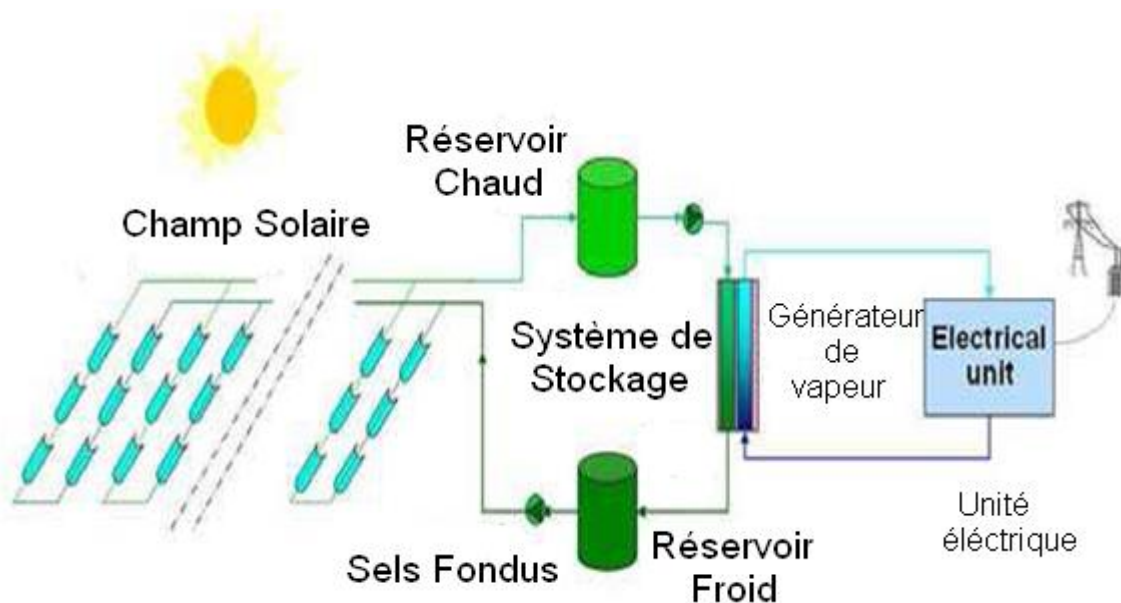


Figure.III.13 Fonctionnelle de flux de processus thermodynamique de la centrale solaire. [60]

III.6.1 Dimensionnement de collecteur solaire [60]

Le dimensionnement de collecteur solaire est de 12 m de longueur, 5.76 m de l'ouverture. Il constitue de 8 panneaux, Fig.III.14

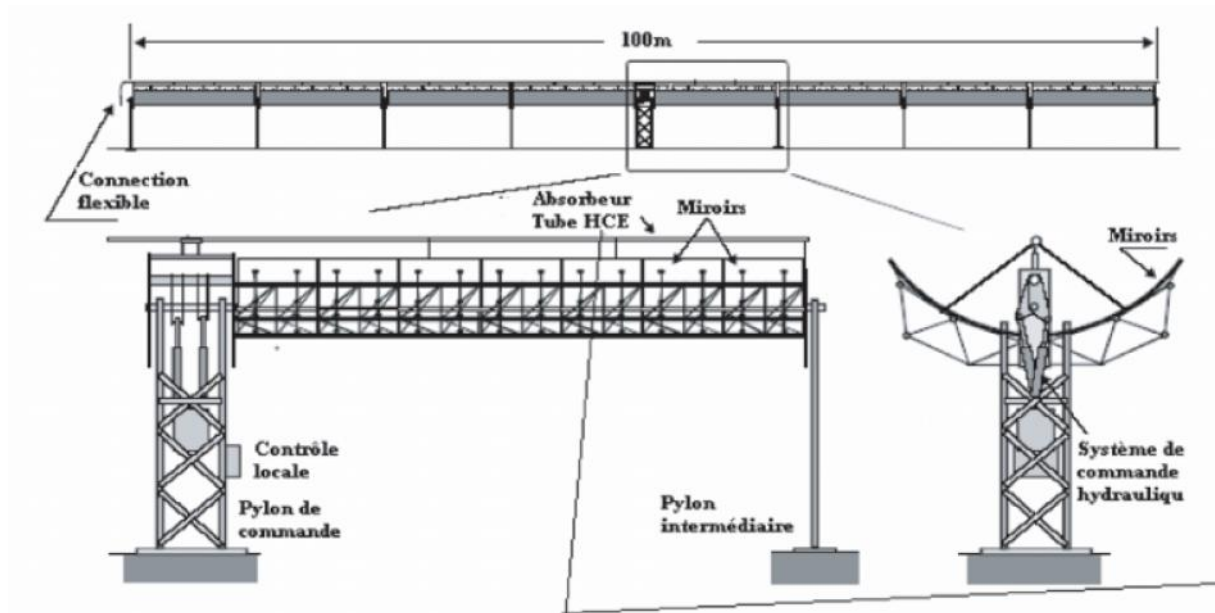


Figure.III.14 Schéma de dimensionnement de concentrateurs cylindro-paraboliques utilisés Dans les dernières centrales ENEA. [60]

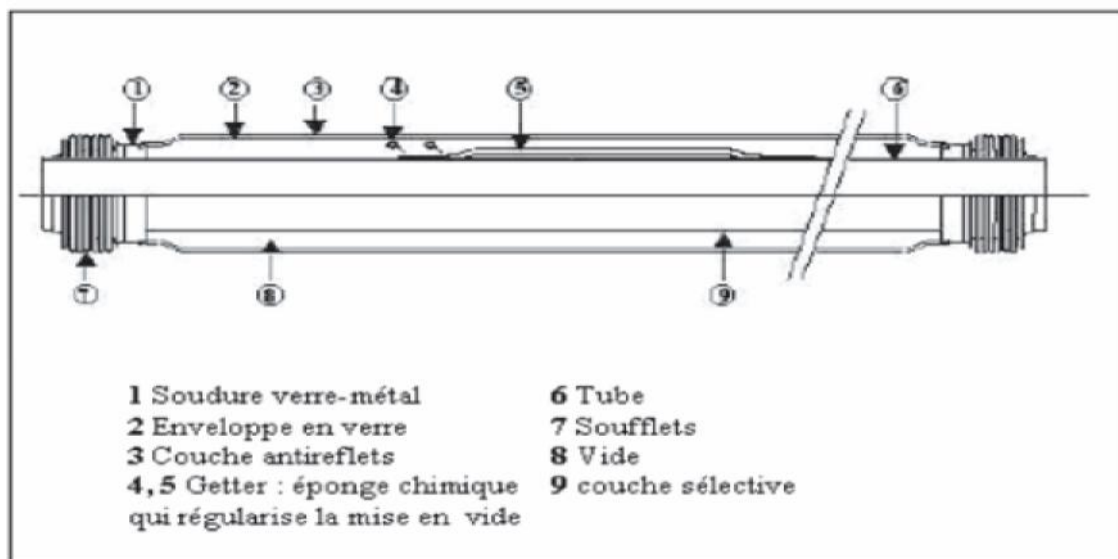


Figure.III.15 Schéma de Tube de collecteur (absorbeur) [60]

Chapitre IV

Le cycle

Thermochimique

Cuivre - Chlore

(Cu – Cl)

IV.1 LES REACTIONS CHIMIQUES

Au cours des réactions chimiques, c'est la molécule qui se transforme. Elle s'additionne ou se rompt, elle perd son individualité. Mais les atomes ne sont pas affectés par la réaction. Ils se retrouvent associés d'une autre façon dans les produits obtenus. La masse totale est en effet la somme des masses des atomes. Les atomes se conservant, la masse se conserve au cours d'une réaction. [60]

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 le système réactif, il est nécessaire d'évaluer les quantités telles que l'énergie interne U , l'enthalpie h et l'entropie S , 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 $T_0 = 298.15 K$ et $P_0 = 1 atm$. [61]

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 et la valeur de l'enthalpie de formation.

Plusieurs considérations entrent en jeu quand l'équilibre d'énergie est établi pour un système de réaction chimique. Par exemple, il est nécessaire de déterminer le travail et le transfert de chaleur ainsi que l'énergie cinétique et potentiel. 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 auront lieu. L'état des produits aussi doit être évalué. [61]

IV.2 DEFINITION DE L'EXERGIE

Tous système dont la température est inférieure ou supérieure à celle de son environnement, 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.

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. Le travail maximum récupérable est ainsi égal à l'opposé de la variation d'exergie au cours de la transformation.

Si l'énergie ne peut que se transformer sans jamais se détruire (Premier principe de la thermodynamique), 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 exergétique 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 à gagné du travail [61].

IV.3 LES RENDEMENTS ENERGETIQUES ET EXERGETIQUE

Les systèmes thermodynamiques conçus pour produire du travail en utilisant des processus de réactions chimiques tel que les cycles thermochimiques et les centrales thermiques, sans doute ont des irréversibilités et des pertes associées à leurs opérations. En conséquence, le travail produit par les systèmes thermodynamiques est égal seulement à une fraction du maximum des inefficacités thermodynamiques dans les systèmes thermiques, ces inefficacités sont reliées à la perte d'exergie et l'exergie détruite. Une analyse exergétique est impérative à fin d'identifier les éléments du système dont l'exergie détruite est la plus élevée ainsi que les processus qui causent ces effets. Cependant, seulement une partie de l'exergie détruite peut être évité car ce taux d'exergie détruite pour tous système est imposé par des contraintes physiques, technologiques et économiques. La différence entre le total et le taux

d'exergie détruite inévitable représente le taux d'exergie détruite évitable qui fournit des mesures réelles pour l'amélioration de l'efficacité thermodynamique du système. [61]

IV.4 LA CENTRALE SOLAIRE DE L'ENEA

La fourniture de chaleur pour le réacteur à oxygène peut être réalisée par une centrale solaire constituée d'un système collecteur parabolique linéaire développé par l'ENEA (Agence nationale italienne pour les nouvelles technologies, l'énergie et l'environnement) [62].

Cela a une capacité de stockage thermique adéquate pour surmonter la variabilité d'entrée solaire. Un mélange de sels fondus est utilisé comme fluide de transfert de chaleur et de support de stockage. Ces sels fondus ont été utilisés avec succès pour les centrales solaires et ils sont actuellement à l'étude au Centre de recherche ENEA [62,63]. Un schéma d'une installation solaire est illustré dans la Fig. IV.1 Il est constitué d'un concentrateur d'énergie solaire parabolique, réservoirs de stockage, pompes de circulation et d'un réacteur échangeur de chaleur. Les miroirs paraboliques linéaires concentrent le rayonnement solaire direct sur un tube de récepteur, absorbant l'énergie de rayonnement et de le convertir en énergie thermique sensible de sels fondus, qui sont collectées et envoyées à un réservoir d'eau chaude pour le stockage de la chaleur. Sur demande, les sels chauds sont fournis pour le processus chimique et refroidie pour abaisser les niveaux de température. Après refroidissement, les sels fondus sont envoyés au réservoir froid et pompés vers les réflecteurs paraboliques à redémarrer la boucle de collecte de chaleur. Le réacteur d'échangeur de chaleur est un type à contre-courant avec des sels fondus sur le côté de l'enveloppe. Les sels fondus du réservoir de stockage à chaud de l'installation solaire à température d'entrée d'environ 550 °C et en refroidissant à environ 500 °C par transfert de chaleur à la réaction de $CuO * CuCl_2$ qui circule dans le tube intérieur.

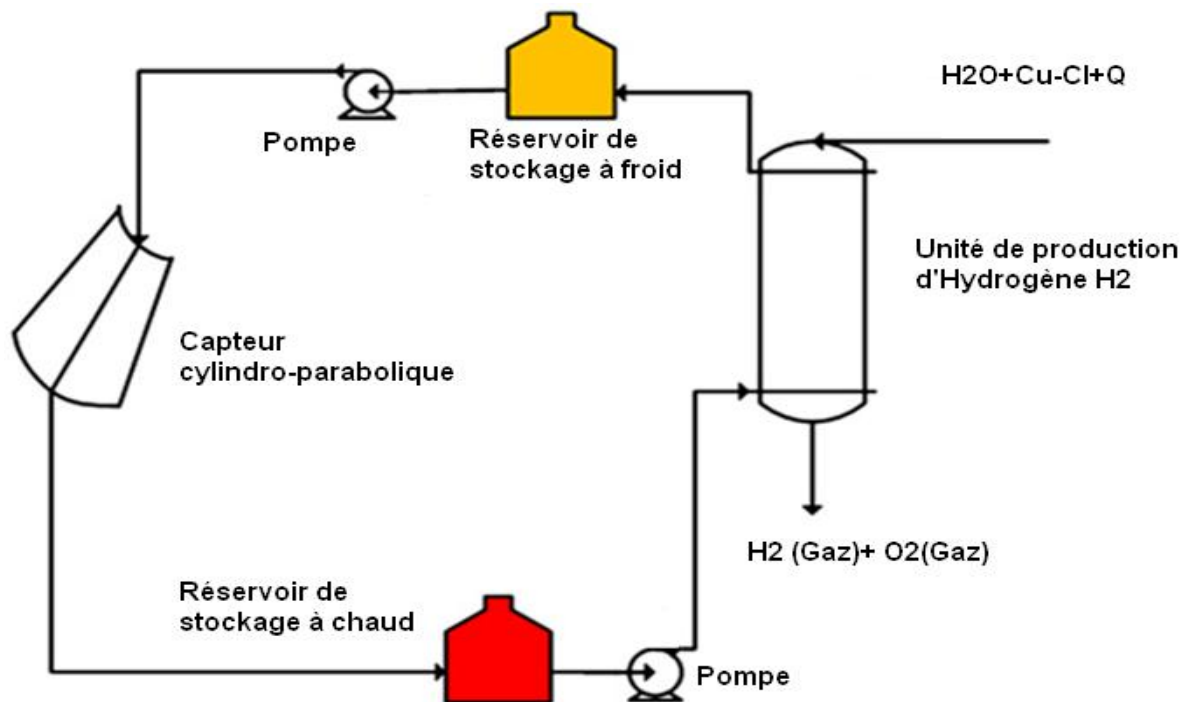


Figure. IV.1. Schéma d'une centrale solaire à deux réservoirs de stockage en sel fondu. [72]

IV.5 DESCRIPTION DU CYCLE THERMOCHIMIQUES (CUIVRE-CHLORE) [71]

La figure suivante (Figure. IV. 2) montre un schéma conceptuel d'un système pilote de production d'hydrogène par le cycle thermochimique cuivre - chlore de (Cu-Cl). Ce cycle repose sur la décomposition de la molécule d'eau à haute température en suivant des étapes intermédiaires à la présence du cuivre et du chlore.

A l'origine (aux Etats Unies et au Canada), ce cycle possède comme source thermique, la chaleur des centrales nucléaires récupérées. Le système de dissociation de la molécule de l'eau qui utilise le cycle thermochimique (cuivre-chlore). Il est se compose de deux pompes et huit d'échangeurs de chaleur.

L'eau liquide à la température ambiante entre à la pompe 1 et passe à travers les deux échangeurs de chaleur ou il devient une vapeur surchauffée jusqu'à la température de 400 °C. La vapeur surchauffée d'eau et le bichlorure de cuivre (CuCl_2) à l'état solide et à la température de 400 °C sont les réactifs de la première étape, les produits de réaction sont l'acide chlorhydrique ($\text{HCl}(\text{g})$) sous forme de gaz et le produit (Cu_2OCl_2) sous forme solide.

Le produit (Cu_2OCl_2) passe par l'échangeur 3 pour augmente la température jusqu'à 500 °C et produire ainsi l'oxygène sous forme de gaz.

A la troisième étape le mono chlore de cuivre liquide passe a l'échangeur 4 pour solidifiée jusqu'à la température de 20 °C. Et réactifs avec l'eau liquide pour produire le cuivre solide.

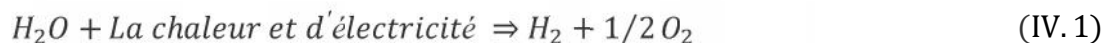
Dans l'étape de production de cuivre (Cu), qui est une étape électrochimique de ce cycle, le mono chlore de cuivre solide CuCl(s) et H_2O solution réagit ensemble dans une cellule électrochimique aux températures (25-80 °C) pour produire le Cu(s) et des particules de bichlorure de cuivre aqueuse $\text{CuCl}_2(\text{aq})$ comme une entrée pour l'étape 4. Dans cette étude, le potentiel électrochimique est estimé à 0.5 V selon les travaux de Lewis et al.

Pour l'étape de séchage : l'objectif principal de quatrième étape (4) consiste à éliminer l'eau à une température adéquate de $\text{CuCl}_2(\text{aq})$, et la récupération du $\text{CuCl}_2(\text{s})$, qui est nécessaire pour l'étape de combinaison.

Dans l'étape de production d'hydrogène, l'acide chlorhydrique (HCl(g)) et le cuivre (Cu(s)) Réagissent ensemble à 450 °C pour produire l'hydrogène sous forme de gaz $\text{H}_2(\text{g})$ et le mono chlore de cuivre liquide CuCl(l) . L'étape de production d'hydrogène est exothermique et réversibles.

Le cycle thermochimique à base de Cu-Cl est l'une des techniques les plus prometteuses de production d'hydrogène à haute efficacité énergétique sans dégager des émissions à effet de serre. Le tableau IV. 1 suivant décrit le déroulement des cinq étapes du cycle thermochimique Cu- Cl.

Le cycle thermochimique cuivre - chlore (*Cu – Cl*) est un procédé hybride utilisant la chaleur et de l'électricité essentiellement pour dissocier l'eau et produire de l'hydrogène à une température maximale de 550 °C La réaction globale de décomposition de l'eau est donné ci-dessous:



Dans la littérature actuelle, il existe deux cycles différents étudiés, le cycle en cinq étapes à été étudiés par plusieurs chercheurs [64-68]. Fig. IV. 2 et un cycle en quatre étapes [69,70]. Nous allons maintenant développer un cycle en quatre étapes pour le cycle thermochimique cuivre - chlore ($Cu - Cl$) en technique combinant les étapes 1 et 2 d'un cycle en cinq étapes comme indiqué dans le tableau IV 1 et d'illustrer sa disposition conceptuelle sur la Fig. IV. 3.

Ce cycle se compose de trois réactions thermochimiques et une réaction électrochimique, impliquant des réactions chimiques différentes. Ces étapes sont les suivantes:

- (1 +2) l'étape combinée,
- (3) étape de la production du cuivre,
- (4) L'étape de séchage, et
- (5) l'étape de production d'hydrogène.

Tableau IV. 1 : les étapes du cycle de ($CuCl$) avec les réactions chimiques. [71]

	Le Nom de Nombre des étapes des réactions	température (°C)
Cu-Cl 1	$\frac{2CuCl(s)}{2} + \frac{2CuCl_2(s)}{2} \Rightarrow 2CuCl(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$	400 °C
2	$CuO * CuCl_2(s) \Rightarrow 2CuCl(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$	500 °C
a	$2CuCl_2(s) + H_2O(g) \Rightarrow 2CuCl(l) + 2HCl(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$	500 °C
3	$4CuCl(s) + H_2O(l) \rightarrow 2CuCl_2(aq) + H_2O(l) + 2Cu(s)$	20 – 80 °C
4	$CuCl_2(aq) \rightarrow CuCl_2(s)$	> 100 °C
5	$2HCl(g) + 2Cu(s) \rightarrow 2CuCl(s) + H_2(g)$	430 – 475 °C

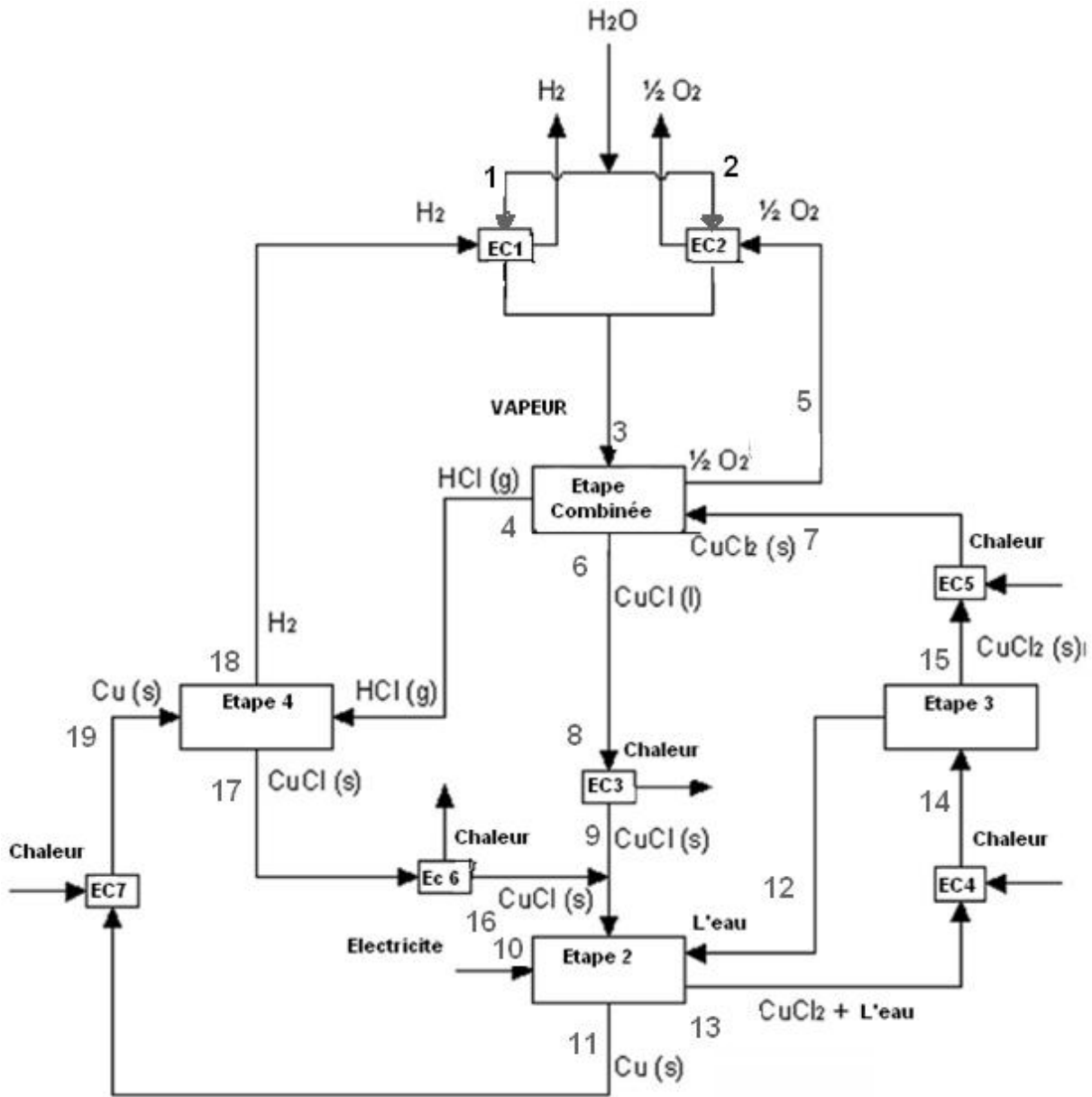


Figure. IV. 3 : Disposition conceptuelle d'un cycle de $Cu - Cl$ en quatre étapes. [71]

Comme on peut le voir sur la Fig. IV. 3, l'étape combinée « a » est formée des deux réactions chimiques qui sont la réaction 1 et 2, l'avantage de cette étape est d'éliminée le produit Cu_2OCl_2 en augmentant la température jusqu'à $500\text{ }^\circ\text{C}$ car le composé Cu_2OCl_2 est un produit dans les propriétés physico-chimiques sont indisponibles dans la documentation.

Dans la réaction (1) l'eau sous forme de gaz ($H_2O(g)$) et le bichlorure de cuivre solide ($CuCl_2(s)$) c'est l'entré du cycle, à la sortie de la réaction les produits réactifs sont l'acide chlorhydrique sous forme de gaz ($HCl(g)$) et le produit $CuO.CuCl_2(s)$ sous forme solide, à une température de réaction d'environ $400\text{ }^\circ\text{C}$, la réaction est adiabatique et se produit à un état d'équilibre (stationnaire).

A la deuxième étape de production d'oxygène le produit $CuO \cdot CuCl_2(s)$ à l'entrée de la réaction, le mono chlore de cuivre liquide ($CuCl(l)$) et l'oxygène sous forme de gaz ($\frac{1}{2}O_2(g)$) sont les produits de réaction. La gamme de température pour cette réaction peut atteindre 450 à 530 °C, ce qui est la condition de haute température du cycle de ($Cu - Cl$). Ici, $CuO \cdot CuCl_2(s)$ est considérée comme un produit intermédiaire, et ces deux étapes sont réduites à une seule étape.

La réaction chimique de cette étape combinée (étape a) devient :

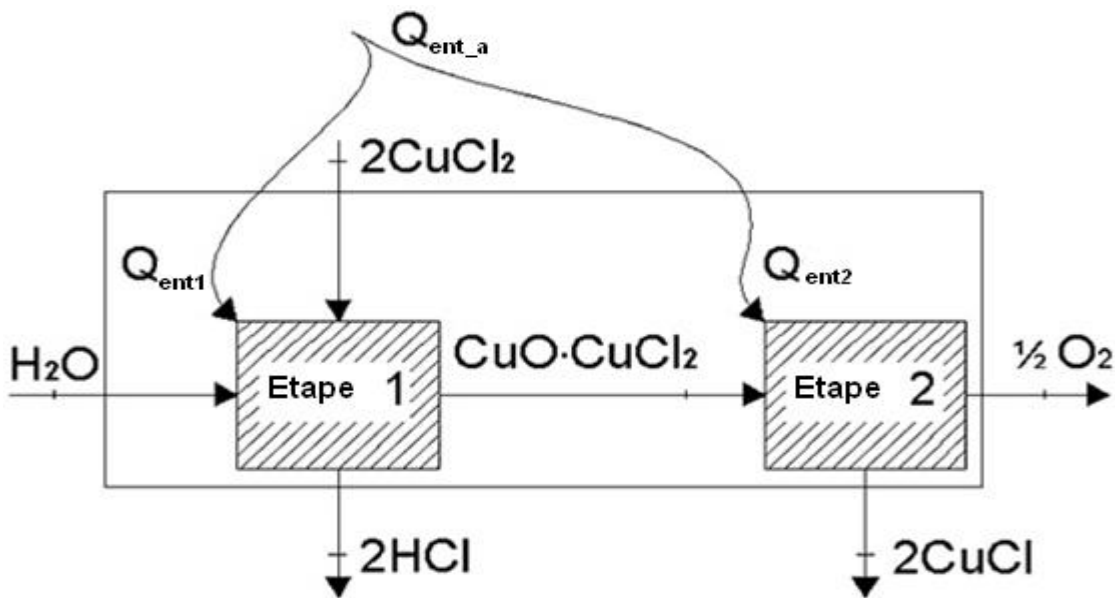
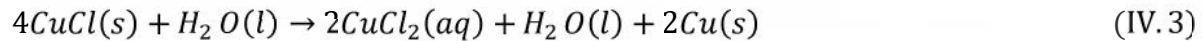


Figure. IV. 4 : L'étape de combinaison considérée pour l'analyse. [71]

Dans cette étape combinée, une réaction chimique endothermique se produit, dans laquelle l'acide chlorhydrique (HCl) sous forme de gaz, l'oxygène (O_2) et le mono chlore de cuivre liquide ($CuCl(l)$) sont les produits. Le produit $CuCl(l)$ est solidifié par refroidissement à 20 °C, après quoi il entre dans la troisième étape avec le $CuCl(s)$ à partir de la cinquième étape [66].

Dans l'étape de production du cuivre (Cu), qui est une étape électrochimique de ce cycle, $CuCl(s)$ et H_2O solution réagissent ensemble dans une cellule électrochimique aux les

températures 25 – 80 °C pour produire le $Cu (s)$ et des particules de $CuCl_2$ aqueuse comme une entrée pour l'étape Etape 4 et 5, respectivement. Dans cette étude, le potentiel électrochimique est supposé que 0,5 V selon Lewis et al. . [72] La réaction chimique de cette étape est donné par:



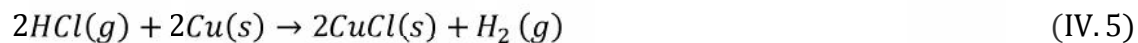
Ici, l'eau se comporte comme un catalyseur et ne réagit pas avec le chlorure de cuivre($CuCl_2$) et le cuivre (Cu). Après cette étape, un mélange de sorties $CuCl_2$ et $H_2 O$ de la cellule électrochimique, qui est préchauffé à plus de 100 °C, avant d'entrer dans l'unité de séchage pour produire le solide chlorure de cuivre $CuCl_2(s)$.

L'objectif principal de quatrième étape (4) consiste à éliminer l'eau à une température adéquate de $CuCl_2 (aq)$, et la récupération du $CuCl_2(s)$, qui est nécessaire pour l'étape de combinaison. Rosen et al. [73] mentionné une nouvelle méthode pour réduire les coûts et améliorer l'efficacité du processus de séchage pour la production de particules $CuCl_2$.

Cette méthode est mise en évidence pour mettre sous pression le courant de liquide suffisante pour atomiser gouttelettes à travers une buse de réduction de pression dans le système de pulvérisation améliore la performance de l'appareil [73]. La réaction chimique de cette étape est donnée par :



Dans l'étape de production d'hydrogène, HCl et Cu réagissent ensemble à 450 °C pour produire H_2 et $CuCl (s)$. L'étape de production d'hydrogène est exothermique et réversibles est donnée par :



La température requise pour l'étape ci-dessus est donné plus de 425 °C pour initier la réaction de formation de $CuCl (s)$ et passiver la surface de cuivre.

IV.6 ANALYSE ENERGETIQUE ET EXERGETIQUE

Dans cette section, nous commençons par analyser l'ensemble du système, et puis nous examinerons sous-systèmes en détail dans les paragraphes suivants. Au cours de ces analyses, nous supposons que:

- la température et la pression de l'environnement (T_0) et (P_0) sont $25\text{ }^\circ\text{C}$ et 1 atm , respectivement.
- Dans toutes les réactions chimiques, réactifs et produits sont à la température de réaction et à la pression atmosphérique.
- Tous les processus se produisent à l'état stationnaire.
- Toutes les réactions chimiques sont adiabatiques.
- Toutes les réactions chimiques se procèdent à l'achèvement.
- Cette analyse considère la production d'une kmole d'hydrogène produit par cycle, alors toutes les quantités fournies produisent une kmole d'hydrogène.

Puisque la masse est conservée dans des réactions chimiques, la masse des produits et réactifs sont l'égal et l'équilibre de masse peut être exprimé comme suit:

$$\dot{m}_{ent} = \dot{m}_{sort} \quad \text{ou} \quad \dot{m}_{reactions} = \dot{m}_{productions} \quad (\text{IV. 6})$$

Le transfert de chaleur pour un processus chimique impliquant aucune interaction de travail W est déterminé à partir du bilan énergétique dans les systèmes.

$$Ex_{ent} - Ex_{sort} = \Delta Ex_{systeme} \quad (\text{IV. 7})$$

Appliqués au système avec $W = 0$. Pour un processus de réaction à l'état stationnaire, le bilan énergétique se réduit à :

$$Q = H_P - H_R = \sum n_p (\bar{h}_f^o + \bar{h} - \bar{h}^o)_p - \sum n_R (\bar{h}_f^o + \bar{h} - \bar{h}^o)_R \quad (\text{IV. 8})$$

Aussi, l'équilibre d'exergie d'un processus impliquant des réactions chimiques peut être écrit comme :

$$\sum Ex_{ent} - \sum Ex_{sort} - Ex_{destruction} = \Delta Ex_{systeme} \quad (\text{IV. 9})$$

Pour un système de l'état stationnaire, $\Delta Ex_{systeme}$ est nulle. L'exergie associée à un processus à l'état spécifié est la somme de deux contributions: thermomécaniques et chimiques [74].

Ainsi, l'exergie spécifique du processus est:

$$\underline{\bar{x}} = (\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) + \frac{V^2}{2} + gz + \bar{x}^{ch} \quad (\text{IV. 10})$$

Le terme souligné est la contribution thermomécanique et l'exergie chimique (\bar{x}^{ch}) est la contribution des produits chimiques. Combinant les équations. (IV. 9) et (IV. 10) Donne :

$$\begin{aligned} \dot{x}_{destruction} = & \sum \left[\frac{(\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) + \frac{V^2}{2} + gz + \dot{x}_{ent}^h}{T_R} \right]_{ent} \quad (IV. 11) \\ & + \sum \left[\frac{(\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) + \frac{V^2}{2} + gz + \dot{x}_{sort}^{ch}}{T_R} \right]_{sort} + \left(1 - \frac{T_0}{T_R}\right) * Q \end{aligned}$$

Où Q est la chaleur qui interagit avec le système (négative pour les réactions exothermiques). Pour les réactions chimiques dans le cycle de $Cu - Cl$, il est raisonnable de supposer que l'exergie de cinétique spécifique $\left(\frac{V^2}{2}\right)$ et l'exergie de potentielle spécifiques (gz) de substances sont égaux à zéro. Puis,

$$\begin{aligned} \dot{x}_{destruction} = & \sum \left[(\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) + \dot{x}_{ent}^{ch} \right] - \\ & \sum \left[(\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) + \dot{x}_{sort}^{ch} \right] + \left(1 - \frac{T_0}{T_{reaction}}\right) * Q \quad (IV. 12) \end{aligned}$$

Après avoir écrit les bilans de masse, d'énergie et d'exergie pour la réaction chimique dans chaque valeurs d'étape, l'enthalpie et l'entropie de chaque composé est évalué avec L'équations de Shomate [75] comme suit:

$$\bar{h} - \bar{h}_0 = A * T + B * T^2/2 + C * T^3/3 + D * T^4/4 - E * 1/T + F - H \quad (IV. 13)$$

Et

$$\bar{s} = A \ln(T) + B * T + C * T^2/2 + D * T^3/3 - E * 1/2T^2 + G \quad (IV. 14)$$

Où T est 1 / 1000 de la température spécifiée (en K) de composé et A, B, C, D, E, F, G et H sont des constantes, donnés dans le Tableau IV. 2 pour chaque composé.

Tableau IV.2 : L'enthalpie spécifique de formation (\bar{h}_f^0), l'entropie spécifique à l'état de référence (\bar{s}_0) et les constantes de Shomate pour les composés chimiques. [76]

Compound	\bar{h}_f^0 (kJ/kmol)	\bar{s}_0 (kJ/kmol*K)	A	B	C	D	E	F	G	H
H ₂ O(g)	-241,830	188.84	30.09200	6.832514	6.793435	-2.534480	0.082139	-250.8810	223.3967	-241.8264
CuCl ₂ (s)	-205,850	108.06	70.21882	23.36132	-14.86876	4.053899	-0.366203	-228.9405	184.6378	-205.8532
HCl(g)	-92,310	186.90	32.12392	-13.4580	19.86852	-6.853936	-0.049672	-101.6206	228.6866	-92.31201
CuO(s)	-156,060	42.59	48.56494	7.498607	-0.055980	0.013851	-0.760082	-173.4272	94.85128	-156.0632
O ₂ (g)	0	205.07	29.65900	6.137261	-1.186521	0.095780	-0.219663	-9.861391	237.9480	0
CuCl(l)	-131,180	93.75	66.94400	-3.69e-10	2.16e-10	-3.900e-11	-9.813e-12	-151.1374	174.7653	-131.1780
CuCl(s)	-138,070	87.04	75.27100	-26.8321	25.69156	-7.357982	-1.847747	-165.7299	174.6644	-138.0720
H ₂ O(l)	-285,830	69.95	-203.606	1523.290	-3196.413	2474.455	3.855326	-256.5478	-488.716	-285.8304
Cu(s)	0	33.17	17.72891	28.09870	-31.25289	13.97243	0.068611	-6.056591	47.89592	0
H ₂ (g)	0	130.68	33.0661	-11.3634	11.432816	-2.772874	-0.158558	-9.980797	172.7079	0

Avec l'enthalpie spécifique et dans valeurs d'entropies, nous pouvons calculer la valeur d'exergie chimique spécifique $\bar{e}x^{ch}$ de chaque composé. Évaluer les contributions thermomécaniques peut être considéré comme apportant, le système sans changement dans la composition de l'état spécifié à T_0 et P_0 , la condition où le système est en équilibre thermique et mécanique avec la référence et l'environnement. Selon la nature du système, cela peut être une condition réelle ou hypothétique.

L'exergie chimique basée sur un environnement de référence exergétique typiques présentant Les valeurs standard de la température T_0 de l'environnement et la pression P_0 tels que 298,15 K et 1 atm est appelé exergie chimique standard. Pour déterminer l'exergie chimique standard de toute substance qui n'est pas présent dans l'environnement, nous considérons que la réaction de la substance avec d'autres substances pour lesquelles l'exergies chimiques standard sont connues et d'écrire :

$$\bar{e}x^{ch} = -\Delta G + \sum_P n \bar{e}x^{ch} - \sum_R n \bar{e}x^{ch} \tag{IV. 15}$$

Où ΔG , est le changement de la fonction de Gibbs pour la réaction, concernant chaque substance séparée à la température T_0 et la pression P_0 . Les deux autres termes sur le côté droit de l'équation (IV. 15) Sont évalués en utilisant les exergies connue chimique standard, avec n valeurs, qui expriment les taupes de ces réactifs et des produits par mole de la substance dont l'exergie chimiques est évaluée.

Par exemple, l'exergie chimique de chlorure de cuivre ($CuCl_2$) est obtenu à partir de son éléments constitutifs, pour lequel les exergies chimiques standard sont connues. La formation de réaction pour le chlorure de cuivre est :



l'application de l'équation. (IV. 15) De cette réaction on obtient :

$$\bar{g}_{CuCl_2}^{ch} = \left[\bar{g}_{CuCl_2} - \bar{g}_{Cu} - \bar{g}_{Cl} \right] + \bar{g}_{Cu}^{ch} + \bar{g}_{Cl_2}^{ch} \quad (IV. 17)$$

Le changement dans la fonction spécifique de Gibbs pour cette réaction est :

$$\begin{aligned} \bar{g}_P - \bar{g}_R &= (\bar{h} - T\bar{s})_{CuCl_2} - (\bar{h} - T\bar{s})_{Cu} - (\bar{h} - T\bar{s})_{Cl_2} \\ &= (\bar{h}_{CuCl_2} - \bar{h}_{Cu} - \bar{h}_{Cl_2}) - T(\bar{s}_{CuCl_2} - \bar{s}_{Cu} - \bar{s}_{Cl_2}) \end{aligned} \quad (IV. 18)$$

Où \bar{g}_P et \bar{g}_R désignent, respectivement, la fonction de Gibbs des réactifs et des produits, par *par kmol* de chlorure de cuivre. Dans le cas présent, toutes les substances sont à la même température et de pression, 25 °C et 1 atm, qui correspondent à la valeur standard d'état de référence. A l'état de références standard, les enthalpies et les fonctions de Gibbs pour cuivre (Cu) et de chlore (Cl_2) sont nulles parce qu'ils sont des éléments stables à cet état.

Ainsi, dans l'équation. (IV. 18),

$$\bar{g}_R = \bar{h}_{Cu} = \bar{h}_{Cl_2} = 0 \text{ et } \bar{g}_P = (\bar{g}_f^0)_{CuCl_2} \quad \text{Et}$$

$$\bar{g}_P = (\bar{g}_f^0)_{CuCl_2} = (\bar{h}_f^0)_{CuCl_2} - T_0(\bar{s}_{CuCl_2}^0 - \bar{s}_{Cu}^0 - \bar{s}_{Cl_2}^0) \quad (IV. 19)$$

Où l'indice ° désigne les propriétés à T_0 et P_0 . Combinant les équations. (IV. 17) et (IV. 19)

on obtient :

$$\bar{g}_{CuCl_2}^{ch} = (\bar{h}_f^0)_{CuCl_2} - T_0(\bar{s}_{CuCl_2}^0 - \bar{s}_{Cu}^0 - \bar{s}_{Cl_2}^0) + \bar{g}_{Cu}^{ch} + \bar{g}_{Cl_2}^{ch} \quad (IV. 20)$$

Avec cette procédure, nous obtenons l'exergie chimique standard d'autres composés qui participent dans le cycle de Cu-Cl. Les réactions de formation de ces composés sont données dans le tableau IV. 3, et la fonction de l'enthalpie spécifique, l'entropie et la fonction de Gibbs de formation des éléments qui composent ces composés sont donnés dans le tableau IV. 4, ainsi que leurs exergies chimiques standards. L'exergies chimiques standard de tous les composés impliqués dans le cycle de Cu-Cl, on obtient ces données dans le tableau IV.5.

Tableau IV. 3 : Les réactions de formation pour plusieurs composés dans le cycle de *Cu – Cl*.

Le composé	Réaction de formation
H_2O	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
$CuCl_2$	$Cu + Cl_2 \rightarrow CuCl_2$
HCl	$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$
CuO	$Cu + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CuO$
$CuCl$	$Cu + \frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow CuCl$

Tableau IV. 4 : L'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre de Gibbs de formation, et l'exergie Chimique standard des éléments.

Eléments	\bar{h}_f^0 (kJ/kmol)	\bar{s}^0 (kJ/kmolK)	\bar{g}_f^0 (kJ/kmol)	\bar{e}_x^{ch} (kJ/kmol)
H_2	0	130,57	0	236090
O_2	0	205,03	0	3970
Cu	0	33,17	0	132600
Cl_2	0	223,08	0	123600

Tableau IV.5 : L'énergie libre de Gibbs de formation et de l'exergie chimique standard pour Les composés impliqués dans le cycle de *Cu – Cl*.

composé	L'énergie Spécifique de formation, \bar{g}_f^0 (kJ/kmol)	L'exergie standard chimique de Spécifique \bar{e}_x^{ch} (kJ/kmol)
$H_2O(g)$	-228638	9430
$CuCl_2(s)$	-161667	94533

$\frac{u}{c}$ $\frac{HCl(g)}{HCl(g)}$	-95314	84531
$\frac{u}{c}$ $\frac{HCl(g)}{CuO(ss)}$	-128304	6281
$\frac{u}{c}$ $\frac{O_2(g)}{O_2(g)}$	0	3970
$\frac{u}{c}$ $\frac{O_2(g)}{CuCl(l)}$	-115994	78414
$\frac{u}{c}$ $\frac{CuCl(l)}{CuCl(ss)}$	-120876	73524
$\frac{u}{c}$ $\frac{CuCl(s)}{H_2O(l)}$	-237180	900
$\frac{u}{c}$ $\frac{H_2O(l)}{Cu(s)}$	0	132600
$\frac{u}{c}$ $\frac{Cu(s)}{H_2(g)}$	0	236090

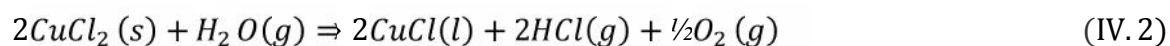
IV.7 ANALYSE DE LA SECTION PRINCIPALE DE CYCLE THERMOCHIMIQUE CUIVRE - CHLORE (Cu-Cl)

Comme expliqué précédemment, le cycle de $Cu - Cl$ comporte quatre étapes:

(a) l'étape combinée, produire le gaz de chlorure d'hydrogène ($HCl(g)$) et le gaz d'oxygène (O_2), (2) l'étape de production du cuivre ($Cu(s)$), (3) l'étape de séchage, et (4) l'étape de production l'hydrogène $H_2(g)$.

IV.7.1 Etape combinée

Dans cette étape combinée, une réaction chimique endothermique se produit, dans lequel l'acide chlorhydrique ($HCl(g)$), l'oxygène (O_2) et le mono chlore de cuivre ($CuCl(l)$) sont les produits. La gamme de température pour cette réaction peut atteindre 450 à 530 °C, ce qui est la condition de haute température du cycle. La réaction chimique de cette étape combinée (étape a) l'équation (IV. 2) :



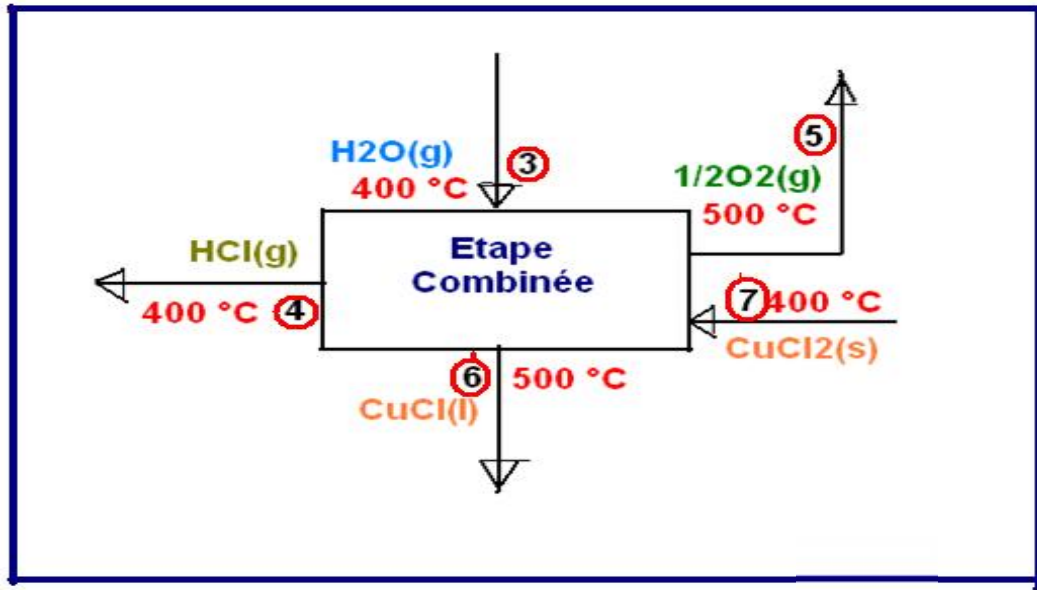


Figure. IV.5 : Etape combinée de production l’acide chlorhydrique($HCl(g)$), et l’oxygène (O_2)

Puisque la masse est conservée dans des réactions chimiques, la masse des produits et réactifs sont égale.

D’après la Fig. IV.5, l’équilibre de masse peut être exprimé comme suit :

$$n_7 * \bar{m}_7 + n_3 * \bar{m}_3 = n_6 * \bar{m}_6 + n_4 * \bar{m}_4 + n_5 * \bar{m}_5 \tag{IV. 21}$$

Dans les processus chimiques, le premier principe de la thermodynamique pourra être écrits comme suit le $dU = Q - W$ et comme travail mécanique n’intervient pas, $W=0$, alors la variation de l’énergie interne sera égale à la variation de l’enthalpie. Le premier principe s’écrit de nouveau comme suite:

$$Q = H_p - H_r = n * (\bar{h}_f^0 + \bar{h} - \bar{h}^0)]_6 + [n * (\bar{h}_f^0 + \bar{h} - \bar{h}^0)]_4 + [n * (\bar{h}_f^0 + \bar{h} - \bar{h}^0)]_5 - n * (\bar{h}_f^0 + \bar{h} - \bar{h}^0)]_7 - [n * (\bar{h}_f^0 + \bar{h} - \bar{h}^0)]_3 \tag{IV. 22}$$

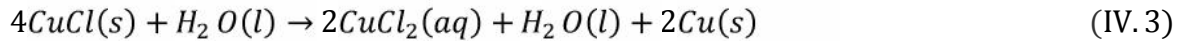
L’exergie molaire détruite peut être écrite comme suite :

$$\bar{e}_{x\text{détruite}} = n_7 * [(\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0 * (\bar{s} - \bar{s}_0) + \bar{e}_{x}^{ch}] + n_3 * [(\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0 * (\bar{s} - \bar{s}_0) + \bar{e}_{x}^{ch}] - n_6 * \bar{h} - \bar{h}_0 - T_0 * \bar{s} - \bar{s}_0 + \bar{e}_{x}^{ch} - n_4 * \bar{h} - \bar{h}_0 - T_0 * \bar{s} - \bar{s}_0 + \bar{e}_{x}^{ch} - n_5 * \bar{h} - \bar{h}_0 - T_0 * \bar{s} - \bar{s}_0 + \bar{e}_{x}^{ch} + 1 - T_0 T_{\text{reaction}} * Q \tag{IV.23}$$

IV.7.2 Etape de production de cuivre

Dans l'étape de production du cuivre (Cu) de cycle $Cu - Cl$, comme illustré sur la figure IV.6 le solide mono chlorure de cuivre ($CuCl$) et avec l'eau réagissent à $20\text{ }^\circ\text{C}$, après la réaction on obtient le cuivre solide (Cu) et le chlorure de cuivre sous forme aqueuse.

La formule chimique de cette réaction est :



La présente étape diffère des autres étapes vu qu'elle est la seule étape électrochimique d'après la figure IV.6. L'équilibre de masse peut être déterminé lors de l'équilibre thermique comme suit :

$$n_9 * \bar{m}_9 + n_{12} * \bar{m}_{12} = n_{13} * \bar{m}_{13} + n_{11} * \bar{m}_{11} \tag{IV.24}$$

La quantité de chaleur qui intervient durant le processus chimique peut être déterminée lors de l'équilibre thermique comme suit :

$$Q = n * (\bar{h}_f^0 + \bar{h} - \bar{h}^0)_{13} + [n * (\bar{h}_f^0 + \bar{h} - \bar{h}^0)_{11} - [n * (\bar{h}_f^0 + \bar{h} - \bar{h}^0)]_9 - [n * (\bar{h}_f^0 + \bar{h} - \bar{h}^0)]_{13} \tag{IV.25}$$

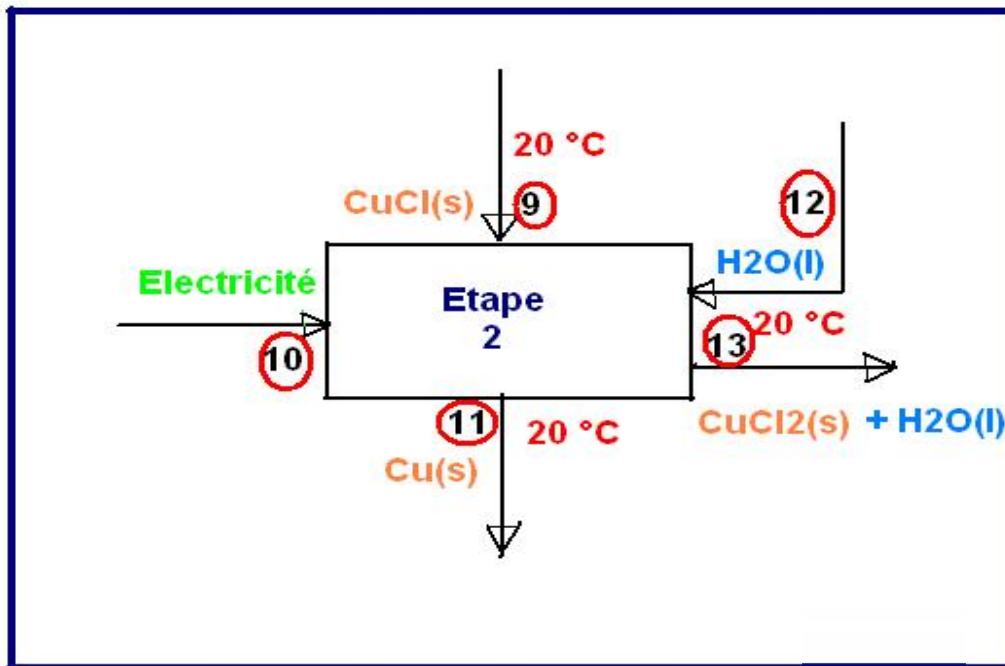


Figure. IV.6. L'étape de production de Cuivre(Cu).

L'exergie molaire détruite correspondant :

$$\overline{ex}_{détruite} = n_9 * [(\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0 * (\bar{s} - \bar{s}_0) + T_0 * \bar{s}_0] + n_{12} * [(\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0 * (\bar{s} - \bar{s}_0) + T_0 * \bar{s}_0] + n_{13} * [(\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0 * (\bar{s} - \bar{s}_0) + T_0 * \bar{s}_0] + n_{11} * [(\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0 * (\bar{s} - \bar{s}_0) + T_0 * \bar{s}_0] + 1 - T_0 T_{réaction} * Q \quad (IV.26)$$

IV.7.3 Etape de Séchage

C'est la seule étape dans le cycle thermochimique Cu-Cl, où le bichlorure de cuivre CuCl_2 est séché en évaporant l'eau en régime permanent, comme on observe sur la figure. IV.7, le mélange du CuCl_2 et l'eau entre à l'évaporateur à la température de 20°C , le CuCl_2 sort sous forme solide à la température de 150°C et le reste de l'eau s'évapore.



L'équilibre massique de cette réaction chimique pourra être exprimé ainsi :

$$(n_{\text{H}_2\text{O}})_{ent} = (n_{\text{H}_2\text{O}})_{sor} \quad \text{et} \quad (n_{\text{CuCl}_2})_{ent} = (n_{\text{CuCl}_2})_{sor} \quad (IV.27)$$

L'équilibre de l'énergie s'écrit comme suite :

$$n_{26} * h_{26} + Q = n_{23} * m_{23} + n_{29} * m_{29} \quad (IV.28)$$

En combinant (IV. 27) et (IV. 28)

$$Q = n_{\text{CuCl}_2} * (h_{\text{CuCl}_2 \text{ à } 150^\circ\text{C}} - h_{\text{CuCl}_2 \text{ à } 20^\circ\text{C}}) + n_{\text{H}_2\text{O}} * (h_{\text{H}_2\text{O} \text{ à } 150^\circ\text{C}} - h_{\text{H}_2\text{O} \text{ à } 20^\circ\text{C}}) \quad (IV.29)$$

L'équilibre de l'exergie molaire détruite est le suivant :

$$ex_{détruite} = [n_{14} * ex_{14} + (1 - \frac{T_0}{T_{réaction}}) Q] - [n_{12} * ex_{12} + n_{15} * ex_{15}] \quad (IV.30)$$

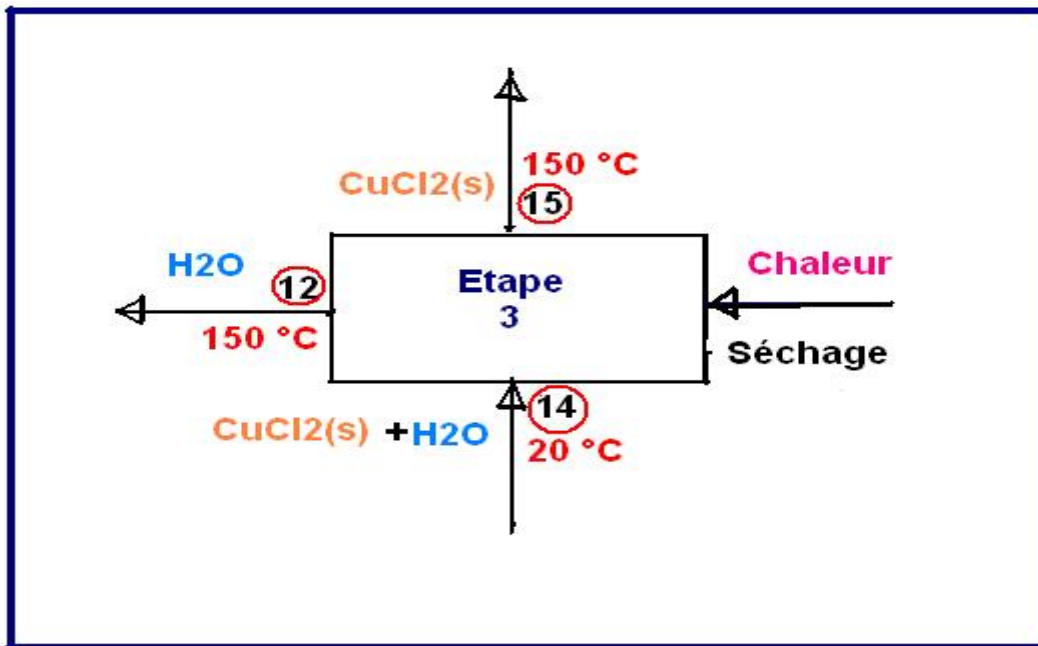
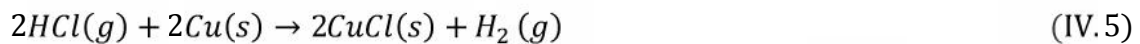


Figure. IV.7 : étape de séchage

IV. 7.4 Etape de production d'hydrogène (H_2)

Dans l'étape de production d'hydrogène, le gaz de l'acide chlorhydrique HCl et le cuivre solide $Cu(s)$ entrent en réaction pour produire de l'hydrogène H_2 et du monochlorure de cuivre liquide $CuCl(l)$, voir la figure IV.8.



La température nécessaire à la réalisation de cette réaction, varie de 430 à 475 °C car le point de fusion du monochlorure de cuivre commence à partir de 430 °C [63].

L'équilibre massique de la réaction de l'étape 4 est :

$$n_{19} * m_{19} + n_{20} * m_{20} = n_{17} * m_{17} + n_{18} * m_{18} \quad (IV.31)$$

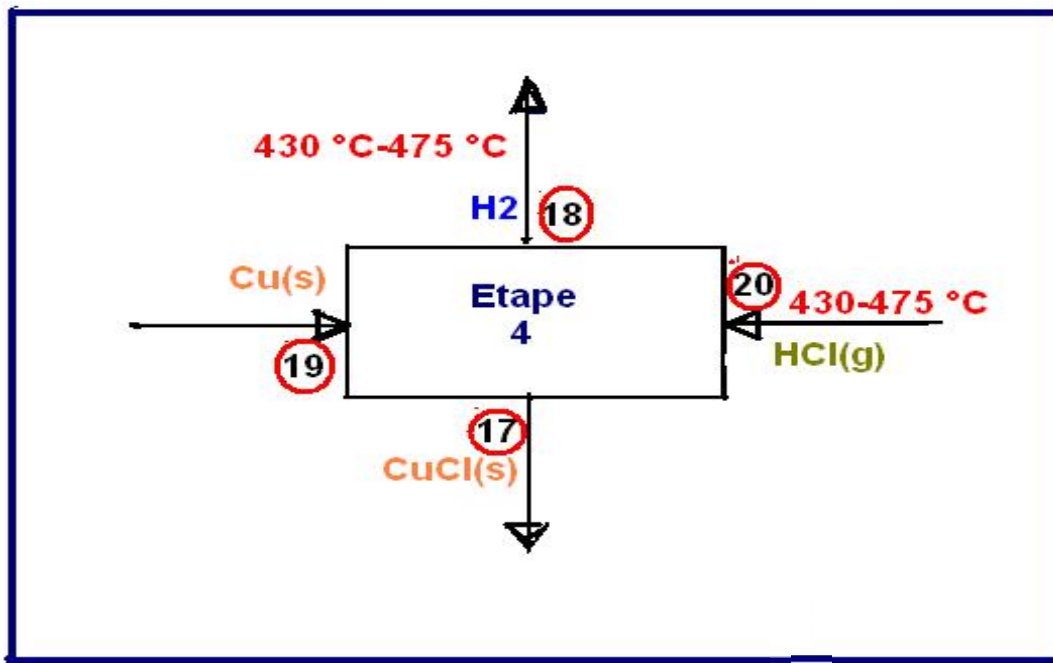


Figure. IV.8 : Etape de production d'hydrogène (H₂)

La quantité de chaleur pour cette réaction chimique pourra être déterminée par l'équation de l'équilibre thermique comme suite :

$$Q = n * (\bar{h}_f^0 + \bar{h} - \bar{h}^0)_{17} + [n * (\bar{h}_f^0 + \bar{h} - \bar{h}^0)]_{18} - [n * (\bar{h}_f^0 + \bar{h} - \bar{h}^0)]_{19} - [n * (\bar{h}_f^0 + \bar{h} - \bar{h}^0)]_{20} \tag{IV.32}$$

L'exergie molaire détruite s'écrira ainsi :

$$\begin{aligned} \bar{x}_{détruite} = & n_{19} [(\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) + \bar{e}\bar{x}^{ch}] + n_{20} [(\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0 * (\bar{s} - \bar{s}_0) + \bar{e}\bar{x}^d] \\ & - n_{17} [(\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) + \bar{e}\bar{x}^{ch}] - n_{18} [(\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) + \bar{e}\bar{x}^{ch}] \\ & + \left(1 - \frac{T_0}{T_{reaction}}\right) * Q \end{aligned} \tag{IV.33}$$

IV .8 ANALYSE DES RENDEMENTS

On 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 quatre 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 Cu-Cl ; $\eta_{ég}$, 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} [79].

$$\eta_{en} = \frac{PCS_{H_2}}{Q_f} \quad (IV.34)$$

Où PCS_{H_2} pouvoir calorifique supérieur par kmole d'hydrogène et Q_f l'énergie totale fournie pour produire un *kmole* d'hydrogène.

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. Le rendement exergetique peut être évalué comme suite.

$$\eta_{ex} = \frac{ex_{sor}}{ex_{ent}} \quad (IV.35)$$

Où ex_{ent} est l'exergie qui entre avec les réactifs plus la chaleur, dans le cas d'une réaction endothermique et ex_{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 pourra être réécrit comme [78] :

$$\eta_{ex} = 1 - \frac{ex_{détruite}}{ex_{ent}} \quad (IV.36)$$

Chapitre V

Résultat

Et

Discussion

Le cycle thermochimique chlore-cuivre ($Cu - Cl$), en quatre étapes a été développé pour étudier les possibilités de production d'hydrogène utilisant la chaleur solaire. Une analyse thermodynamique globale de la production d'hydrogène utilisant l'énergie solaire pour la dissociation thermochimique de la molécule de l'eau en utilisant les éléments chimiques, le chlore et le cuivre ($Cu - Cl$) en suivant un cycle de quatre étapes. A cet égard, une étude énergétique et exergétique est menée pour l'évaluation des performances.

V. ETUDES DES QUATRE ETAPES DU CYCLE CHLORE-CUIVRE (CU-CL)

Les variations des chaleurs des réactions, les exergies spécifiques, les exergies d'entrée et de sortie et l'efficacité exergétique des étapes du cycle de Cu-Cl à une température spécifiée sont donnés dans le tableau V.1. Le calcul d'exergie dans ce tableau est essentiellement basé sur une température et une pression de référence 25 °C et 1 atm, respectivement pour être en mesure d'utiliser les valeurs standard d'exergie chimique. Dans cette analyse, les valeurs des exergies chimiques des réactifs et des produits des étapes du cycle Cu-Cl sont en général tirées de la référence [76] et énumérés dans le tableau IV.2.

Tableau V.1 : les résultats de l'analyse exergétique et Les chaleur des réactions du cycle.

étape	température (°C)	la chaleur de réaction ($\frac{kJ}{kmol H_2}$)	L'exergie Spécifique ($\frac{kJ}{kmol H_2}$)	L'exergie d'entrée ($\frac{kJ}{kmol H_2}$)	L'exergie de sortie ($\frac{kJ}{kmol H_2}$)	(%) (%)
a	500	279 843	171 927	407 252	367 808	90.31
3	25		340 697	341 903	36 489	10.67
4	150	29 565	8 734	8 734	2 350	26.96
5	430	-56 475	-33 190	450 894	440 028	97.59

V.1 L'ETAPE COMBINEE "a"

Comme mentionné précédemment, une réaction endothermique à lieu dans l'étape combinée "a". La chaleur de réaction de cette étape est calculée à une température de 500 °C et qui nécessite une quantité de chaleur de 279843 kJ/ kmole H_2 . Les effets de la température sur la chaleur de réaction pour l'étape combinée sont illustrés dans la Fig. V.1 Comme on le voit sur cette figure, la demande

de chaleur de réaction pour l'étape combinée décroît presque linéairement, tandis que la température de réaction varié entre 400 °C et 500 °C.

L'analyse de cette courbe montre que à chaque qu'on augmente la température, la quantité de chaleur nécessaire au déroulement de la réaction est réduite cela signifie que pour économiser la chaleur de réaction il est impératif d'augmenter la température de réaction.

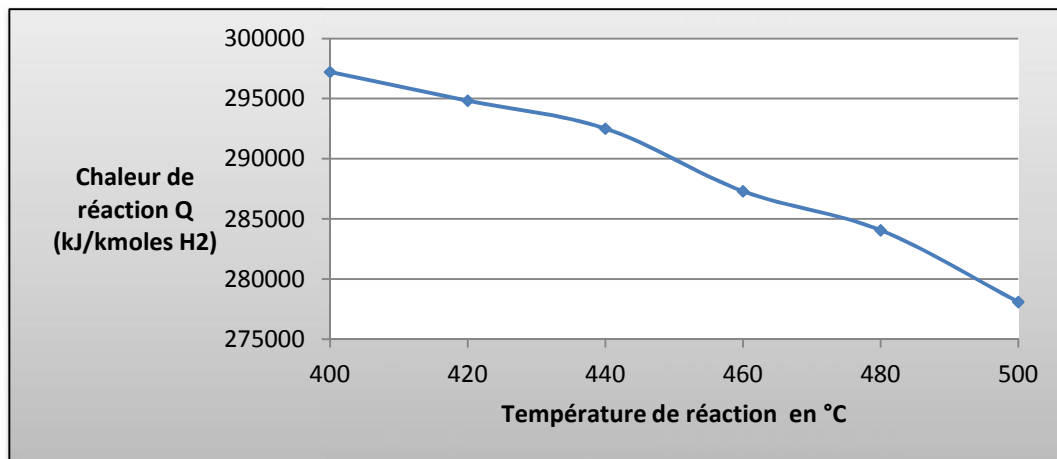


Figure. V.1 : Effets de la température de réaction sur la chaleur de réaction pour l'étape Combinée a.

Aussi, les exergies d'entrée et de sortie de l'ensemble des étapes du cycle sont calculées et indiquées dans le tableau V.1. Dans la Fig. V.2, les exergies d'entrée et de sortie de l'étape de Combinée a. est représentée en fonction de la température de réaction, tandis que la température ambiante est égale à 25 °C. L'exergie d'entrée et de sortie augmente avec l'augmentation des températures de réaction. Si on regarde la tendance des deux courbes, on constate que dans la région des températures aux alentours de 400 °C l'écart entre les deux courbes est petit par rapport à l'écart des courbes à 500 °C, cela veut dire que l'exergie détruite augmente à l'augmentation de température par conséquent, le rendement exergétique de cette étape diminue à l'augmentation de température.

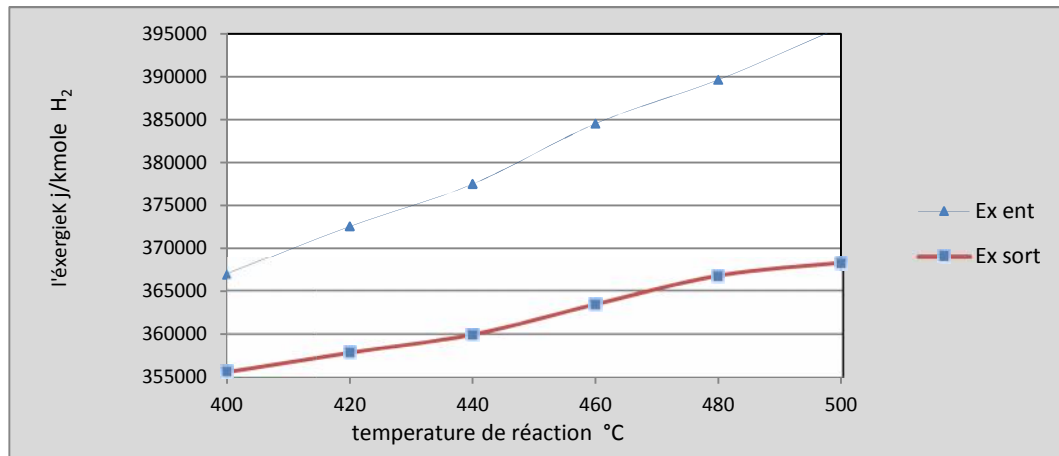


Figure. V.2 : La relation entre la température de réaction et l'exergie d'entrée et de sortie de L'étape Combinée (a) à la température ambiante.

V.2 ETAPE DE PRODUCTION DE CUIVRE

L'exergie entrante et sortante de l'étape de production du cuivre selon la variation de la température de la réaction est schématisée sur la Fig. V.3. L'exergie qui entre et qui sorte augmentent d'une manière rapide avec la hausse de la température.

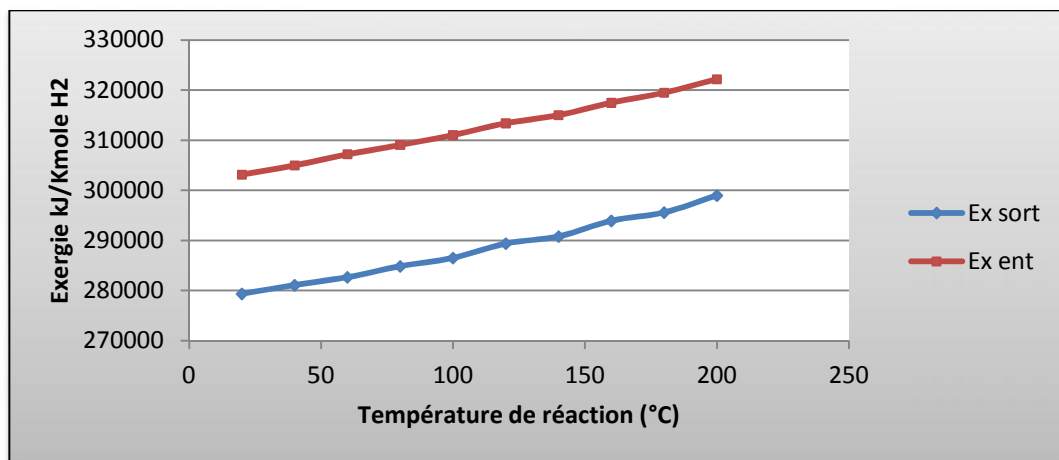


Figure. V.3 : la variation de l'exergie d'entrée et de sortie en fonction de la variation de la Température de La réaction a la température d'environnement.

Mais l'écart entre les deux exergies reste relativement constant cela signifie que l'exergie détruite est invariable pour cette étape. La cause de cet effet est que la présente étape est purement électrochimique, en d'autre terme cette étape dépend seulement du courant électrique consommé aux bornes de l'électrolyseur et ne dépend pas de la température.

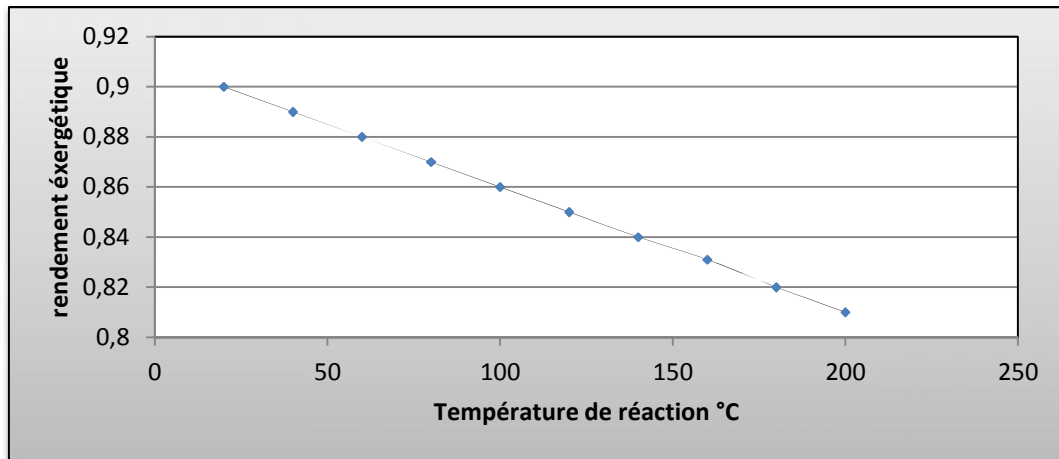


Figure. V.4 : la variation du rendement exergetique en fonction de la température de réaction à la Température ambiante.

Pour cette étape le rendement vari entre 81% et 89%. Le rendement exergetique diminue avec l'augmentation de la température de la réaction. Cette baisse du rendement est due à l'augmentation de l'exergie détruite aux températures élevées et à la consommation de l'énergie électrique dans la cellule électrochimique.

Le graphe de la Fig. V.5. Montre que l'exergie détruite décroît avec l'augmentation de la température ambiante et cela est testé sur trois valeurs de température de réaction qui sont 45°C,

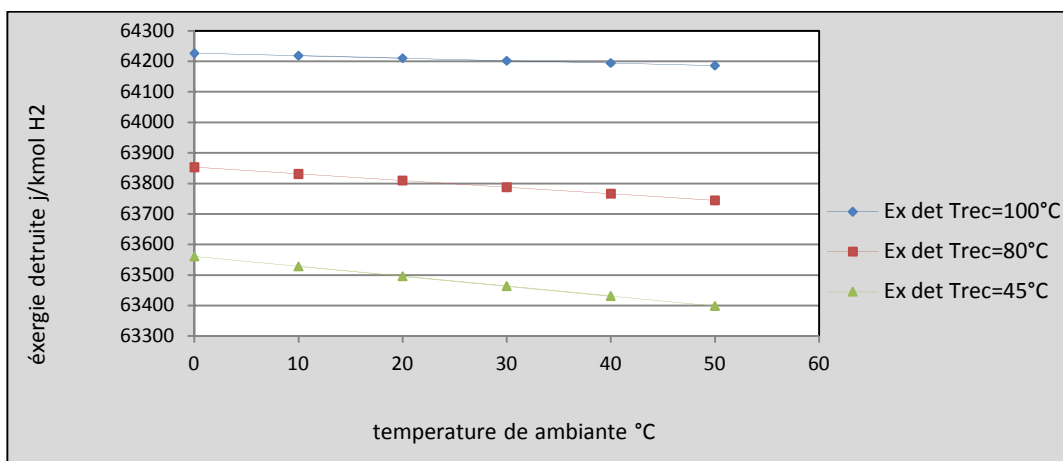


Figure. V.5 : Variation de l'exergie détruite en fonction de la température ambiante pour plusieurs Valeurs de la Température de réaction.

80°C et 100°C. Les relations sont approximativement linéaires. Pour l'exergie détruite à la température de 100°C, sa variation avec la température ambiante est presque reste monotone cela que la température ambiante n'influe pas dans ce cas la sur l'exergie détruite. Pour les deux courbes qui restent (80°C et 45°C), la température ambiante à une influence sur l'exergie détruite on constate qu'avec l'augmentation de la température du milieu extérieur l'exergie détruite diminue. On peut conclure que le rendement exergetique baisse de l'exergie détruite est marquante.

V.1. ETAPE DE SECHAGE

Dans la figure V.6, la variation de l'exergie détruite dans le système de séchage avec la température ambiante est illustrée en variant la température de réaction pour trois valeurs (80°C, 100°C et 150°C).

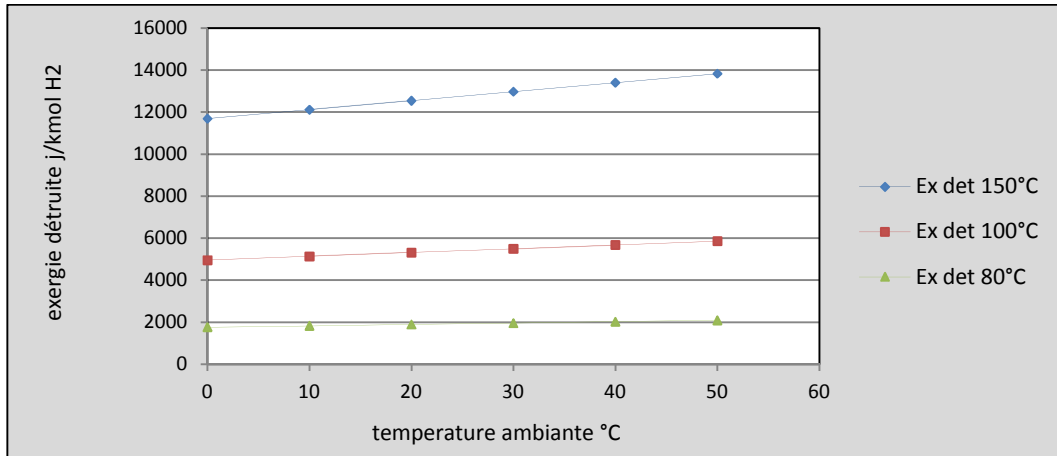


Figure. V.6: Variation de l'exergie détruite en fonction de la température ambiante pour plusieurs Valeurs de la température de réaction.

On observe sur cette figure que l'exergie détruite augmente sensiblement linéaire avec la température ambiante, aussi l'exergie détruite à une hausse significative quant la température dans le système de séchage croit. La quantité de chaleur du système de séchage ou l'évaporateur croit d'une manière linéaire quant sa température augmente. On remarque que la chaleur destinée à faire évaporer l'eau croit avec la température de l'évaporateur.

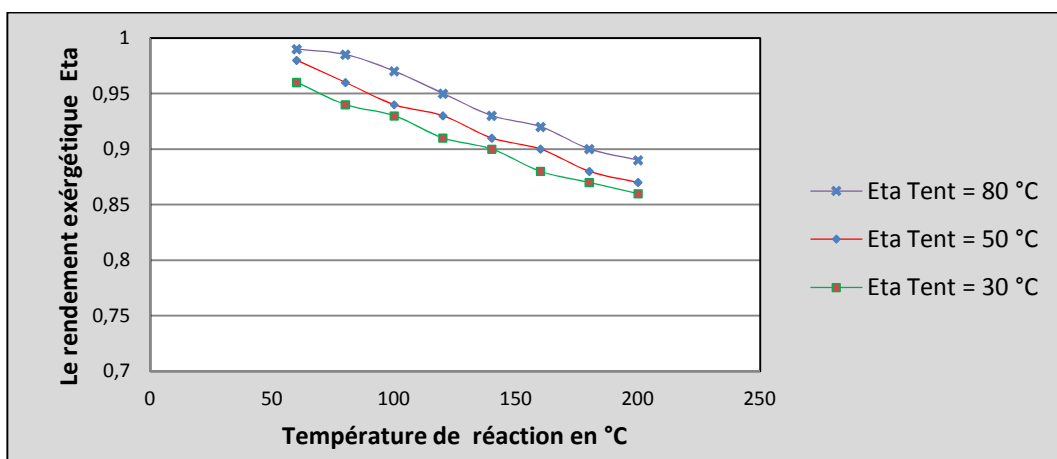


Figure. V.7 : Variation du rendement exergétique en fonction de la température du séchage pour Plusieurs valeurs de températures d'entrée.

D'après la figure.V.7, le rendement exergétique à la température d'entrée au système de séchage à 80 $^{\circ}\text{C}$ est meilleur par rapport aux autres valeurs de température d'entrée.

On observe sur la figure V.7 qu'à chaque fois que la température de séchage augmente, le rendement diminue, cette baisse de rendement est essentiellement due à la hausse des irréversibilités. Cette baisse est presque linéaire, on remarque aussi que la température d'entrée est importante plus le rendement est bon.

On peut conclure que le rendement exergétique est meilleur à basse température de réaction et à haute température ambiante.

V.4 ETAPE DE PRODUCTION D'HYDROGENE

La variation de l'exergie détruite avec la température de réaction dans l'étape de production d'hydrogène où la nature de la réaction chimique est exothermique et d'ailleurs la seule dans ce cycle est contraire aux autres variations de cette exergie pour les étapes précédentes. Dans cette étape l'exergie détruite décroît linéairement avec la hausse de la température de la réaction, l'effet de la variation de la température ambiante sur l'exergie détruite n'est pas aussi marquant (voir figure V.8)

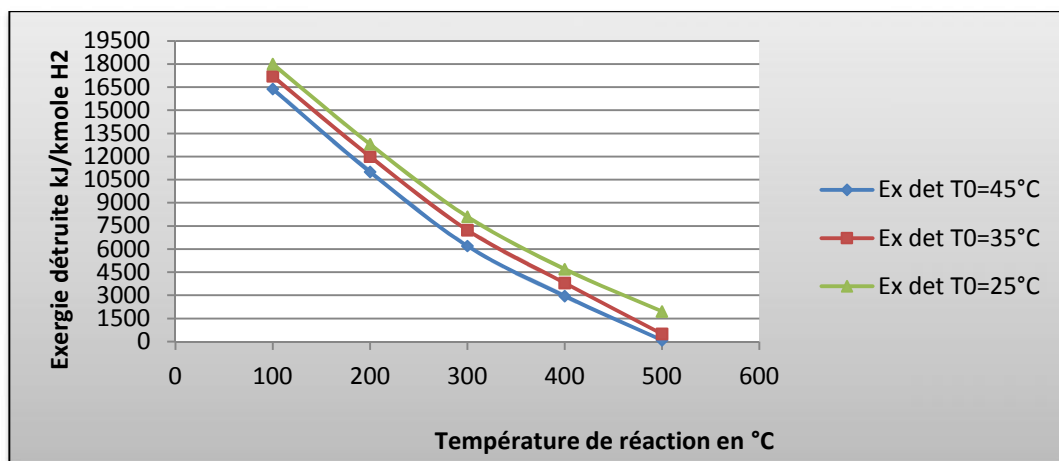


Figure. V.8 : Variation de l'exergie détruite en fonction de la température de réaction pour Plusieurs valeurs de températures ambiantes.

D'après la figure V.9 l'exergie entrante et sortante dans cette section a aussi une tendance décroissance, linéaire et presque constante suivant la variation de température de réaction.

Le rendement exergétique augmente d'une manière linéaire avec l'augmentation de la température de réaction cette proportionnalité entre les deux paramètres est due à la décroissance de l'exergie détruite (figure V.10).

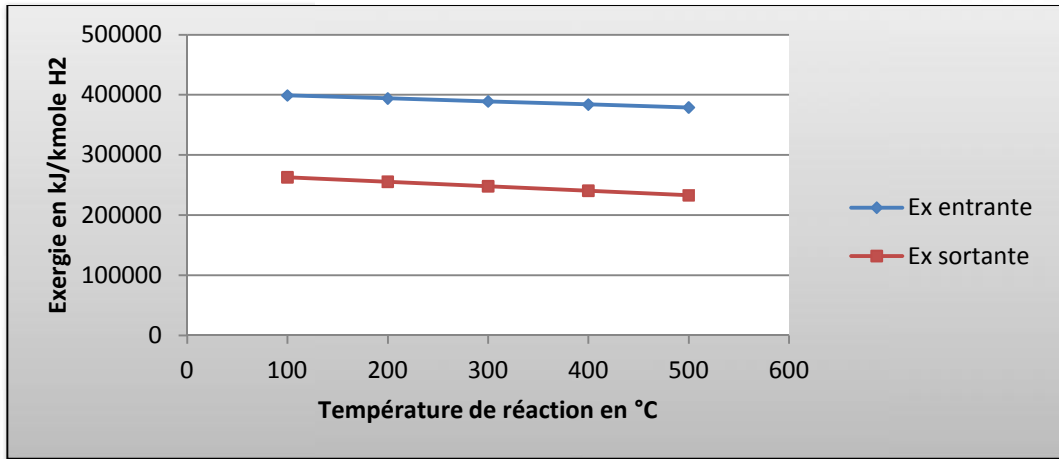


Figure. V.9 : Variation de l'exergie entrante et sortante en fonction de la variation de la Température de la réaction

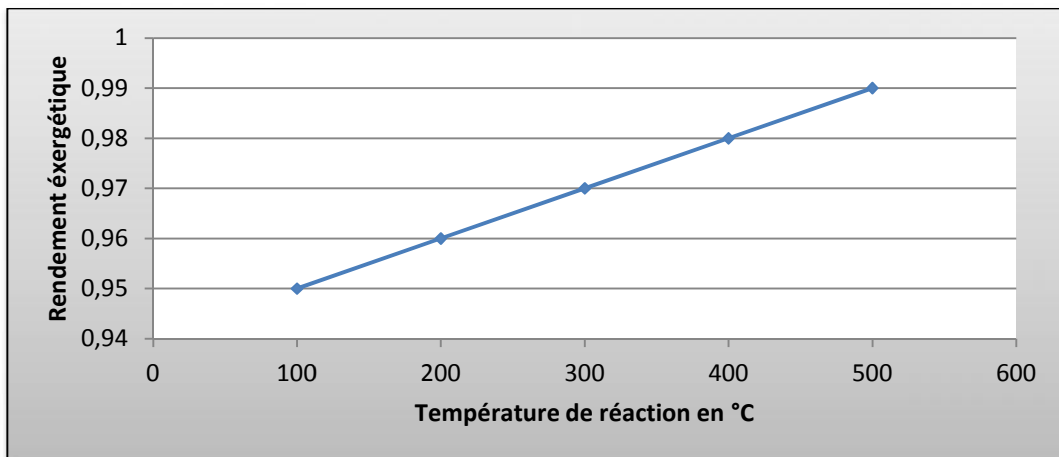


Figure. V.10 : La variation du rendement exergétique en fonction de la température de réaction.

CONCLUSION GENERAL

A travers ce travail, presque la majorité des techniques et méthodes de production d'hydrogène sont répertoriées. Evidemment la production de l'hydrogène à base des ressources fossiles n'est une option à choisir en ce moment vu les inconvénients majeurs des hydrocarbures. Contrairement à cela, la production de l'hydrogène à partir des énergies renouvelables est une voie suivie par beaucoup de chercheurs et scientifiques vu les avantages multiples de ce produit stratégique.

A l'origine, cette centrale pilote utilise l'énergie thermique des centrales nucléaires pour son fonctionnement, mais dans cette étude et comme notre pays dispose d'un gisement solaire aussi important que le gisement des hydrocarbures, le choix de l'énergie solaire est très favorable. Un bon nombre de systèmes de captation est cité. Le choix qui correspond le mieux aux conditions opératoires de notre centrale pilote de production d'hydrogène est le concentrateur cylindro-parabolique. Une étude géométrique et énergétique de ce concentrateur est menée.

L'analyse énergétique et exergetique utilisées pour l'étude de la centrale pilote destinée à la production d'hydrogène basée sur la technique de la décomposition de la molécule de l'eau en introduisant le chlorure de cuivre ($Cu - Cl$) comme cycle thermochimique nous a permis de tirer plusieurs conclusions à savoir;

- La définition des constituants de la centrale pilote de production d'hydrogène ainsi que les conditions opératoires de cette dernière,
- La compréhension de l'analyse thermodynamique incluant la méthode énergétique et exergetique du cycle thermochimique Cu-Cl,
- La compréhension de l'analyse thermochimique des réactions chimiques impliquées dans chaque étape de ce cycle,
- Pour chaque étape du cycle thermochimique étudié, les paramètres tels que la quantité de chaleur, l'exergie détruite, le rendement exergetique et autres sont quantifiés suivant la variation des grandeurs influentes et une analyse des tendances est suivie.

En fin on déduit que la production de l'hydrogène solaire utilisant le couple Cu-Cl est potentiellement avantageuse qui pourra garantir plus de développement à travers l'industrie pétrochimique, le secteur des transports et la production d'électricité dans notre pays.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] AFH2 – Mémento de l'hydrogène: fiche 2.1 Source: Key World Energy Statistics, IEA – 2010
- [2] Sources : voir documents ([5], [6], [7], [8], [9], [10], [11])
- [3] P. MALBRUNOT – Mémento de l'hydrogène : fiche 2.1 – octobre 2003 - Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [4] Energie solaire et stockage d'énergie (2e édition) Roger DUMON : MASSON
- [6] DARKRIM-LAMARI (Chargée de recherche au CNRS) et P. MALBRUNOT (Directeur du comité technique à l'AFH2) – Techniques de l'ingénieur : article BE8565 et BE8566 : Combustible hydrogène : Production et utilisation – 2006
- [5] AFH2 – Mémento de l'hydrogène : fiche 5.2.1 – janvier 2006 – Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [7] Les piles à combustible et l'hydrogène <http://www.annso.freesurf.fr/> - avril 2008
- [8] Hydrogène H₂ : <Http://www.h2-hydrogene.com/index.php> - avril 2008
- [9] AFH2 – Mémento de l'hydrogène : fiche 0.1 – octobre 2001 – Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [10] AFH2 – Mémento de l'hydrogène : fiche 1.1 – février 2007 – Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [11] Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) : De l'hydrogène à la production d'énergie - janvier 2004 – <http://www.cea.fr/>
- [12] Beziau J-J, “Systèmes de piles à combustible pour la cogénération, Etat de l'art”, Centre d'énergétique de l'Ecole des Mines de Paris, Octobre 1998.
- [13] CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique), « Mémento sur l'énergie », ISSN 1280-9039, édition 2008.
- [14] PROGRAMME ENERGIE CNRS - MRNT – DGA. Rapport Final du Projet Intégré HYSOL (2002-2004) Coordinateur: G Flamant, Juillet 2004
- [15] D. Hirsch et A. Steinfeld, Solar hydrogen production by thermal decomposition of natural gas using a vortex-flow reactor, *Int. J.H.E.*, Vol.29. pp. 47-55, 2004.
- [16] S. Abanades ET G. Flamant, Hydrogen production from solar thermal dissociation of methane in a high temperature fluid wall chemical reactor, *Chemical engineering and processing*, 2007.
- [17] Bent Sorensen, « Hydrogen and Fuel cells: Emerging technologies and applications », Elsevier – Academic Press, ISBN: 0-12-655281-9, 2005.
- [18] Heinzl A and al., “Reforming of natural gas – Hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems”, *Journal of Power Sources*, vol. 105, pp. 202-207, 2002.

- [19] Shoko E and al, "Hydrogen from coal : Production and utilisation technologies", International Journal of Coal Geology, vol. 65, issues 3-4, pp. 213-222, 2006.
- [20] Cox KE, Williamson Jr. KD, "Hydrogen: its technology and implications; vol. I, Hydrogen production technology", CRC Press, 1979. ISBN: 0849351219.
- [21] **mounir sahli** , mémoire étude de la production d'hydrogène par electrolyse et pile a combustible , universite mentouri de constantine , 2010.
- [22]: O'Keefe, D.R. Norman J.H. and Williamson, D.G. Catalysis research in thermochemical water-splitting processes, Catal. Rev.-Sci. Eng., Vol.22, Part 3, pp. 325-369. 1980.
- [23]. Bamberger, C. and Richardson, D. "Hydrogen production from water by thermochemical cycles" Cryogenics **16**(4) (1976).
- [24]. Brecher, L. E. , Spewok, S. and Warde, C. J. "The Westinghouse Sulfur Cycle for the thermochemical decomposition of water" Conf. Proc. - World Hydrogen Energy Conf. **1** (1976).
- [25]. DeGraaf, J. , Halvers, L. , Porter, J. T. II and Russell, J.L. Jr "Engineering Design of a Thermochemical Water-Splitting Cycle" Final Report General Atomics Report GA-A13726 (1976).
- [26]. Kittle, P. A., Mahoney, D. and Schuler, J. "A low temperature, three-step water splitting process" Conf. Proc. - World Hydrogen Energy Conf., **1**(3A) (1976).
- [27]. Farbman, G. and Fiebelmann, P. "The Westinghouse sulfur cycle hydrogen production process: program status" Hydrogen Energy Syst., **5** 2485-2504 (1979).
- [28]. Carty, R. H. and Conger, W. L. "Heat penalty and economic analysis of the hybrid sulfuric acid process" Int.J. Hydrogen Energy. **5** (1980).
- [29]. Ambriz, J.J. "Hydrogen Production from Cd/CdO Thermochemical Cycle Using a Solar Furnace" H₂ Produced from Renewable Energy (2nd Int Symp) (1985).
- [30]. Hakajima, H., Ikezoe, Y., Onuki, K., Sato, S. and Shimizu, S. "Studies on the Ni-I-S Process for Hydrogen Production" Int. J. Hydrogen Energy **11**(9) (1986).
- [31]. Liao, X. "A new hybrid thermochemical cycle for production of hydrogen from water" Scientia Sinica, Series B: Chemical, Biological, Agricultural, Medical & Earth Sciences **29**(7) (1986).
- [32]. Knoche, K. F. and Roth, M. "Thermochemical Water Splitting through Direct HI-Decomposition from H₂O/HI/I₂" Int. J. Hydrogen Energy **14** (1989).
- [33]. Yalcin, S. "A Review of Nuclear Hydrogen Production" *Int. J. Hydrogen Energy* **14** (1989).
- [34]. Wendt, H. "Electrochemical Hydrogen Technologies," Elsevier, (1990).
- [35]. Berndhauser, C. and Knoche, K. F. "Experimental Investigations of Thermal HI Decomposition from H₂O-HI-I₂ Solutions" *Int. J. Hydrogen Energy* **19** (1994).

- [36]. Tamaura, Y. "Production of Solar Hydrogen by a Novel, 2-Step, Water Splitting thermochemical Cycle," *Energy*, **20**(4) (1995).
- [37]. Ganz, J., Nuesch, P., Schelling, T. and Sturzenegger, M. "Solar hydrogen from a manganese oxide based thermochemical cycle" *Journal de Physique IV* **9** (1999).
- [38]. Nuesch, P. and Sturzenegger, M. "Efficiency analysis for a manganese-oxide-based thermochemical cycle" *Conference Proceedings: Energy (Oxford)* **24** (1999).
- [39]. Berman, A. and Epstein, M. "Kinetics of hydrogen production in the oxidation of liquid zinc with water vapor" *Int. J. Hydrogen Energy* **25**(10) (2000).
- [40]. Kodama, T., Yamamoto, R., Kondo, Y. and Shimizu, K. "Thermochemical water-splitting by reactive ceramic materials (1) Two-step cycle by using ZrO₂-supported ferrite" *Nippon Kagakkai Koen Yokoshu* **83**(1) (2003).
- [41] J. A. Duffie, and J.W. Beckman, *Solar Engineering of Thermal Processes*, 2ed, Inc, 1991.
- [42] M. Iqbal, *An Introduction to solar Radiation*, Academic Press, Toronto (1983).
- [43] M. Geyer, and, W.B. Stine, *Power From the Sun* (Powerfromthesun.net). J.T. Lyle Center, 2001.
- [44] R. Donald, *Solar Energy*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1981.
- [45] Y. Jannot, *Cours de Transferts thermiques, Thermique solaire*, Octobre 2003.
- [46] C.P. de Brichaumbot et C. Vauge, *Le gisement solaire*, Ed. Tech. & Doc., Paris, 1982.
- [47] A. Ferriere et G. Flamant, 'Captation, Transformation et Conversion de l'Energie Solaire par les Technologies à Concentration', IMP-CNRS, Centre du Four Solaire, 2004.
- [48] D.R. di Valdalbero, 'La Recherche Energétique Européenne: Pont de Coopération sur la Méditerranée', Liaison Energie-Francophonie, N°71, Energie et Développement Durable en Méditerranée, pp. 71 - 76, 2^{ème} Trimestre 2006.
- [49] Document, 'L'Electricité Photovoltaïque : Principes et Applications', Rapport Technique, Total Société, Edition Juin 2006.
- [50] Document, Liaison Energie-Francophonie. 'Energie et Développement Durable en Méditerranée', N°71, p. 95, 2^{ème} Trimestre 2006.
- [51] S. Bentouba, A. Slimani et M.S. Boucherit, 'Les Energies Renouvelables dans le Cadre d'un Développement Durable en Algérie, Wilayas du Grand Sud par Exemple', 8^{ème} Séminaire International sur la Physique Energétique, SIPE'06, Centre Universitaire de Béchar, Algérie, 11 - 12 Novembre 2006.

- [52] A. Ainouche, 'Natural Gas and Algerian Strategy for Renewable Energy', 23rd World Gas Conference, Amsterdam, 2006.
- [53] J. Bernard, Energie solaire Calculs et optimisation. Edition ellipses, 2004.
- [54] Mr Roche Sébastien. Université de la Réunion : Théorie du concentrateur solaire et de Rayonnement solaire sur l'île de la Réunion. 42 p.
- [55] R. Bernard, G. Menguy, M. Schwartz, Le rayonnement solaire conversion thermique Et Applications. Edition Tec-Doc, 1980.
- [56] J.A. Duffie and W.A. Beckman, 'Solar Engineering of Thermal Processes', 2nd Edition, John Wiley & Sons Inc, New York, pp. 331 - 375, 1991.
- [57] J.M. Chasseriau, 'Conversion Thermique du Rayonnement Solaire', Ed. Dunod, France, pp. 99 - 113 et pp. 217 - 240, 1984.
- [58] W. Chekirou, N. Boukheit et T. Kerbache, 'Analyse Thermique pour l'Absorbeur d'un Concentrateur Solaire Cylindro Parabolique', 12^{ème} Journées Internationales de Thermique, pp. 61 - 64, Maroc, 2005.
- [59] M. Li and L.L. Wang, 'Investigation of Evacuated Tube Heated by Solar Trough Concentrating System', Energy Conversion and Management, Vol. 47, N°20, pp. 3591 - 3601, 2006.
- [60] Solar Thermal Energy Production: guidelines and future programmers of ENEA. ENEA/TM/PRES/2001_07 1 June 2001.
- [60] R. Ouahes, B. Devallez. CHIMIE GENERALE. Enseignement supérieur premier cycle. 3^e Edition corrigée.
- [61] Georges HEYEN. Maître de conférences : ANALYSE EXERGETIQUE DES SYSTEMES INDUSTRIELS. Edition 2000.
- [62] Carty RH, Mazumder MM, Schreider JD, Pangborn JB. Thermochemical hydrogen production. Chicago, IL: Gas Research Institute for the Institute of Gas Technology; 1981. 1-4: GRI-80/0023.
- [63] Fletcher EA. Solar thermal processing: a review. Journal of Solar Energy Engineering 2001; 123:63-74.
- [64] Orhan MF, Dincer I, Rosen MA. The oxygen production step of a copper-chlorine Thermochemical water decomposition cycle for hydrogen production: energy and exergy analyses. Chemical Engineering Science 2009; 64: 860 - 9.

- [65] Orhan MF, Dincer I, Rosen MA. Energy and exergy analyses of the fluidized bed of a copperechlorine cycle for nuclear-based hydrogen production via thermochemical water decomposition. *Chemical Engineering Research and Design* 2009; 87: 684 - 94.
- [66] Orhan MF, Dincer I, Rosen MA. Thermodynamic analysis of the copper production step in a copper chlorine cycle for hydrogen production. *Thermochimica Acta* 2008; 480:22 - 9.
- [67] Orhan MF, Dincer I, Rosen MA. Energy and exergy assessments of the hydrogen production step of a copperechlorine thermochemical water splitting cycle driven by nuclear-based heat. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008; 33: 6456 - 66.
- [68] Orhan MF, Dincer I, Rosen MA. Energy and exergy analyses of the drying step of a copperechlorine thermochemical cycle for hydrogen production. *International Journal of Exergy* 2009;6(6):793 - 808.
- [69] Lewis MA, Masin JG, O'Hare PA. Evaluation of alternative thermochemical cycles - part I. The methodology *International Journal of Hydrogen Energy* 2009; 34 (9):4115 - 24.
- [70] Lewis MA, Ferrandon MS, Tatterson DF, Mathias P. Evaluation of alternative Thermochemical cycles e part III further development of the Cu-Cl cycle. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009; 34(9):4136-45.
- [71] M. Tolga Balta, Ibrahim Dincer, Arif Hepbasli. Energy and exergy analyses of a new four-step copperechlorine cycle for hydrogen production. Article history: Received 25 January 2010 *Energy* 35 (2010) 3263-3272.
- [72] Lewis MA, Masin J, Taylor A. Evaluation of alternative thermochemical cycle. In: Presentation at AIChE annual meeting, 12-17 November 2006, San Francisco.
- [73] Rosen MA, Naterer GF, Sadhankar R, Suppiah S. Nuclear-based hydrogen production with a thermochemical copperechlorine cycle and supercritical water reactor. In: Proceedings of the Canadian hydrogen association workshop: building Canadian strength with hydrogen systems, Montreal, paper A1; 2006. p. 1-20.
- [74] Moran M.J., Shapiro H. N., *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*, 6th ed., Wiley, US, 2007.
- [75] National Institute of Standards and Technology (NIST), <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, June 2005.
- [76] National Institute of Standards and Technology (NIST), <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>; 2009 [accessed 07.10.09].
- [77] **Howard N.** Shapiro, Michael J. Moran, *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*,

John Wiley & Sons, Inc. Copyright c 2006,

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [78] **I. Dincer, M.A. Rosen**, Exergy: Energy, Environment and Sustainable Development,
Elsevier, London, 2007
- [79] National Institute of Standards and Technology (NIST), www.webbook.nist.gov/ June2005.

ANNEXE A

Nom du cycle	Liste des éléments	nombre d'étapes chimiques	maximum température (° C)	Réactions	température (° C)
ZnO/Zn [20]	Zn	2	2000	$ZnO \xrightarrow{Zn + \frac{1}{2}O_2}$ $Zn+H_2O \xrightarrow{ZnO+H_2}$	(2000 °C) (1100°C)
Fe3O4/FeO [25]	Fe	2	2200	$Fe_3O_4 \xrightarrow{3FeO + \frac{1}{2}O_2}$ $3FeO+H_2O \xrightarrow{Fe_3O_4+H_2}$	(2200°C) (400°C)
In2O3/In2O [42]	In	2	2200	$In_2O_3 \xrightarrow{In_2O+O_2}$ $In_2O+2H_2O \xrightarrow{In_2O_3+2H_2}$	(2200°C) (800°C)
SnO2/Sn [42]	Sn	2	2650	$SnO_2 \xrightarrow{Sn+O_2}$ $Sn+2H_2O \xrightarrow{SnO_2+2H_2}$	(2650°C) (600°C)
MnO/MnSO4 [42,50]	Mn, S	2	1100	$MnSO_4 \xrightarrow{MnO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2}$ $MnO+H_2O+SO_2 \xrightarrow{MnSO_4+H_2}$	(1100 °C) (250°C)
FeO/FeSO4 [50]	Fe, S	2	1100	$FeSO_4 \xrightarrow{FeO + SO_2 + \frac{SO_3}{2}}$ $FeO+H_2O+SO_2 \xrightarrow{FeSO_4+H_2}$	(1100°C) (250°C)
CoO/CoSO4 [50]	Co, S	2	1100	$CoSO_4 \xrightarrow{CoO + SO_2 + \frac{4+1}{2}O_2}$ $CoO+H_2O+SO_2 \xrightarrow{CoSO_4+H_2}$	(1100°C) (200°C)
Fe3O4/FeCl2 [51]	Fe, Cl	2	1500	$Fe_3O_4 + 6HCl \xrightarrow{3FeCl_2 + 3H_2O + \frac{1}{2}O_2}$ $3FeCl_2 + 4H_2O \xrightarrow{Fe_3O_4+6HCl+H_2}$	(1500°C) (700°C)
FeSO4 Julich [7]	Fe, S	2	1800	$3FeO(s)+H_2O \xrightarrow{Fe_3O_4(s)+H_2}$ $Fe_3O_4(s) + FeSO_4 \xrightarrow{3Fe_2O_3(s) + 3SO_2(g) + O_2}$ $3Fe_2O_3(s)+3SO_2 \xrightarrow{3FeSO_4+3FeO(s)}$	(200°C) (800°C) (1800°C)
FeSO4_4 [50]	Fe, S	2	2300	$3FeO(s)+H_2O \xrightarrow{Fe_3O_4(s)+H_2}$ $Fe_3O_4(s)+ 3SO_3(g) \xrightarrow{3FeSO_4 + \frac{1}{2}O_2}$ $FeSO_4 \xrightarrow{FeO+SO_3}$	(200°C) (300°C) (2300°C)
C7 IGT [42]	Fe, S	2	1000	$Fe_2O_3(s)+2SO_2(g)+H_2O \xrightarrow{2FeSO_4(s)+H_2}$ $2FeSO_4(s) \xrightarrow{Fe_2O_3(s)+SO_2(g)+SO_3(g)}$ $SO_3(g) \xrightarrow{SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)}$	(125°C) (700°C) (1000°C)
Shell Process [7]	Cu, S	2	1750	$6Cu(s)+3H_2O \xrightarrow{3Cu_2O(s)+3H_2}$ $Cu_2O(s) + 2SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{2CuSO_4}$ $2Cu_2O(s)+2CuSO_4 \rightarrow 6Cu+2SO_2+3O_2$	(500°C) (300°C) (1750°C)
CuSO4 [52]	Cu, S	2	1500	$Cu_2O(s)+H_2O(g) \xrightarrow{Cu(s)+Cu(OH)_2}$ $Cu(OH)_2+SO_2(g) \xrightarrow{CuSO_4+H_2}$ $CuSO_4 + Cu(s) \xrightarrow{Cu_2O(s) + SO_2 + \frac{1}{2}O_2}$	(1500°C) (100°C) (1500°C)
LASL BaSO4 [53]	Ba, Mo, S	3	1300	$SO_2+H_2O+BaMoO_4 \xrightarrow{BaSO_3+MoO_3+H_2O}$ $BaSO_3+H_2O \xrightarrow{BaSO_4+H_2}$ $BaSO_4(s) + MoO_3(s) \xrightarrow{BaMoO_4(s) + SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2}$	(300°C) (1300°C)
Mark 9 [5,54]	Fe, Cl	3	900	$3FeCl_2+4H_2O \xrightarrow{Fe_3O_4+6HCl+H_2}$ $Fe_3O_4 + \frac{3}{2}Cl_2 + 6HCl \xrightarrow{3FeCl_3 + 3H_2O + \frac{1}{2}O_2}$ $3FeCl_3 \xrightarrow{3FeCl_2 + \frac{3}{2}Cl_2}$	(680°C) (900°C) (420°C)

Nom du cycle	Liste des éléments	Nombre d'étapes chimiques	maximum température (° C)	Réactions	température (° C)
Euratom 1972 [7]	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)
Cr, Cl Julich [7,55]	Cr, Cl	3	1600	$2\text{CrCl}_2(\text{s, Tf} = 815^\circ\text{C}) + 2\text{HCl}$ $2\text{CrCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2$ $2\text{CrCl}_3(\text{s, Tf} = 1150^\circ\text{C})$ $2\text{CrCl}_2(\text{s}) + \text{Cl}_2$ $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	(200°C) (1600°C) (1000°C)
Mark 8 [5,54]	Mn, Cl	3	1000	$6\text{MnCl}_2(\text{l}) + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 12\text{HCl} + 2\text{H}_2$ $3\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s}) + 12\text{HCl}$ $6\text{MnCl}_2(\text{s}) + 3\text{MnO}_2(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}$ $3\text{MnO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{O}_2$	(700°C) (100°C) (1000°C)
Ta Funk [7]	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)
Mark 3 Euratom JRC Ispra (Italy) [5,56]	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)
				$2\text{VOCl}_2(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$ $2\text{VOCl}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ $2\text{VOCl}_3(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{VOCl}_2(\text{s})$	(1700°C) (200°C)
Bi, Cl [42]	Bi, Cl	3	1700	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $2\text{BiCl}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{BiCl}_3 + \text{H}_2$ $2\text{BiCl}_3(\text{Tf} = 233^\circ\text{C, Teb} = 441^\circ\text{C})$ $2\text{BiCl}_2 + \text{Cl}_2$	(1000°C) (300°C) (1700°C)
Fe, Cl Julich [42]	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)
Fe, Cl Cologne [42,57]	Fe, Cl	3	1800	$\frac{3\text{Fe}}{2}\text{O}(\text{s}) + \frac{\text{H}_2}{2}\text{F}_2(\text{s}) + 2.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 2.5\text{H}_2$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} \rightarrow 3\text{FeCl}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $3\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightarrow \frac{3}{2}\text{FeO}(\text{s}) + \frac{3}{2}\text{FeCl}_2(\text{s}) + 6\text{HCl}$	(1000°C) (1800°C) (700°C)
Mark 2 [5]	Mn, Na	3	900	$\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{NaOH}$ $2\text{Na}_2\text{O} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ $2\text{Na}_2\text{O} + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $4\text{NaOH} + 2\text{MnO}_2(\text{s})$ $2\text{MnO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2$	(900°C) (100°C) (600°C)
Li, Mn LASL [5]	Mn, Li	3	1000	$6\text{LiOH} + 2\text{Mn}_3\text{O}_4$ $3\text{Li}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ $3\text{Li}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{LiOH} + 3\text{Mn}_2\text{O}_3$ $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	(70°C) (80°C) (1000°C)
Mn PSI [58,59]	Mn, Na	3	1500	$2\text{MnO} + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaMnO}_2 + \text{H}_2$ $2\text{NaMnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}$ $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{l}) \rightarrow 2\text{MnO}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2$	(800°C) (100°C) (1500°C)

Nom du cycle	Liste des éléments	nombre d'étapes chimiques	maximum température (° C)	Réactions	température (° C)
Fe, M ORNL [42]	Fe, (M ¼ Li, K, Na)	3	1300	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{MOH} \rightarrow 3\text{FeO} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ $3\text{MFeO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{MOH} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3$ $3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2$	(500°C) (100°C)
Sn Souriau [60]	Sn	3	1700	$\text{Sn}(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + 2\text{H}_2$ $2\text{SnO}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{SnO} + \text{O}_2$ $2\text{SnO}(\text{s}) \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Sn}(\text{l})$	(400°C) (1700°C) (700°C)
Co ORNL [42]	Co, Ba	3	1000	$\text{CoO}(\text{s}) + x\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{s})$ $\text{BaxCoOy}(\text{s}) + (\text{y-x}-1)\text{H}_2 + (1+2\text{x-y})\text{H}_2\text{O}$ $\text{BaxCoOy}(\text{s}) + x\text{H}_2\text{O}$ $x\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{CoO}(\text{y-x})(\text{s})$ $\text{CoO}(\text{y-x})(\text{s}) \rightarrow \text{CoO}(\text{s}) + (\text{y-x}-1)/2\text{O}_2$	(850°C) (100°C) (1000°C)
Ce, Ti ORNL [42,61]	Ce, Ti, Na	3	1300	$2\text{CeO}_2(\text{s}) + 3\text{TiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + 3\text{TiO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $\text{Ce}_2\text{O}_3 + 3\text{TiO}_2 + 6\text{NaOH}$ $2\text{CeO}_2 + 3\text{Na}_2\text{TiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ $\text{CeO}_2 + 3\text{NaTiO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CeO}_2(\text{s}) + 3\text{TiO}_2(\text{s}) + 6\text{NaOH}$	(800-1300°C) (800°C) (150°C)
Ce, Cl GA [62]	Ce, Cl	3	1000	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $2\text{CeO}_2 + 8\text{HCl} \rightarrow 2\text{CeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ $2\text{CeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CeO}_2 + 6\text{HCl} + \text{H}_2$	(1000°C) (250°C) (800°C)

ANNEXE B

Evaluation pratique de l'exergie d'un gaz parfait

Par définition, le gaz parfait est un fluide dépourvu de toute interaction entre molécules. Les gaz réels à faible pression ont un comportement qui se rapproche de celui des gaz parfaits : à faible densité, les molécules sont en moyenne plus éloignées les unes des autres, et les possibilités d'interactions (attraction ou répulsion) ont de moins en moins d'importance. Il est raisonnable d'estimer les propriétés d'un fluide par les lois des gaz parfaits lorsque la pression est modérée (maximum 1 MPa, pour fixer les idées) ou lorsque la température est nettement supérieure à la température critique du fluide.

Pour une mole d'un gaz parfait, on peut écrire :

$$H_1 - H_0 = \int_{T_0}^{T_1} C_P(T) dT \quad (\text{A.1})$$

$$S_1 - S_0 = \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_P(T)}{T} dT - R \ln \frac{P_1}{P_0} \quad (\text{A.2})$$

Où R est la constante d'état des gaz parfaits

$$R = 8,31432 \text{ J/mol/K}$$

Si la chaleur spécifique à pression constante est représentée par un polynôme d'ordre 3, comme dans la table fournie en annexe :

$$C_P(T) = A + BT + C T^2 + D T^3 \quad (\text{A.3})$$

On peut écrire :

$$H_1 - H_0 = \int_{T_0}^{T_1} (A + BT + C T^2 + D T^3) dT$$

$$H_1 - H_0 = A (T_1 - T_0) + \frac{B}{2} (T_1^2 - T_0^2) + \frac{C}{3} (T_1^3 - T_0^3) + \frac{D}{4} (T_1^4 - T_0^4) \quad (\text{A.4})$$

$$S_1 - S_0 = \int_{T_0}^{T_1} \left(\frac{A + BT + C T^2 + D T^3}{T} \right) dT - R \ln \frac{P_1}{P_0}$$

$$S_1 - S_0 = A \ln \frac{T_1}{T_0} + B (T_1 - T_0) + \frac{C}{2} (T_1^2 - T_0^2) + \frac{D}{3} (T_1^3 - T_0^3) - R \ln \frac{P_1}{P_0} \quad (\text{A.5})$$

En appliquant l'équation de La fraction de l'énergie E qui est transformable en travail est déterminée par le théorème de Gouy, (A.6),

$$E = (H_1 - H_2) - T_0 (S_1 - S_2) \quad (\text{A.6})$$

On obtient pour expression de l'exergie d'un gaz parfait à T_1, P_2 :

$$E_1(T_1, P_1) = (H_1 - H_0) - T_0 (S_1 - S_0) \quad (\text{A.7})$$

Expression dans laquelle il suffit de substituer (A.4) et (A.5).

Dans un diagramme (T, S), tous les états d'exergie nulle sont représentés par une droite ayant pour équation :

$$H - H_0 - T_0 (S - S_0) = 0 \quad (\text{A.8})$$

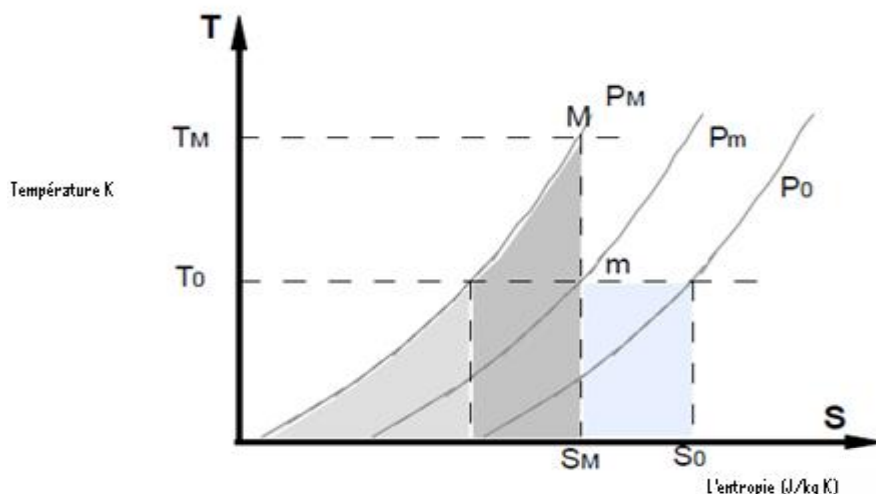
Si on considère un écart de température suffisamment faible pour que la chaleur spécifique puisse être considérée constante :

$$T - T_0 = T_0 (S - S_0) / C_P \quad (\text{A.9})$$

Cette droite est tangente en (T_0, P_0) à l'isobare P_0 d'équation :

$$S - S_0 = C_P \ln(T/T_0) \quad (\text{A.10})$$

Tous les états dont l'exergie est positive sont représentés par le demi-plan au dessus de cette droite. En se rappelant que dans le diagramme (T, S), l'enthalpie d'un fluide dans l'état M est représentée par la surface comprise entre l'isobare PM, l'isentropique SM et l'axe S (hachures droites sur la figure suivante), et que pour un gaz parfait l'enthalpie est indépendante de la pression, il est aisé de représenter l'exergie par une surface sur ce même diagramme. La construction se déduit de l'équation (A.8). L'enthalpie dans l'état de référence $H_0(T_0, P_0)$ est égale pour un gaz parfait à l'enthalpie à (T_M, P_M) (hachures horizontales), si bien que $H - H_0$ est représenté par les hachures entrecroisées. Le terme $T_0(S - S_0)$ est représenté par l'aire du rectangle délimité par les isentropiques et S_M, S_0 l'isotherme T_0 et l'axe horizontal (hachures obliques). L'exergie est donc égale représentée par la somme des aires à hachures obliques et à hachures entrecroisées.



On établira aisément les diagrammes correspondants dans les cas où $P_M < P_0$ ou lorsque où

$$T_M < T_0$$

ANNEXE C**Définition de l'enthalpie libre :**

La fonction enthalpie libre G est définie par l'expression :

$$G = H - TS$$

G est une fonction d'état extensive

Relation de Gibbs-Helmholtz :

La relation suivante est appelée relation de Gibbs-Helmholtz. Elle exprime la relation qui existe entre l'enthalpie libre et l'enthalpie interne.

$$\frac{\delta}{\delta T} \left(\frac{G}{T} \right) P = - \frac{H}{T^2}$$

ANNEXE D

BILAN THERMIQUE

La figure 1 présente un schéma d'un absorbeur et ses différents éléments.

On commence par un bilan énergétique du fluide caloporteur (eau), qui amène à une équation partielle température, la distance le long du tube absorbeur est indiquée par z .

Donc l'équation du fluide caloporteur pendant le temps t dans un élément de la longueur Δz à la position z est donnée par :

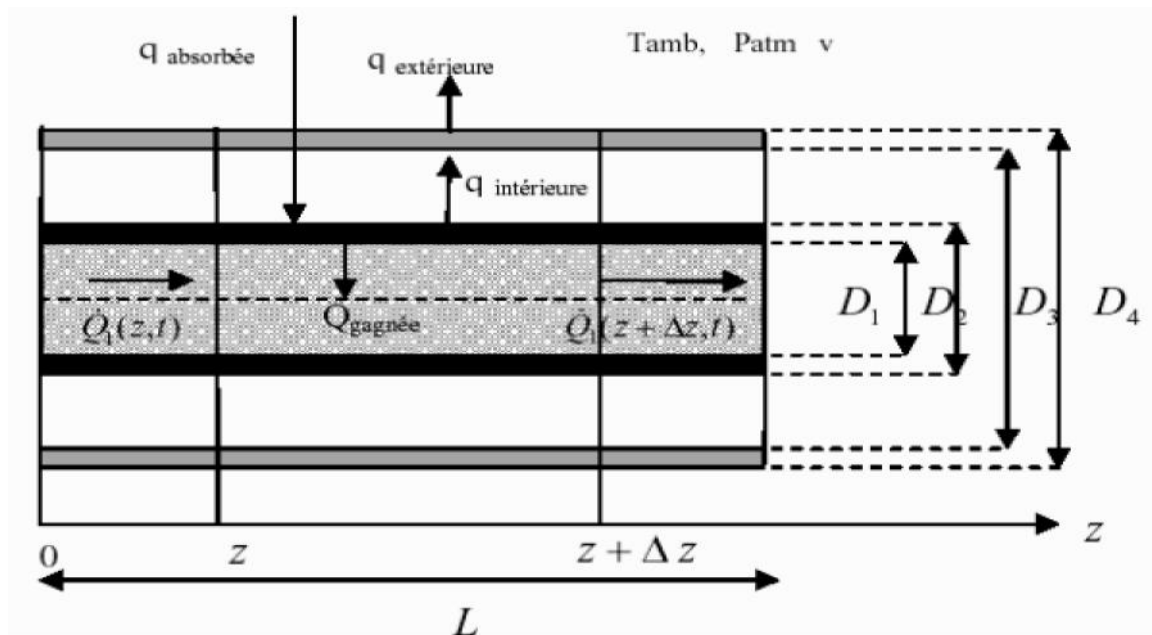


Fig. 1: Schéma de l'absorbeur

$$\frac{\partial(\Delta Q_1(z, t))}{\partial t} = \dot{Q}_1(z, t) - \dot{Q}_1(z + \Delta z, t) + q_{gagnée}(z, t)\Delta z \quad (1)$$

$q_{gagnée}$ Est le transfert thermique entre l'absorbeur et le fluide caloporteur.

D'après la loi de la thermodynamique on a :

$$\Delta Q_1(z, t) = \rho_1 c_1 A_1 \Delta z T_1(z, t) \quad (2)$$

Avec :

ρ_1 , c_1 et T_1 sont la densité, la chaleur spécifique et la

Température du fluide caloporteur respectivement où ρ_1 , c_1 dépendent de la température T_1

On sait que :

$$\dot{Q}_1(z, t) = \frac{\partial Q_1(z, t)}{\partial t} = \rho_1 c_1 \dot{V} T_1(z, t) \quad (3)$$

Avec :

\dot{V} Est le débit volumique du fluide caloporteur Après l'insertion de l'équation (2) et (3) dans l'équation (1) on trouve :

$$\rho_1 c_1 A_1 \Delta z \frac{\partial T_1(z, t)}{\partial t} = \rho_1 c_1 \dot{V} T_1(z, t) - \rho_1 c_1 \dot{V} T_1(z + \Delta z, t) + q_{gagnée}(z, t) \Delta z \quad (4)$$

Après des simplifications l'équation (4) devient :

$$\rho_1 c_1 A_1 \frac{\partial T_1(z, t)}{\partial t} = -\rho_1 c_1 \dot{V} \frac{\partial T_1(z, t)}{\partial z} + q_{gagnée}(z, t) \Delta z \quad (5)$$

ANNEXE E

Dans l'annexe E les résultats obtenus par l'analyse de cycle thermochimique de chlorure de cuivre à quatre étapes. Qui a été développé pour étudier les possibilités de production d'hydrogène utilisant la chaleur solaire.

Premier diagramme sur les effets de la température de réaction sur la chaleur de réaction pour l'étape combinée.

i) ETAPE COMBINEE

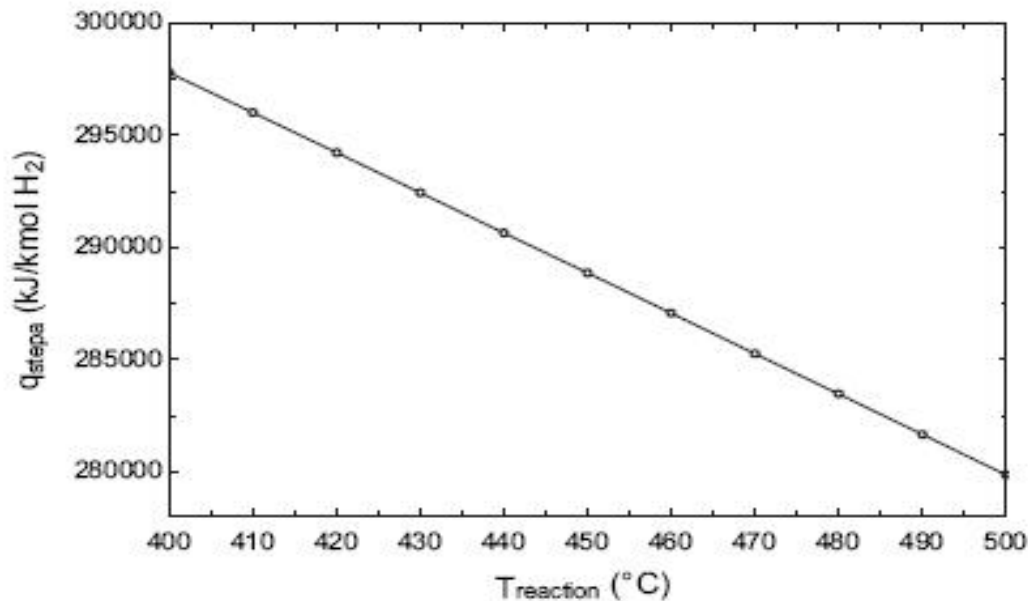


Figure.1 : Effets de la température de réaction sur la chaleur de réaction pour l'étape de Combinaison.

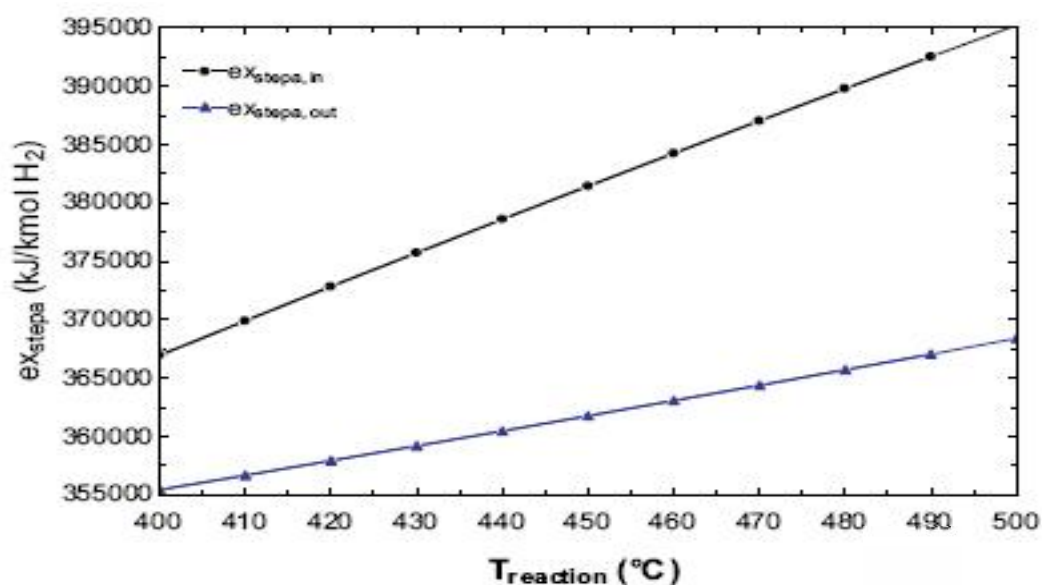


Figure. 2 : La relation entre la température de réaction et l'exergie d'entrée et de sortie de L'étape Combinée (a) à la température de référence 25 °C.

ii) ETAPE DE PRODUCTION DE CUIVRE

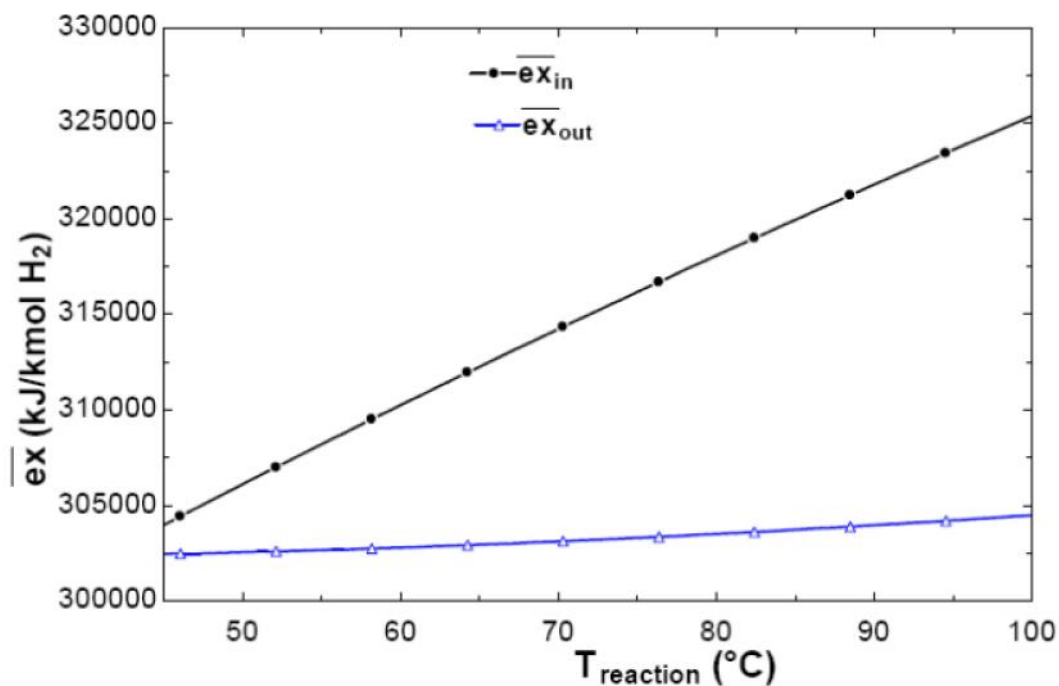


Figure. 3 : la variation de l'exergie d'entrée et de sortie en fonction de la variation de la Température de La réaction a la température d'environnement.

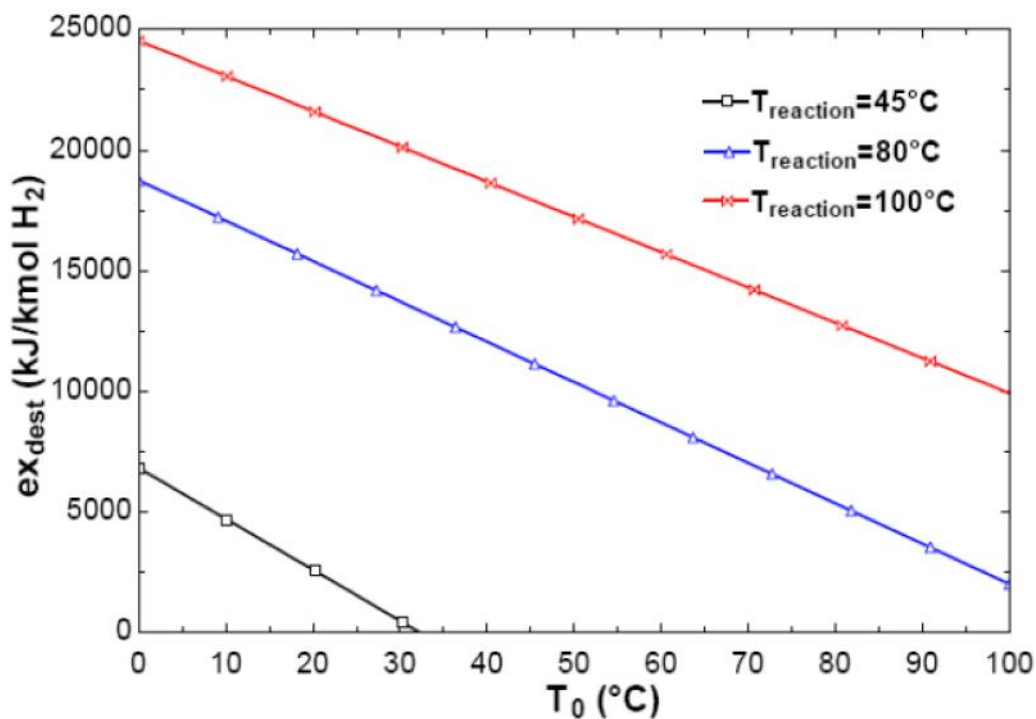


Figure. 4 : Variation de l'exergie détruite en fonction de la température ambiante pour Différentes Températures de réaction.

iii) ETAPE DE SECHAGE

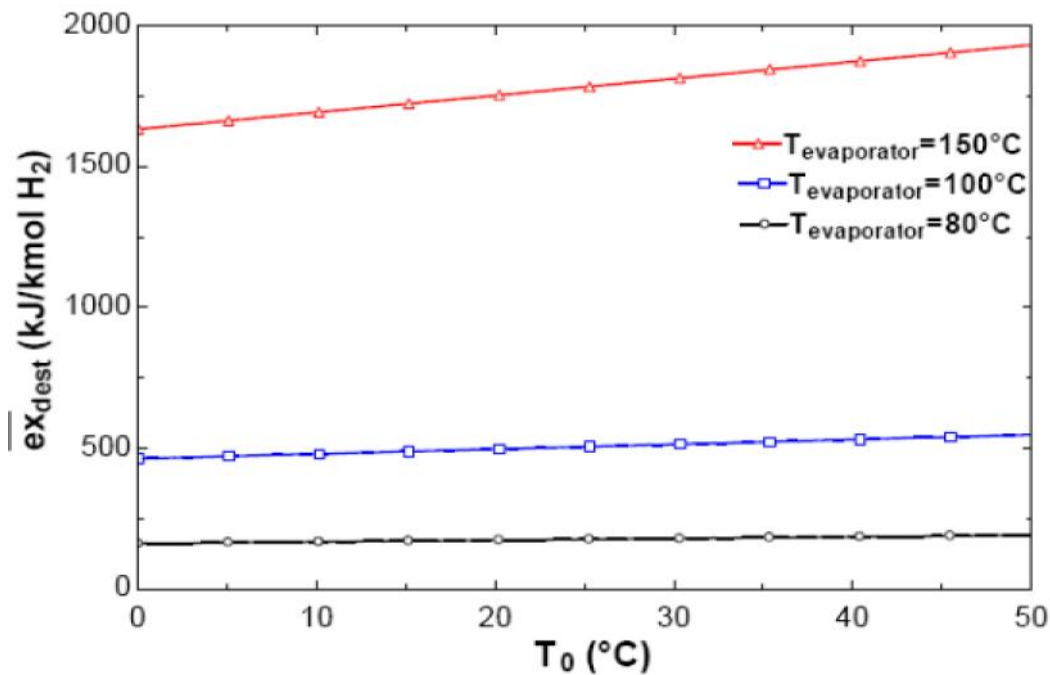


Figure. 4 : Variation de l'exergie détruite en fonction de la température ambiante pour plusieurs Valeurs de la température de réaction.

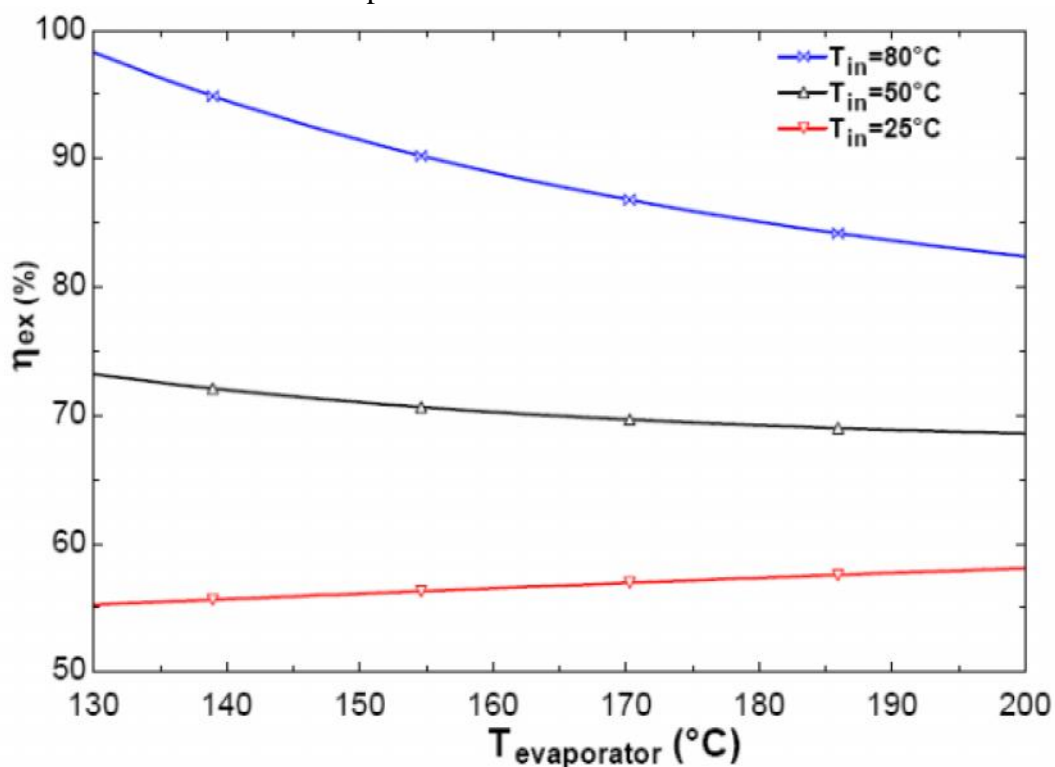


Figure.7 : Variation du rendement exergetique en fonction de la température du séchage pour Plusieurs valeurs de températures d'entrée.

iv) ETAPE DE PRODUCTION D'HYDROGENE

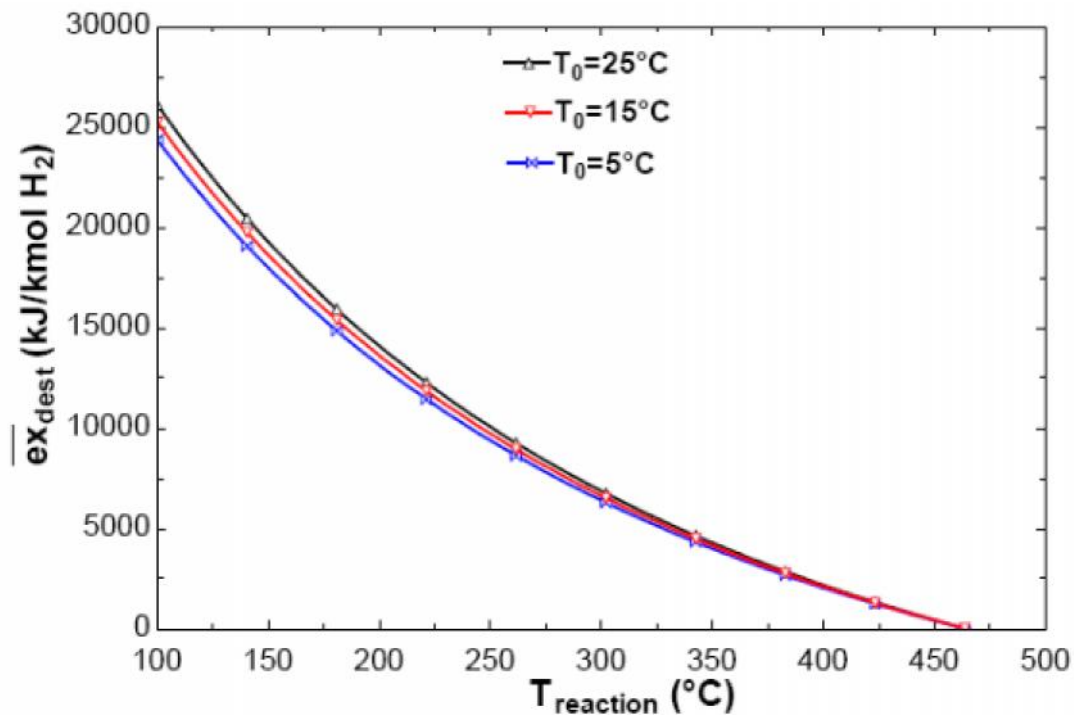


Figure.8 : Variation de l'exergie détruite en fonction de la température de réaction pour Plusieurs valeurs de températures ambiantes.

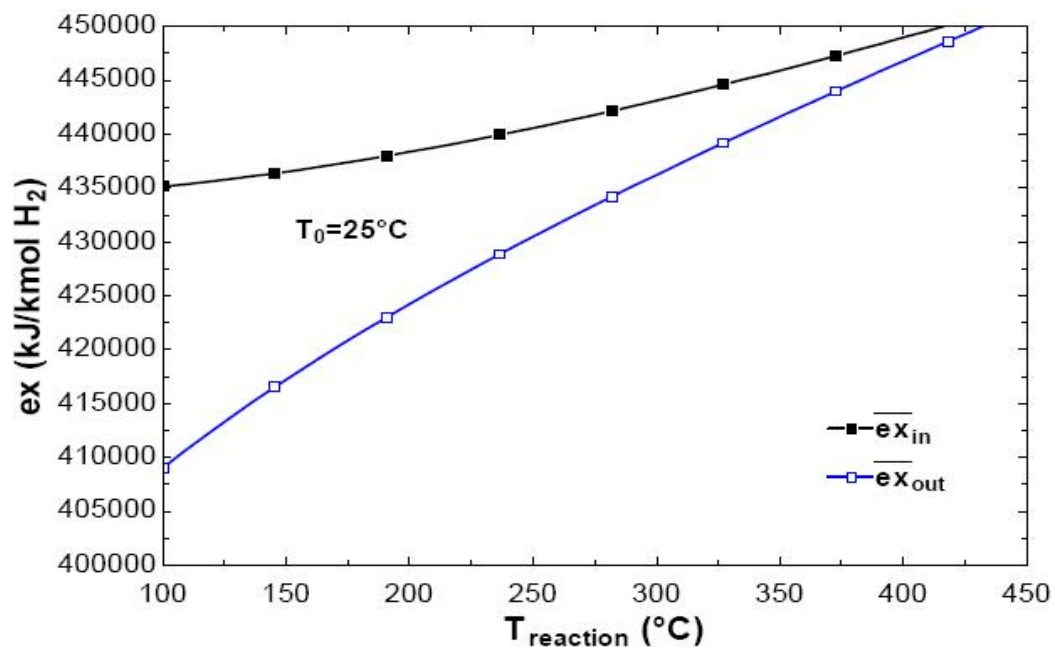


Figure. V.9 : Variation de l'exergie entrante et sortante en fonction de la variation de la Température de la réaction