

Conversion thermochimique d'hydrocarbures assistée par plasma au service de la transition énergétique

laurent.fulcheri@mines-paristech.fr

PERSEE Centre Procédés, Energies
Renouvelables et Systèmes Energétiques

Plan

- Contexte
- Conversion thermochimique
- Thermodynamique
- *Decarbonation* Directe du Méthane pour la co-production de CB & H₂
- Conclusion

Contexte

- Epuisement des ressources fossiles (conventionnelles)
- Démographie croissante
- **Réchauffement climatique global** et autres impacts environnementaux: NO_x, CO_v, particules,...
- Total des émissions mondiales anthropiques : 36 10⁹ tonnes CO₂ eq. (80 % combustibles fossiles)

Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica

J. R. Petit*, J. Jouzel†, D. Raynaud*, N. I. Barkov‡, J.-M. Barnola*, I. Basile*, M. Bender§, J. Chappellaz*, M. Davis||, G. Delaguer†, M. Delmotte*, V. M. Kotlyakov¶, M. Legrand*, V. Y. Lipenkov‡, C. Lorius*, L. Pépin*, C. Ritz*, E. Saltzman|| & M. Stievenard†

* Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, CNRS, BP96, 38402, Saint Martin d'Hères Cedex, France

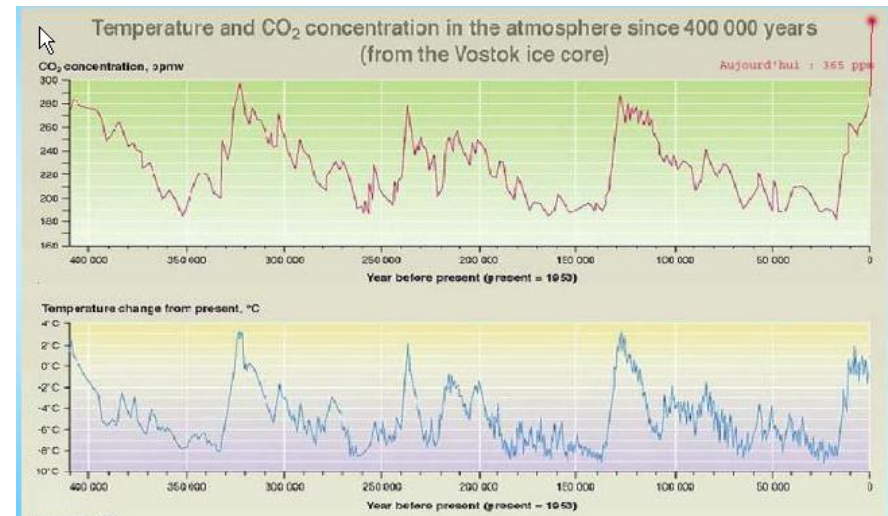
† Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (UMR CEA/CNRS 1572), L'Orme des Merisiers, Bât. 709, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

‡ Arctic and Antarctic Research Institute, Beringa Street 38, 199397, St Petersburg, Russia

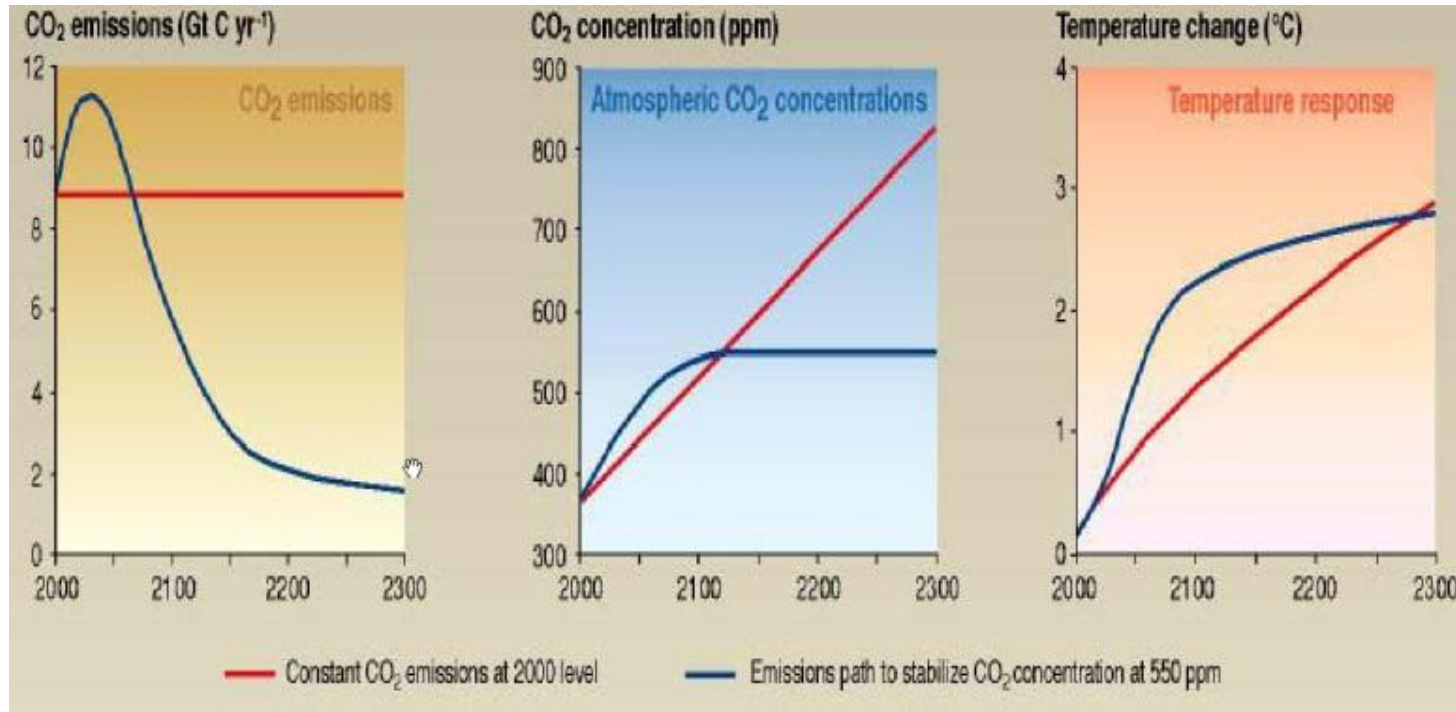
§ Department of Geosciences, Princeton University, Princeton, New Jersey 08544-1003, USA

|| Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science, University of Miami, 4600 Rickenbacker Causeway, Miami, Florida 33149, USA

¶ Institute of Geography, Staromonetny, per 29, 109017, Moscow, Russia



Facteur 4



- Objectif UE : réduction de 80% des émissions de CO₂ en 2050 (facteur 4)

Secteur de l'énergie

- Impérative et urgente nécessité d'une transition énergétique radicale.
- Marché de plusieurs Milliards € a émergé dans le secteur de l'Energie : Chine, Allemagne, Japon, USA... investissent massivement dans les technologies vertes
- **Les ER (photovoltaïque, solaire à concentration, hydro, éolien, biomasse) doivent/vont contribuer significativement au mix énergétique à l'horizon 2025**

Mais...

- Principales limites pour un déploiement à grande échelle :
 - Coûts
 - **Production – Consommation**
 - Applications **mobiles** (voitures, camions, bateaux, avions,...)
- Le **stockage** et le **transport** d'énergie doit faire partie intégrante des systèmes énergétiques du futur

Stockage d'énergie

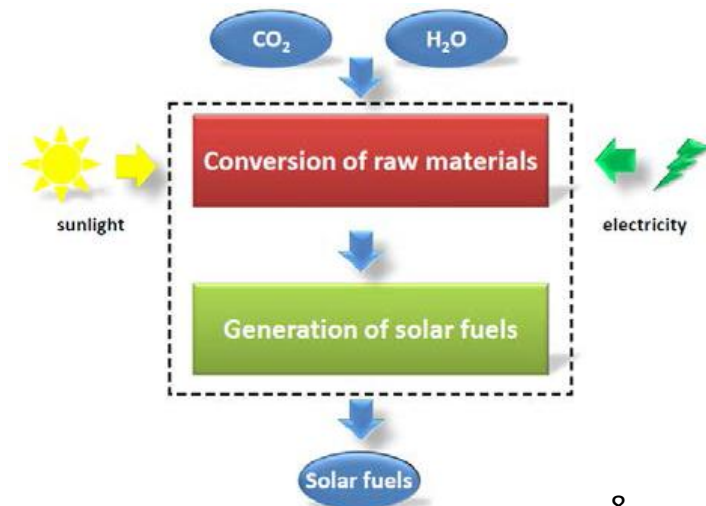
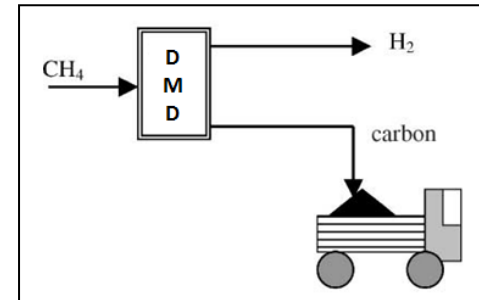
**Masse nécessaire pour stocker l'équivalent 1 kg de pétrole
(11,6 kWh - 1,3 litre - 0,55 US gallon)**

Bois	Batterie Plomb	H ₂ Comprimé	Hydraulique	Chaleur
2,22 kg Utilisation exclusive 2 m ² terrain / 1 an	300 kg batteries	Réservoir 15 to 30 kg , capacité 30 litres	43 tonnes 100 m	10 °C 1 tonne eau

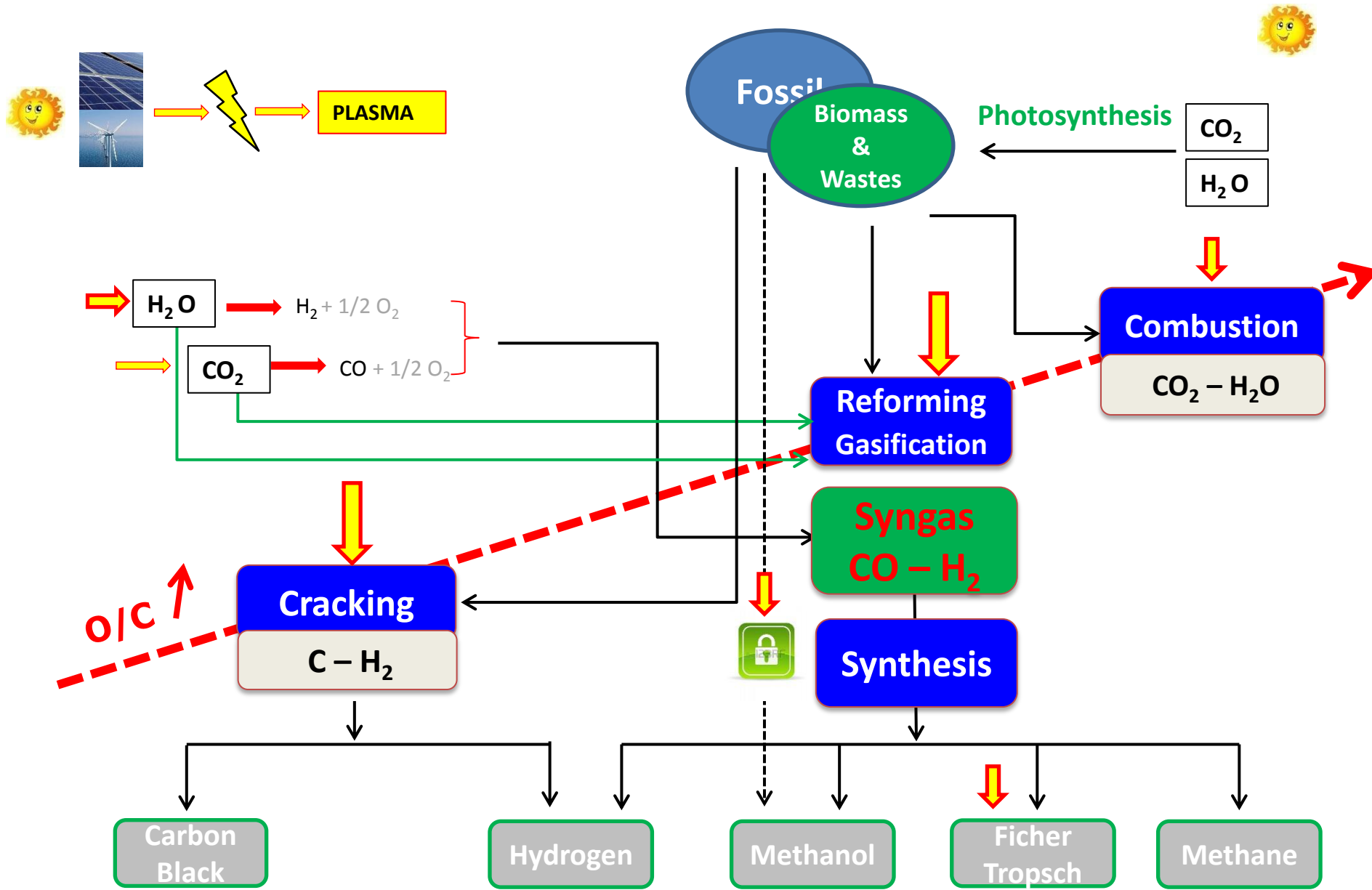
- La conversion d'énergie électrique en **carburants de synthèse** constitue un enjeu majeur et les carburants de synthèse "verts" vont devenir **un vecteur majeur pour le stockage et le transport d'énergie.**
- Les carburants de synthèse constituent une des solutions pour répondre à la problématique **production / demande** à partir d'électricité Renouvelable
- Solution pour les applications **mobiles.**

Options ?

- **Court-Moyen terme**
 - #0 Capture & Séquestration
 - #1 Biomasse
 - #2 retro-conversion CO_2
 - #3 Decarbonation Directe de fossiles
- **Plus long terme : Fuels solaires à partir de CO_2 et H_2O**



Conversion thermochimique d'hydrocarbures



Thermodynamique
base = CH₄

Combustion (oxidation totale)

- $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ **-888 kJ.mole⁻¹**
- $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ **-393 kJ.mole⁻¹**
- $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ **-285 kJ.mole⁻¹**
- $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ **-283 kJ.mole⁻¹**
- $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ **-725 kJ.mole⁻¹**

Combustion du méthane : 40 % NRJ = Carbone (*bad boy*) 60 % = Hydrogène (*good boy*)

Sur un plan thermodynamique :

1 mole $\text{H}_2 \sim 1$ mole CO [ΔH (WGS) ~ 0]

Oxydation partielle (Gazéification / Reformage)

- $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ **-35 kJ.mole⁻¹**
- $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ **+248 kJ.mole⁻¹**
- $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ **+250 kJ.mole⁻¹**

Fortement endothermique excepté POx

SR ~ DR

Craquage – décomposition – réduction

- $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ **+75 kJ.mole⁻¹** (1.736 kWh.kg⁻¹ carbone)
- $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ **+285 kJ.mole⁻¹**
- $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ **+283 kJ.mole⁻¹**

**Production H₂ par craquage direct (38 kJ.mole⁻¹ H₂)
thermodynamiquement 8 fois moins couteuse que la décomposition
de l'eau (285 kJ.mole⁻¹ H₂)**

**Production H₂ par craquage direct (38 kJ.mole⁻¹ H₂)
thermodynamiquement 2 fois moins couteuse que SR (62 kJ.mole⁻¹ H₂
eq.)**

Réduction H₂O → H₂ et CO₂ → CO thermodynamiquement équivalents

Synthèse

Méthanation (Sabatier)

- $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ **-250 kJ.mole⁻¹**
- $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ **-252 kJ.mole⁻¹**

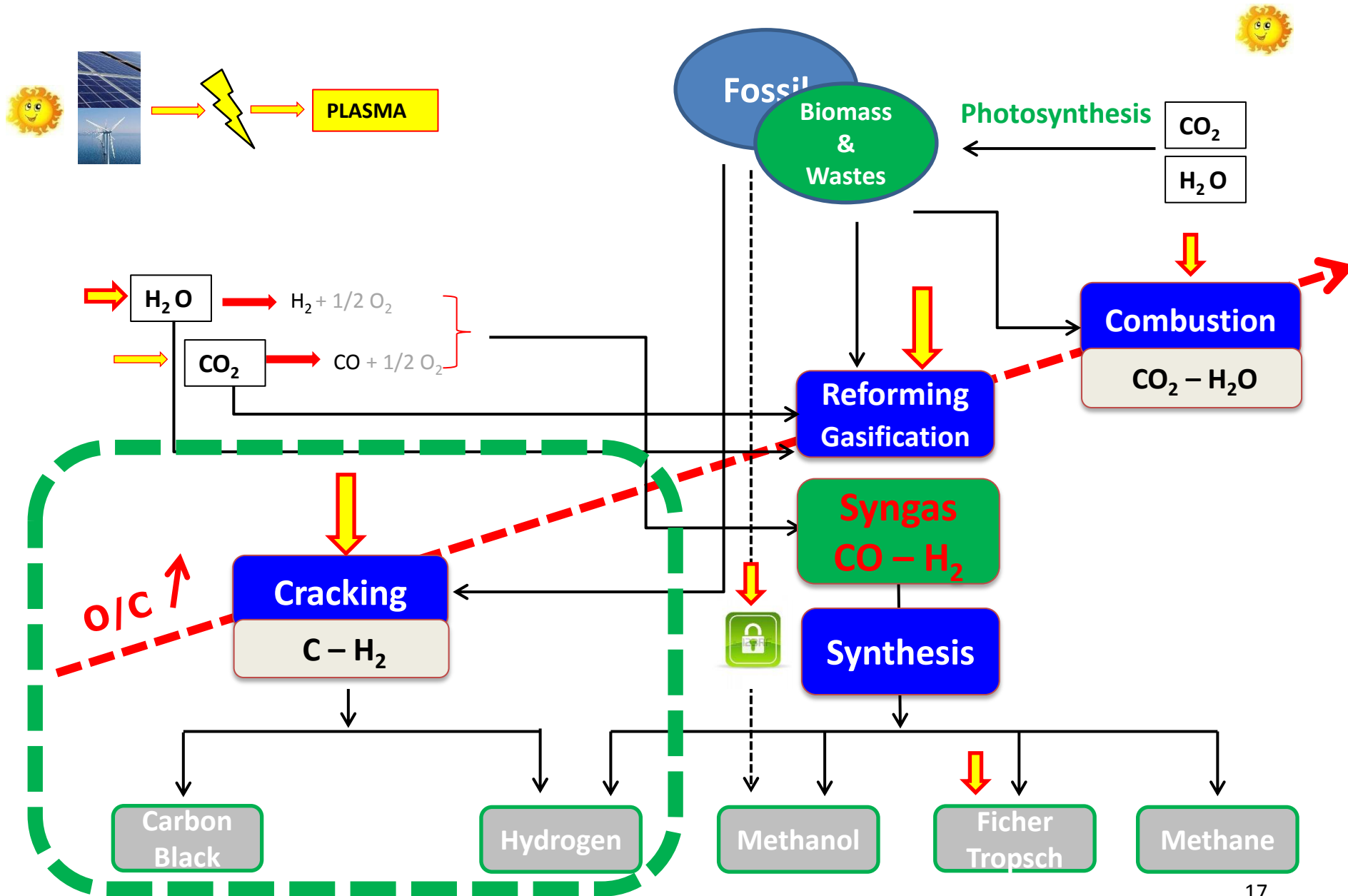
Méthanol

- $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ **-128 kJ.mole⁻¹**

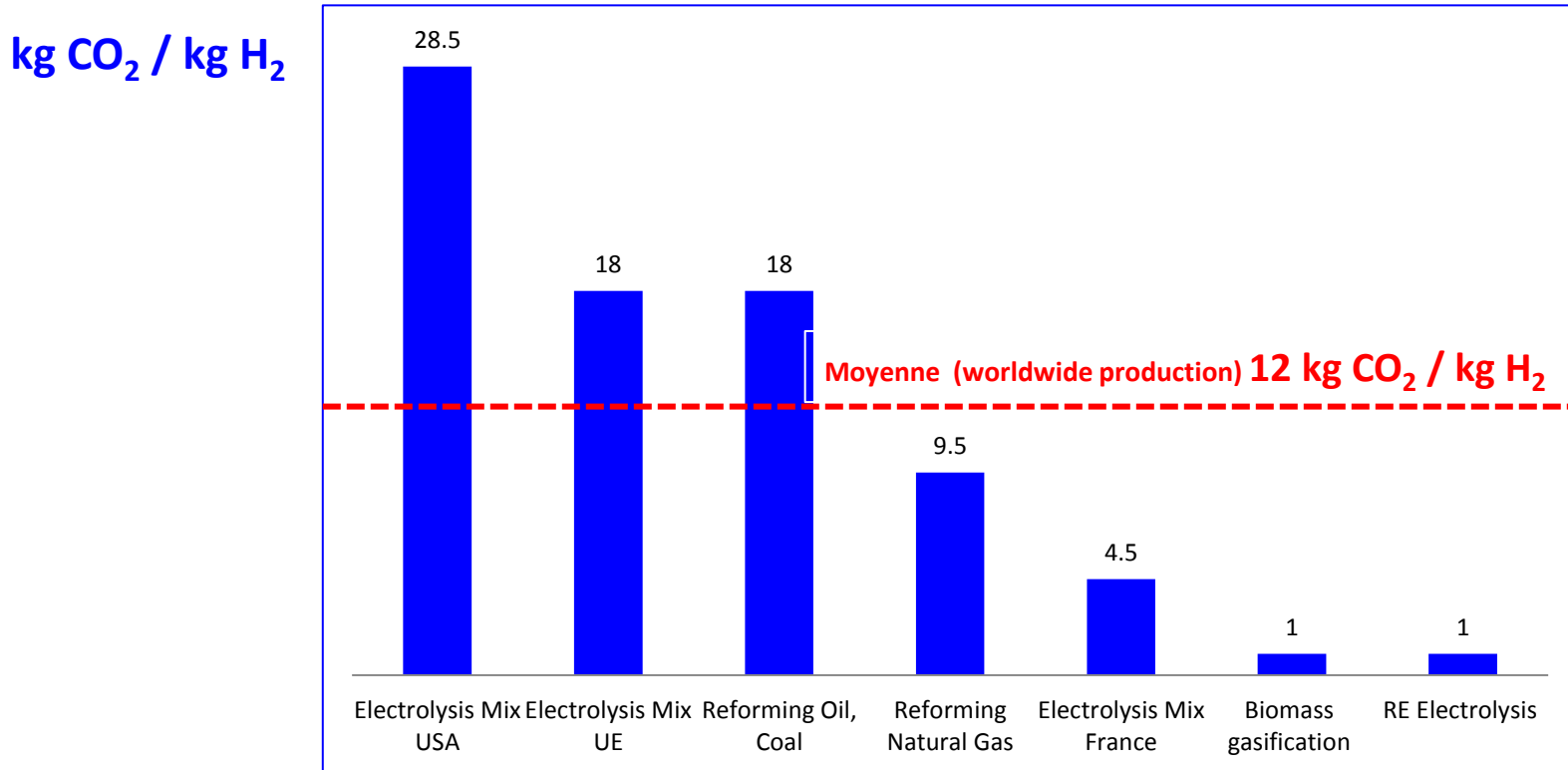
Les 2 réactions de méthanation (CO vs CO₂) sont

- **Exothermiques (idem pour FT)**
- **Thermodynamiquement équivalentes**

Decarbonation Directe du
Méthane pour la co-production
de Noirs de Carbone & H₂



Emissions de CO₂ des technologies actuelles de production H₂



Source DOE, 2013, Hydrogen production

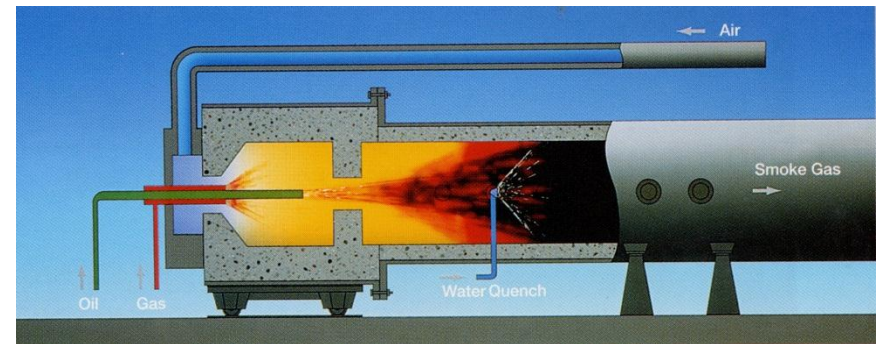
Contexte Industriel

Hydrogène

- Forme ultime énergie décarbonnée
- Production mondiale: 60 Millions tonnes par an (NH_3 & pétrochimie)
- 5% croissance annuelle
- 95% produit à partir de fossiles (SR méthane)
- **12 kg CO_2 eq. par kg H_2**
- **720 Millions tonnes CO_2 eq. par an**
- **2.25 % des émissions totales !!! (32 GT CO_2 eq. par an)**

Carbon Black

- Production mondiale : 10 Millions tonnes par an (90% industrie pneumatiques)
- 95% procédé *furnace* (combustion incomplete hydrocarbures lourds)



- **4 kg CO_2 eq. par kg of CB**
- **40 Millions tonnes CO_2 eq. par an**
- **0.125 % des émissions mondiales (32 GT CO_2 eq. per year)**

Nouveau Procédé Plasma



Pergamon

Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 20, No. 3, pp. 197–202, 1995
Copyright © 1995 International Association for Hydrogen Energy
Elsevier Science Ltd
Printed in Great Britain. All rights reserved
0360–3199/95 \$9.50 + 0.00

0360–3199(94)E0022–Q

FROM METHANE TO HYDROGEN, CARBON BLACK AND WATER

L. FULCHERI and Y. SCHWOB

Centre d'Energétique, Ecole des Mines de Paris, 06560 Sophia-Antipolis, France

(Received for publication 11 March 1994)

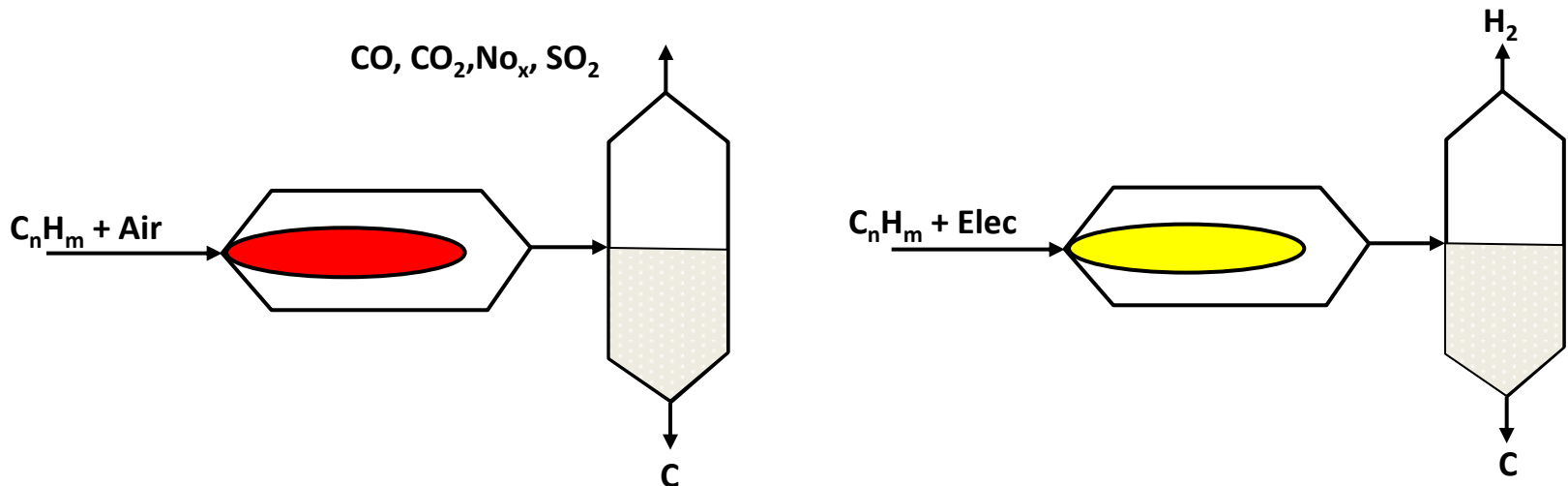
Abstract—Most of the total world production of hydrogen comes from vapor cracking of methane. Even though methane is the least carbogen of all hydrocarbons, steam conversion of one ton of methane is accompanied by the emission of about four tons of CO₂ into the atmosphere. Simple thermolysis of methane being no more endothermic than the vapor cracking reaction, cracking methane without any oxygen into carbon and hydrogen should, theoretically, be no more energy-expensive than existing processes. To be effective, such a thermolysis needs a very high temperature reaction which, with recent improvements in plasma technology, is now accessible. The main advantage of carrying out thermolysis at high temperature is that, while producing hydrogen, reaction conditions may also be favourable for carbon black production. From physical considerations related to existing processes, the authors present a theoretical study which could open the way to new *plasma-assisted* processes.

More anecdotally, a certain number of natural gas resources remain unexploited due to their isolation; it is theoretically possible to transform these resources into carbon and water without any external energy supply. It would then be possible to irrigate the desert while producing a solid state product whose transport may be easier than gas.

1993...2006 : 5 worldwide Patents

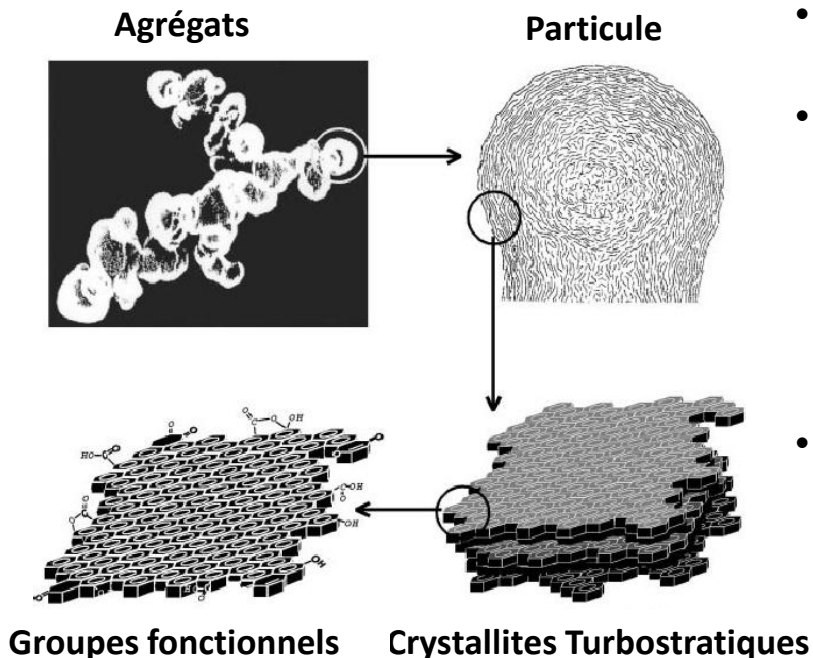
Principe – Enjeux

- $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$
- Remplacement d'une combustion incomplète par la décomposition thermique du Méthane en CB & H_2
- **Zéro CO_2**
- **100% conversion**
- **Co synthèse de 2 produits valorisables**
- **Nouveaux types / grades de CB**



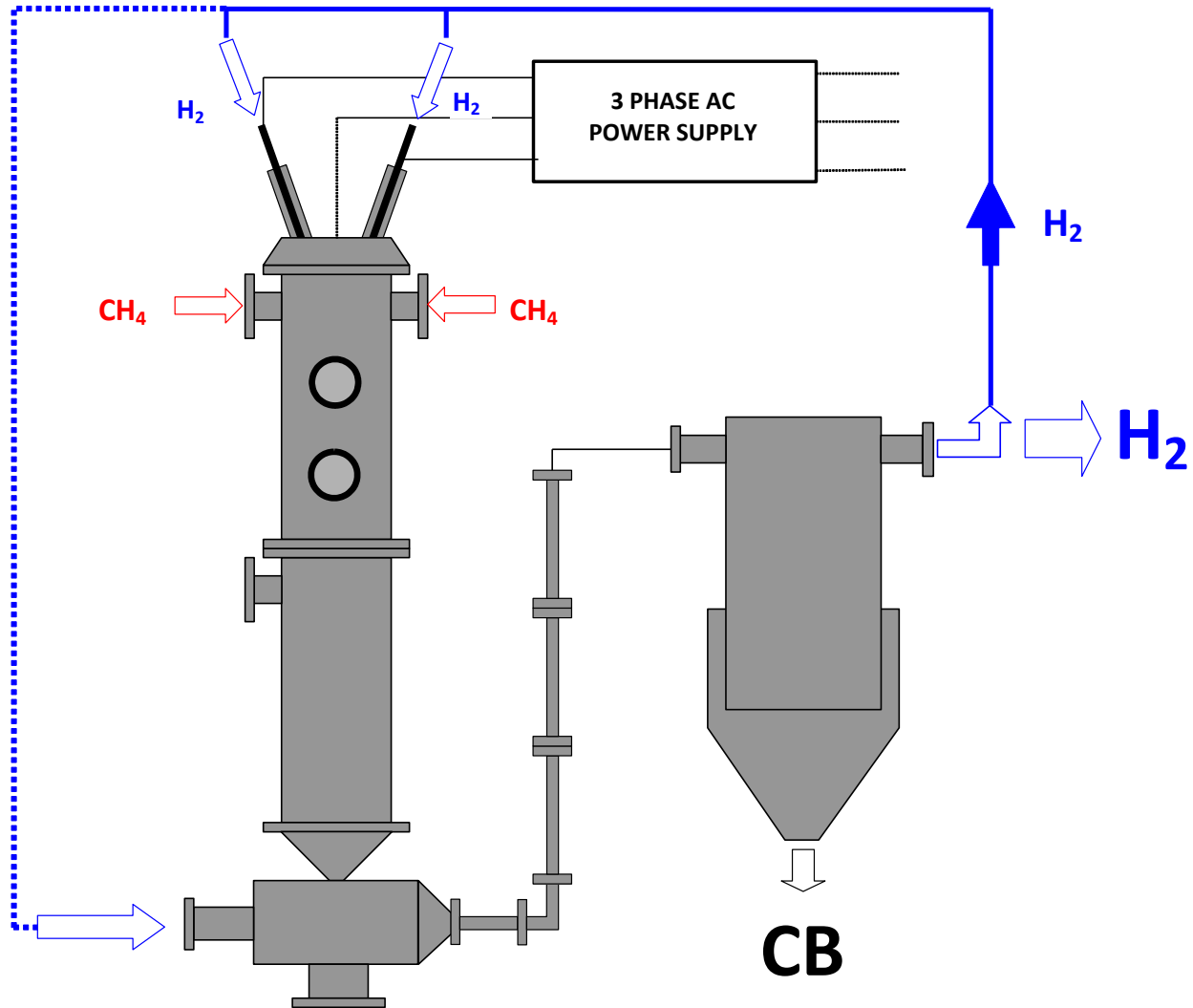
Noirs de Carbone ?

- > 97% carbone élémentaire
- MAIS pas "juste du CARBONE" !!
- Contrairement à l'Hydrogène : c'est une *Specialty* pas *Commodity*



- Plus de 44 grades dans la classification ASTM (élastomère seulement)
- 9 groupes dépendant de la taille moyenne des particules élémentaires (nm)
 - 0-10
 - 11-19
 - 20-25
 - ...
 - 201-500
- 2 principaux paramètres
 - Iodine Adsorption (Surface Area)
 - ➔ **Taille particules**
 - Oil Adsorption
 - ➔ **Structure des Agrégats**

Technologie MPT



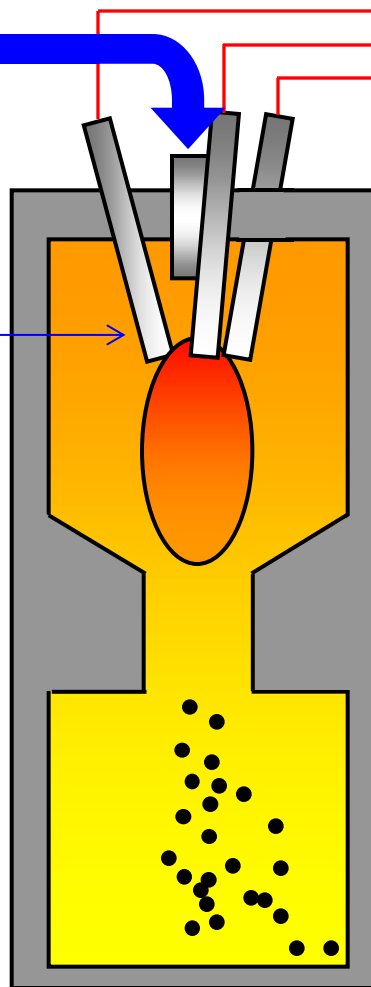
3-phase AC arcs

Gaz Plasma : H_2

AC - electric
power source

Electrodes chaudes
graphite consommable

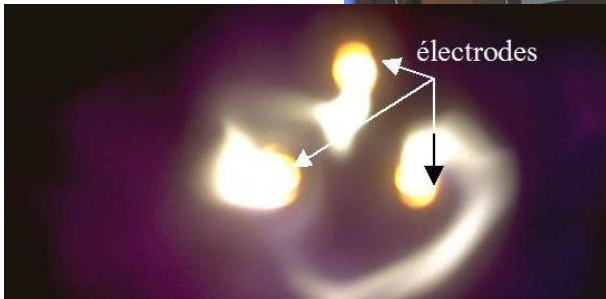
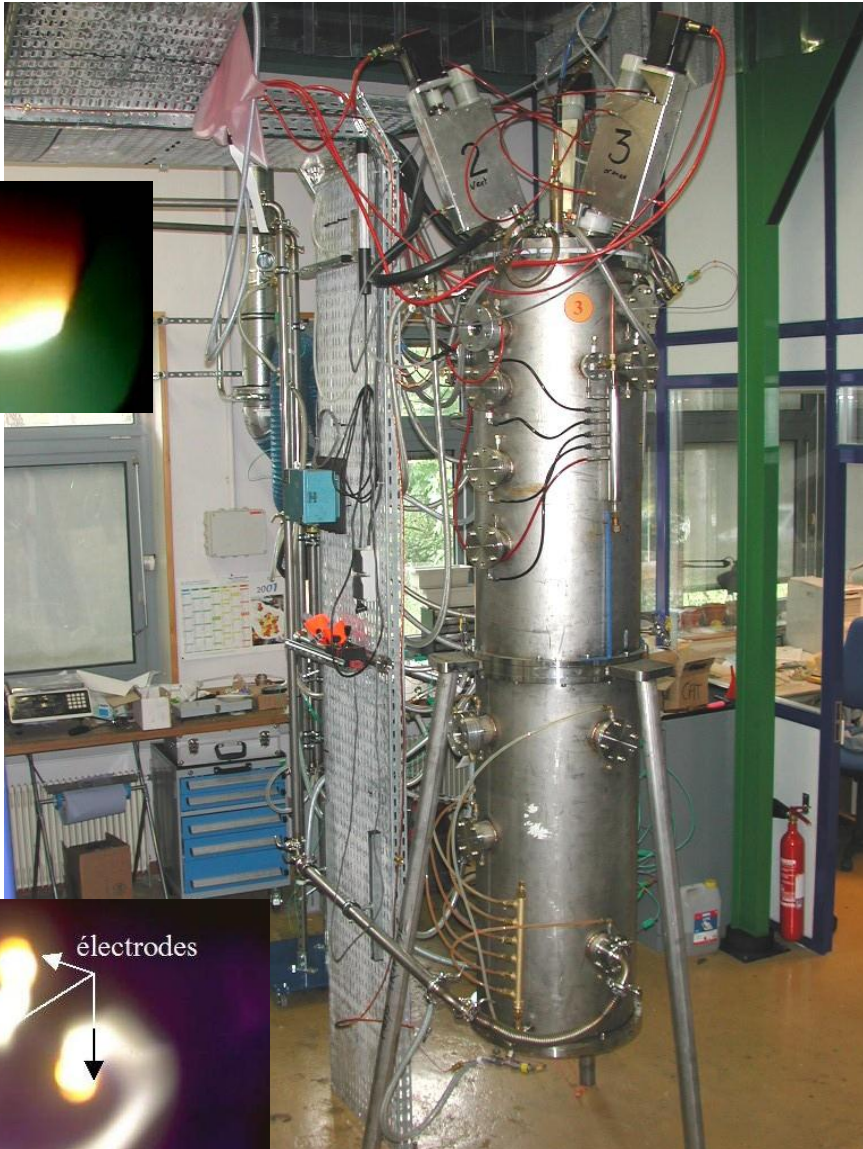
CH_4



Ralenti x 500

Filtre

Réacteur Plasma



Puissance : 250 kW

Capacité : 20 kg/h

Lining : graphite

Diagnosics

- U, I, P
- Pyrométrie IR
- Spectroscopie EOS
- Calorimétrie
- Capteurs mobiles T
- GC, GC-MS, IR
- Camera Ultra Rapide

Paramètres clés

- Histoire Thermique (enthalpie)
- Temps caractéristiques :
 - Nucléation 0.1 ms
 - Formation Particules 5-20 ms
 - Agrégats 50 ms
 - Maturation (PAH removing) > 1 s
- → mélange milli seconde H_2 / CH_4
- → contrôle de l'histoire thermique



PERGAMON

Carbon 40 (2002) 169–176

CARBON

Plasma processing: a step towards the production of new grades of carbon black

L. Fulcheri^{a,*}, N. Probst^b, G. Flamant^c, F. Fabry^{a,b}, E. Grivei^b, X. Bourrat^d

^aEcole des Mines de Paris, Rue C. Daunesse, F 06 904 Sophia-Antipolis Cedex, France

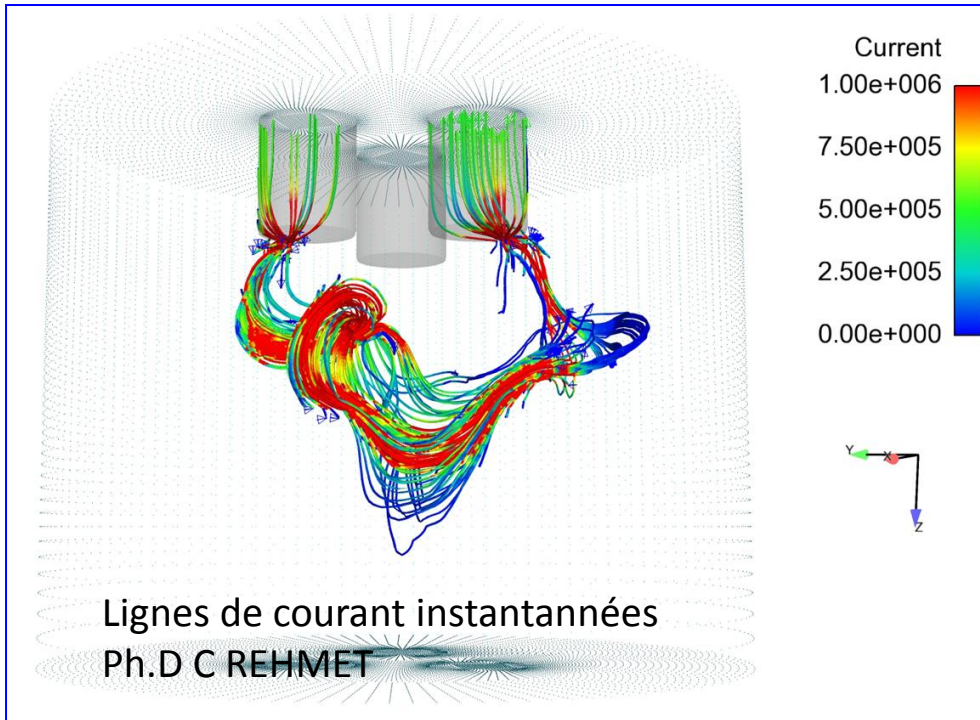
^bErachem Europe S.A., Av. Louise 534, Bte 1, B 1030 Brussels, Belgium

^cIMP-CNRS, Av. F. Tronbe, BP 5, F 66 120 Font-Romeu, France

^dUniversité Bordeaux 1, LCTS 3 Allée la Boétie, 33600 Pessac, France

Received 15 March 2001; accepted 15 June 2001

Zone d'arc



Zone d'arc

- Source Energie
- Source Momentum

Modélisation MHD 3 D
instationnaire Navier Stokes +
Maxwell

- Code Saturne ®
- LTE, laminaire
- Influence majeure des forces de Lorentz et des jets aux électrodes (effet Maeker)

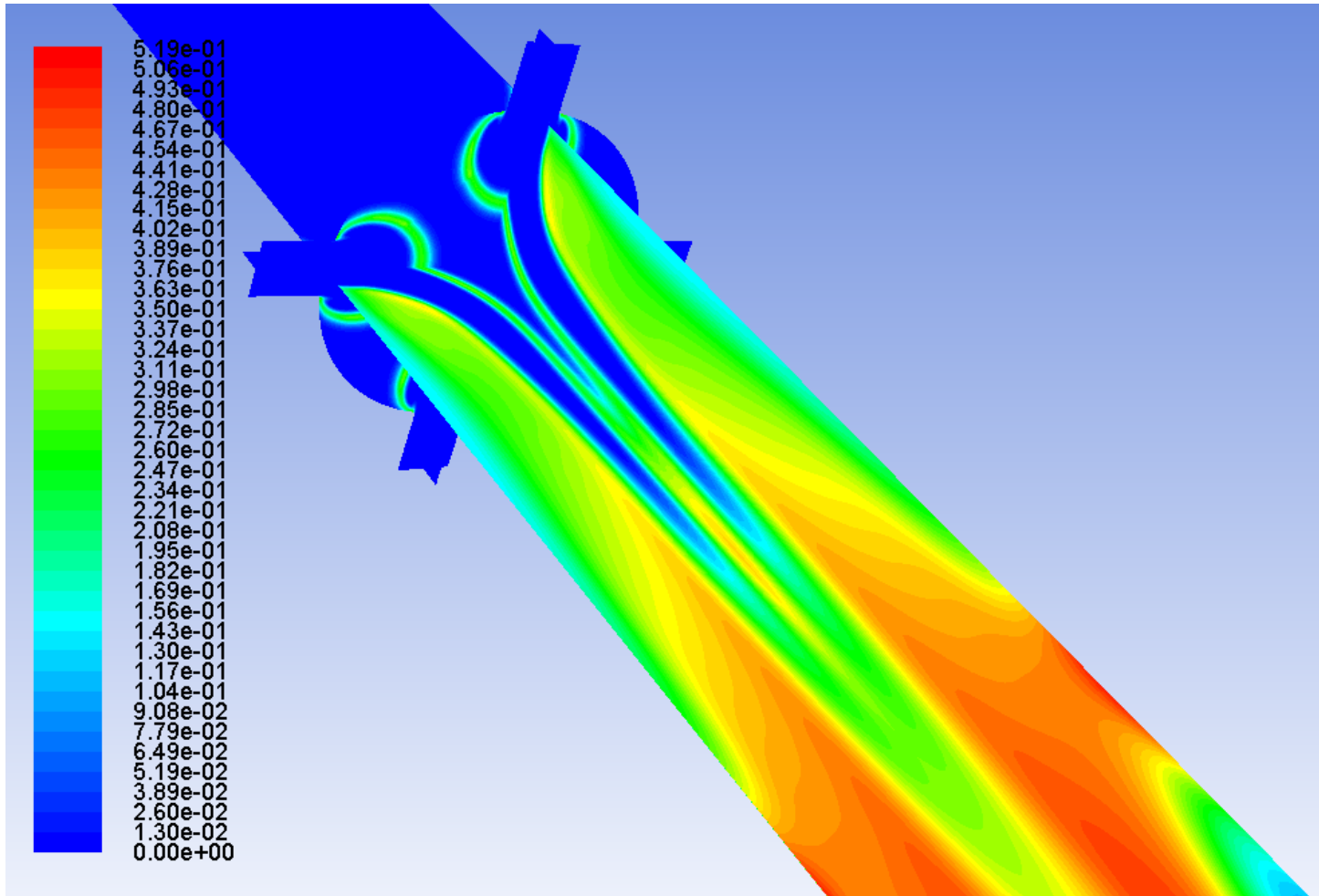
Plasma Chem Plasma Process (2013) 33:491–515
DOI 10.1007/s11090-013-9438-8

ORIGINAL PAPER

3D Unsteady State MHD Modeling of a 3-Phase AC Hot Graphite Electrodes Plasma Torch

Christophe Rehmets · Vandad Rohani · François Cauneau ·
Laurent Fulcheri

Injection – craquage

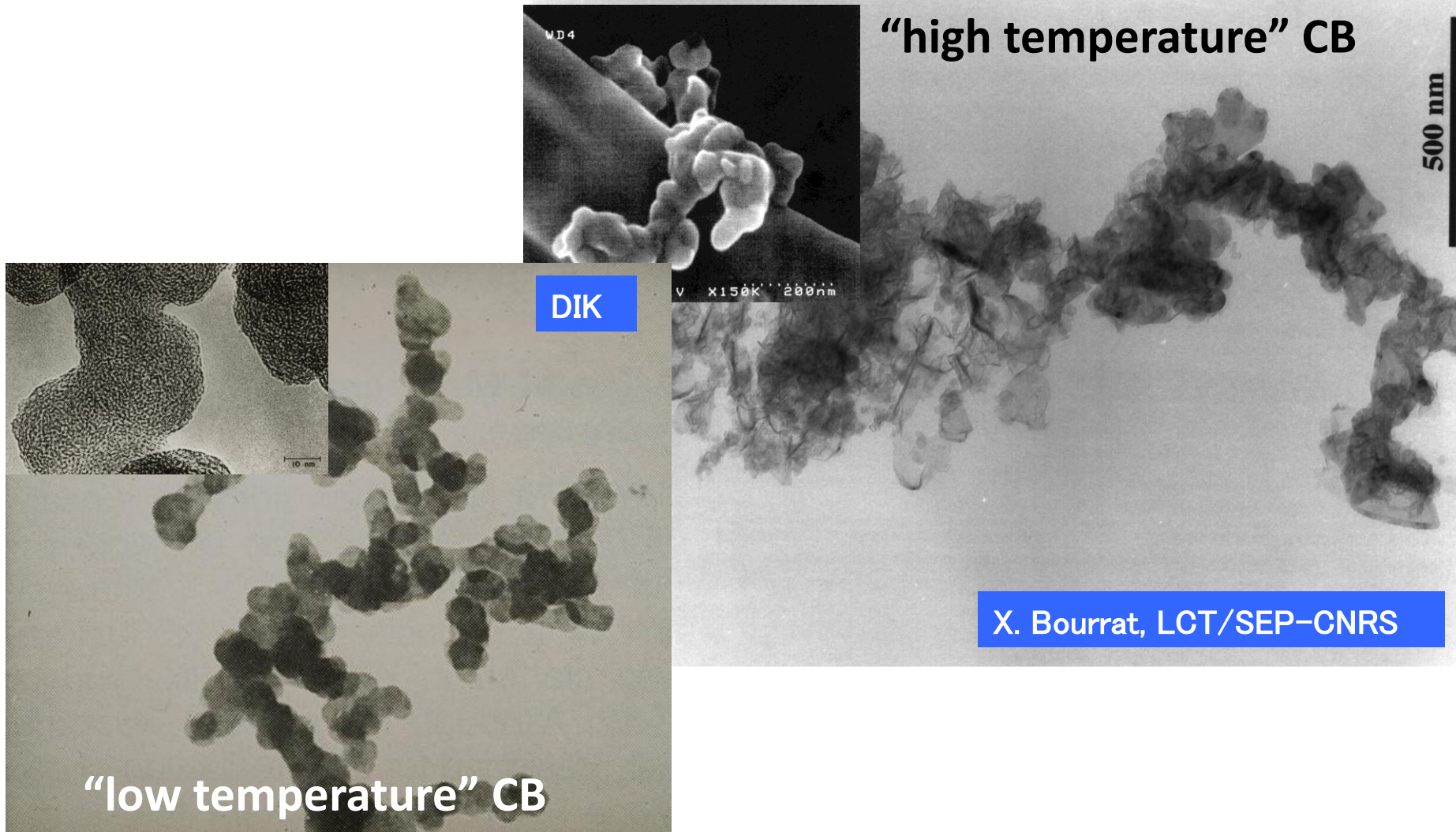


Contours of Mass fraction of c

Résultats

- Démonstration de la faisabilité de produire une large gamme grades CB commerciaux a partir du Gaz Nat
 - 100% conversion
 - $50 < \text{BET} < 120$
 - $90 < \text{DBP} < 250$
- Covering a wide range of industrial CB grades
- La technologie plasma 3-phase AC est particulièrement adaptée vs (DC, ICP, MW) en termes de robustesse CAPEX and OPEX

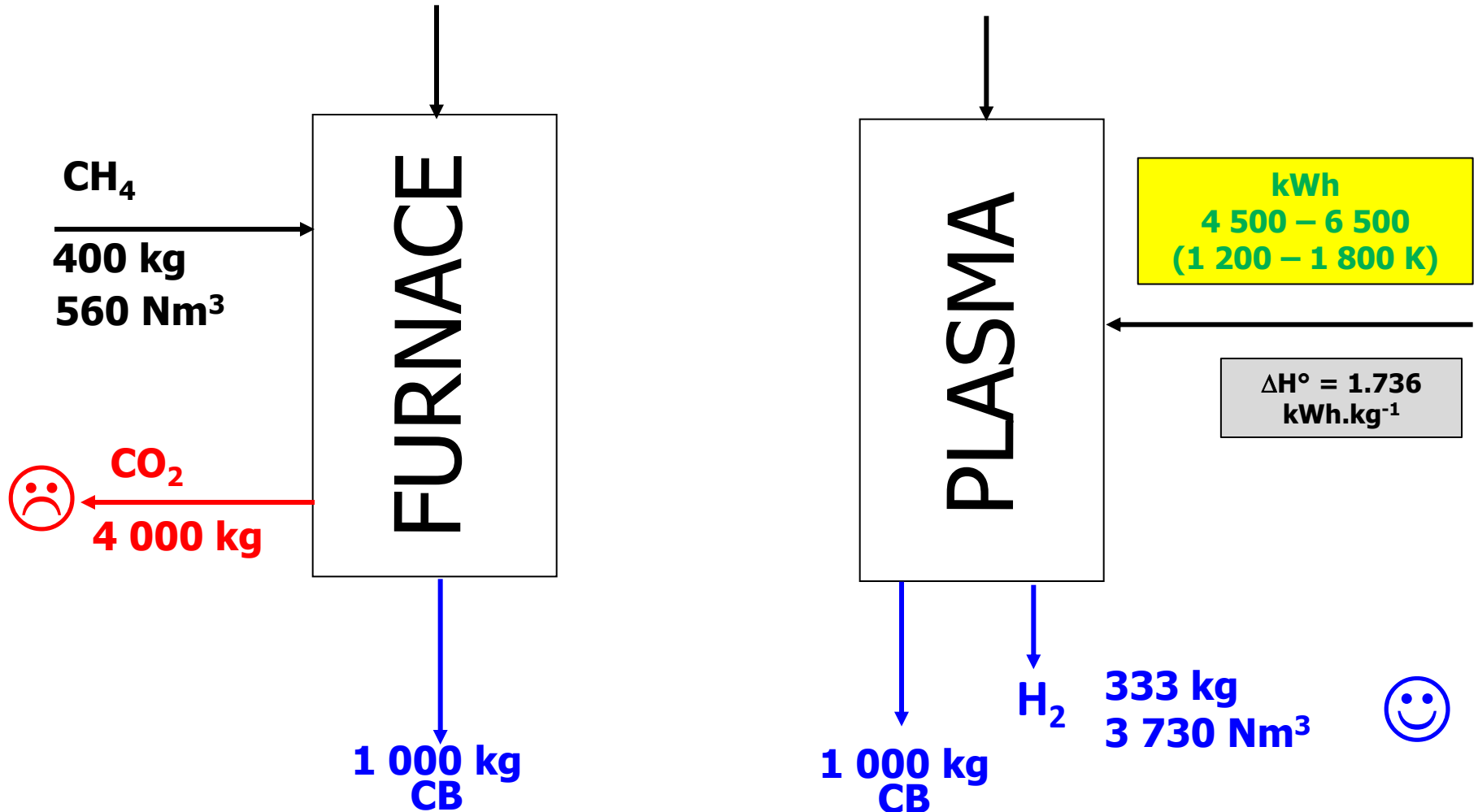
Carbon Black



Bilans (1 tonne CB)

HC (2 000 kg)

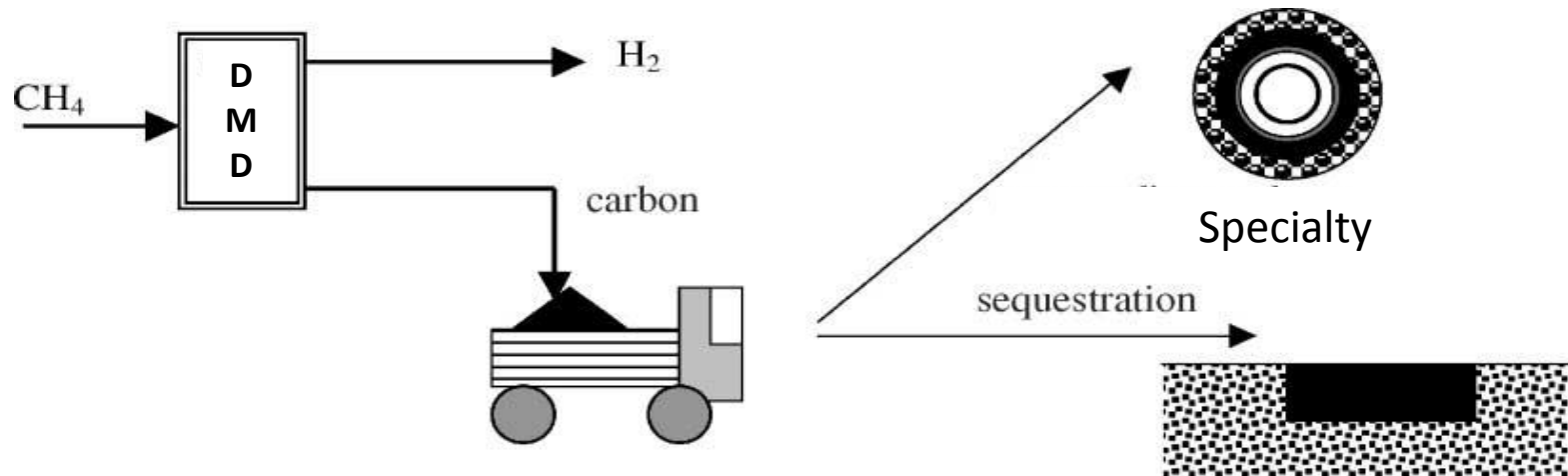
CH₄ (1 333 kg – 1 866 Nm³)



Perspectives Court terme

Construction d'une **unité pilote de démonstration CB&H₂**
inspirée de la technologie MPT
(USA)

Perspectives long terme



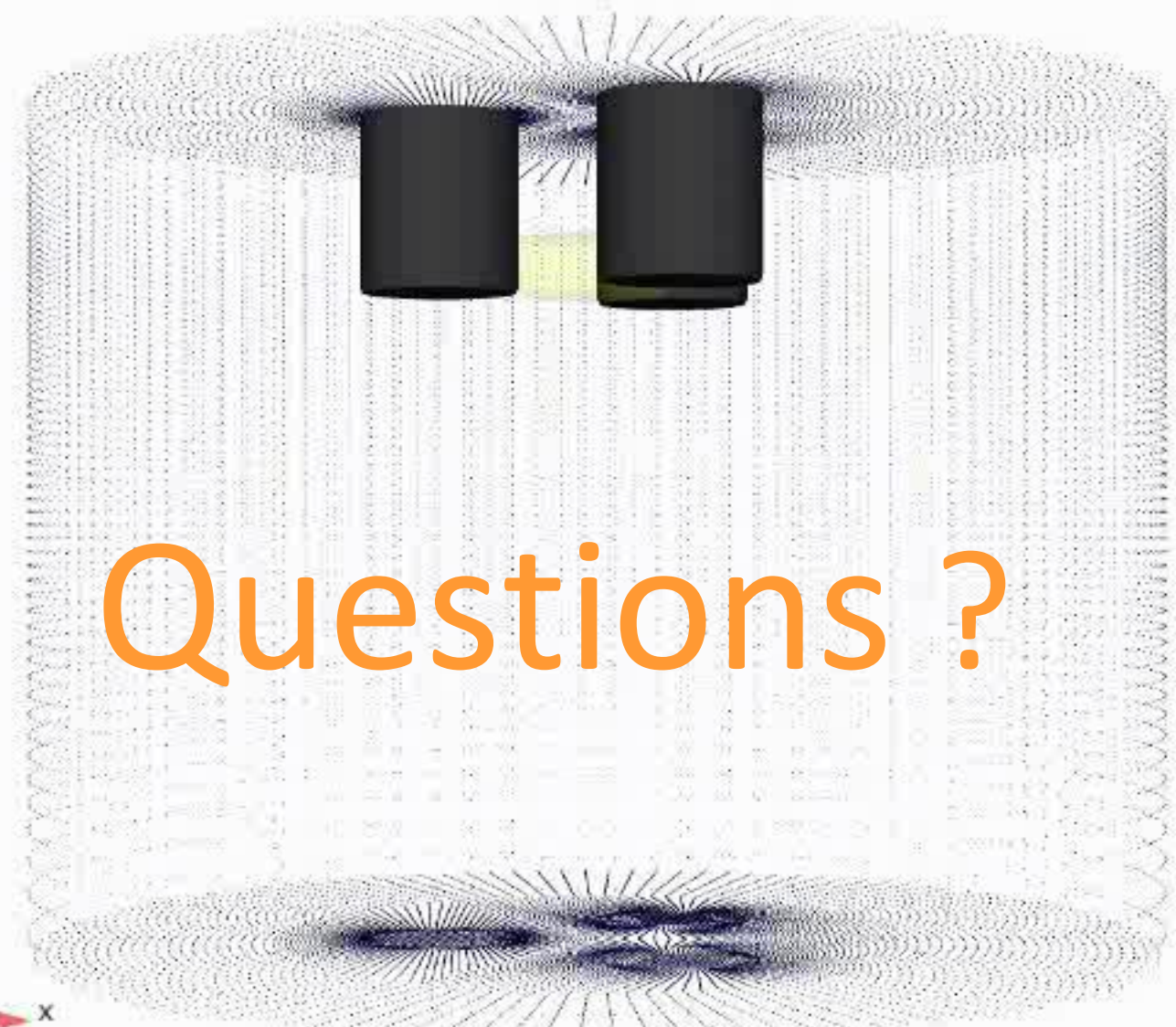
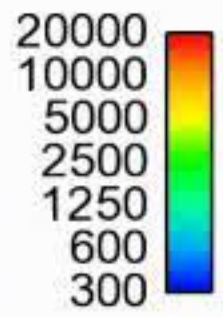
• Production H_2

- Même si DDM nécessite **1.2 to 1.7 kWh** par $\text{Nm}^3 \text{H}_2$ cette méthode est nettement moins énergivore que l'électrolyse de l'eau **4 to 6 kWh** par $\text{Nm}^3 \text{H}_2$
- Réelle alternative à SR (**zéro direct CO_2** vs **12 tonnes $_{\text{CO}_2}$ / tonne $_{\text{H}_2}$**)
- Une des alternatives les plus crédible / compatible avec les objectifs DOE **\$2/kg H_2**

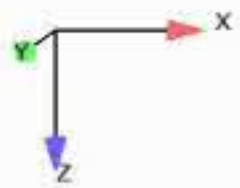
Conclusion

- Parallèlement au développement des **ER**, les procédés Plasma peuvent/vont jouer un rôle majeur dans la transition énergétique
- **Stockage**
 - Hydrogène
 - Syngas
 - Synfuels
- **Decarbonisation Directe du Méthane (DDM)**
 - Co synthèse CB & H₂
 - Moins énergivore que l'électrolyse
 - Réelle alternative au *Steam Reforming* (CO₂)
- **CO₂ retro-conversion**

Temperature (K)



Questions ?



Time = $2.000e-005$ s