

La production d'hydrogène et de noirs de carbone

Actuellement la production d'hydrogène et de noir de carbone est le plus souvent séparée, c'est à dire qu'il existe une production d'hydrogène et une production de noir de carbone dans des procédés indépendants l'un de l'autre.

La production d'hydrogène

L'hydrogène n'est qu'un vecteur énergétique, il n'est présent dans l'atmosphère que sous forme de traces. Son utilisation passe donc nécessairement par sa production. Ses capacités de transport et de stockage en font un excellent candidat pour le stockage d'énergies primaires diverses (solaire, éolienne...). Il permet ensuite de restituer cette énergie suivant les besoins du consommateur, en s'affranchissant de la contrainte de disponibilité dans le temps (c'est le cas par exemple de l'énergie solaire) ou de disponibilité dans l'espace (c'est le cas des énergies fossiles). Il existe une multitude de voies de production d'hydrogène. Pour ce faire il faut toujours une source d'énergie et une source de matière première permettant de libérer de l'hydrogène. Bien entendu il existe de nombreuses combinaisons possibles. On peut utiliser une matière première non renouvelable et une énergie non renouvelable, une matière première non renouvelable et une énergie renouvelable, une matière première renouvelable et une énergie non renouvelable, une matière première et une énergie renouvelables. Une sélection des principaux procédés est présentée. Une revue bibliographique peut notamment être trouvée dans [4].

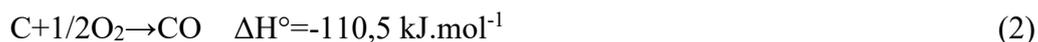
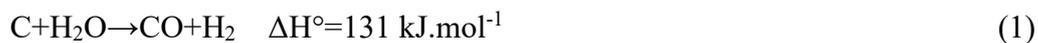
1.1.1. Matière première et énergie non renouvelables

Actuellement, la majorité des procédés de production d'hydrogène fonctionnent sur un schéma entièrement non renouvelable.

Il s'agit de la gazéification du charbon, du reformage du méthane, de l'oxydation partielle des hydrocarbures et du reformage autotherme.

- La gazéification du charbon :

La gazéification du charbon est un procédé relativement ancien qui effectue une combustion partielle du carbone avec un mélange oxygène-eau dont le ratio détermine la température de fonctionnement. Le procédé met en œuvre les deux réactions suivantes :



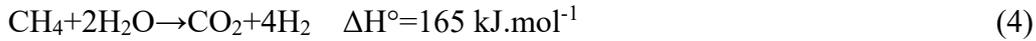
Comme l'indique l'enthalpie de la réaction (1), cette réaction est endothermique. L'énergie nécessaire est fournie par la réaction (2) qui est exothermique.

Le mélange $\text{CO} + \text{H}_2$ obtenu est appelé gaz de synthèse composé de 70% de CO et 30% de H_2 . La réaction de Water Gas Shift (3) peut être ajoutée pour convertir CO en CO_2 et augmenter la quantité d'hydrogène produite :



- Le reformage du méthane :

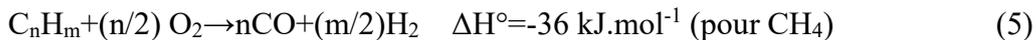
Le reformage du méthane est le procédé de production d'hydrogène le plus utilisé. Il consiste à faire réagir un mélange de méthane et de vapeur d'eau à 850°C sous une pression de 20 bars sur un catalyseur de type nickel (Eq.(4)).



La réaction est endothermique, l'énergie nécessaire est fournie par la combustion externe d'une partie du méthane.

- L'oxydation partielle :

L'oxydation partielle des hydrocarbures permet de produire du gaz de synthèse selon la réaction à 1300°C, 20 bars (5) :



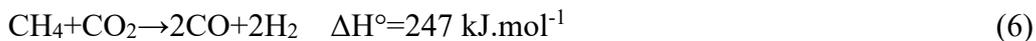
La réaction de Water Gas Shift (3) permet ensuite de convertir le CO en CO₂.

- Le reformage autotherme :

Ce procédé est très prometteur, il permet de combiner la réaction endothermique du vaporeformage avec la réaction exothermique de l'oxydation partielle. L'apport de chaleur n'est pas nécessaire.

- Le reformage « à sec »

Le reformage « à sec » est une autre méthode de production d'hydrogène basée sur la réaction globale :



Cette réaction n'est pas utilisée pour la production actuelle d'hydrogène mais elle suscite un certain regain d'intérêt, notamment en raison de la revalorisation (consommation) possible du CO₂.

Les idées évoluent aussi vers des solutions plus durables pour dans un premier temps stopper les émissions de CO₂ non renouvelable. La pyrolyse directe de gaz naturel par la chaleur générée au sein des réacteurs nucléaires (génération IV) a notamment été étudiée. La réaction est menée par bullage de gaz naturel dans des matrices constituées de métaux fondus et/ou de matériaux granulaires entre 600 et 900°C [5]. Des solutions plus durables sont également proposées, notamment par l'utilisation d'une source d'énergie renouvelable.

1.1.2. Matière première non renouvelable et énergie renouvelable

- Le craquage des hydrocarbures

On peut ainsi apporter l'énergie de la réaction par l'utilisation d'une source d'énergie renouvelable. Le craquage du méthane (ou plus généralement des hydrocarbures) par énergie solaire entre dans cette catégorie. L'idée est de décomposer la molécule de méthane en hydrogène et noir de carbone (Eq.(7)) qui sont deux produits valorisables. La température visée est de l'ordre de 1600°C.



La réaction est endothermique, l'objectif est d'utiliser l'énergie solaire concentrée, une énergie renouvelable. D'autre part, on remarque qu'il n'y a pas de CO₂ formé dans le procédé.

Le carbone est obtenu sous forme solide. Ce procédé est toutefois dépendant de la ressource fossile en méthane. L'exploitation des hydrates de méthane, représentant au moins deux fois les réserves mondiales en autres énergies fossiles (pétrole, gaz et charbon), est une solution à la déplétion des ressources gazeuses [6]. Cependant, elle permettrait de prolonger notre dépendance vis-à-vis des ressources non renouvelables et il est légitime de se demander s'il est judicieux de continuer ainsi.

Des travaux ont déjà été menés sur la réaction de craquage mais grâce à un réacteur plasma. L'énergie électrique est alors utilisée, elle peut être d'origine renouvelable ou non. Un brevet a été déposé par Kvaerner pour la production d'hydrogène et de noir de carbone par un procédé plasma thermique [7]. PROMES a également développé un procédé plasma en partenariat avec l'école des Mines à Sofia Antipolis et Timcal dans le cadre du projet européen CleanCarbHy [8]. D'autres informations sur les travaux suivants peuvent être trouvées dans les références [9] et [10] par exemple. La société Atlantic Hydrogen se lance actuellement sur le marché de la décarbonisation du gaz naturel pour la production de gaz naturel enrichi en hydrogène (hythane) et a déposé un brevet avec un procédé à plasma froid [11].

Le réformage solaire

Le reformage solaire a aussi fait l'objet de nombreux travaux. C'est un procédé concurrent au craquage du méthane qui permet d'augmenter de 28% le pouvoir calorifique supérieur du méthane par énergie solaire. Toutefois, l'énergie n'est pas décarbonisée (production de CO ou CO₂) et le procédé semble moins rentable. Une review des recherches peut être trouvée dans [12]. De nombreux réacteurs ont été développés, soit à chauffage indirect avec fluide caloporteur ou par chauffage direct des tubes de reformage, soit à chauffage direct sur des mousses céramiques ou métalliques. Le rhodium est le plus souvent utilisé comme catalyseur. Parmi les travaux significatifs, un réacteur solaire à l'échelle pilote (400 kW_{th}) a été testé en Israël dans le cadre du projet européen SOLREF [13] et une étude à l'échelle industrielle (50 MW_{th}) a été proposée par Segal et Epstein [14]. Aussi, des essais ont été menés pour mettre en œuvre la réaction (6) par énergie solaire au Weizmann Institute of Science (Israël) [15] et aux USA [16]. Compte tenu de la forte endothermicité de la réaction et de son caractère réversible, elle est une solution envisagée sérieusement pour le stockage chimique de l'énergie solaire [17]. D'autres concepts ont été étudiés tels que le reformage du méthane par un oxyde métallique qui permet par exemple de produire du gaz de synthèse et du zinc à partir d'oxyde de zinc et de méthane [18] selon la réaction :



L'oxyde de zinc peut ensuite être utilisé pour la dissociation de l'eau ; le captage de l'oxygène par le matériau carboné permet de diminuer les problèmes de recombinaison de l'oxygène avec le métal réduit (voir cycles thermochimiques présentés section 1.1.4). La réaction de carbo-réduction a fait l'objet du projet européen SOLZINC [19] (Solzinc : $\text{ZnO} + \beta\text{C} \rightarrow \text{Zn} + (2\beta - 1)\text{CO} + (1 - \beta)\text{CO}_2$). La carbo-réduction des oxydes tels que ZnO, SnO₂, In₂O₃, Fe₃O₄ a aussi été évaluée à travers différents travaux et l'utilisation des ferrites de nickel comme oxydant semble prometteuse [20].

- La dissociation de H₂S

Enfin, la dissociation solaire de H₂S selon la réaction (9) à 1800K peut également conduire à la production d'hydrogène tout en valorisant le déchet industriel H₂S [21] :

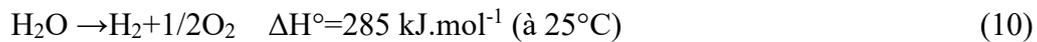


Matière première renouvelable et énergie non renouvelable

Afin de s'affranchir de la dépendance vis à vis des énergies fossiles, la matière première qui peut être utilisée pour la production d'hydrogène est l'eau, qui sera restituée lors de l'utilisation de l'hydrogène. Pour dissocier la molécule d'eau, les deux solutions envisageables sont l'électrolyse et les cycles thermochimiques. La thermolyse directe nécessite des températures extrêmement élevées de l'ordre de 5000°C à l'équilibre thermodynamique [22], ce qui rend le procédé difficile à mettre en œuvre. La séparation de l'hydrogène et de l'oxygène est aussi un défi [23].

L'énergie non renouvelable envisagée pour ce type de procédé est notamment la chaleur issue des réacteurs nucléaires dits de 4^{ème} génération tant pour l'électrolyse haute température [24] que pour la mise en œuvre de cycles thermochimiques tels que le cycle iode-soufre [25].

L'électrolyse est basée sur la réaction de décomposition de l'eau



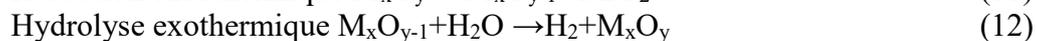
Une augmentation de la température favorise la réaction de décomposition d'où l'idée de l'électrolyse haute température [26] qui pourrait permettre d'atteindre des rendements d'électrolyse de 48% à 1000°C contre 27 % pour les méthodes conventionnelles.

Les cycles thermochimiques permettent de réaliser la décomposition de l'eau en plusieurs étapes grâce, par exemple, au cycle iode soufre mentionné précédemment.

Ces procédés peuvent être mis en œuvre grâce à l'énergie nucléaire pour des températures de réaction de l'ordre de 900°C mais cette énergie n'est pas renouvelable ; des solutions entièrement renouvelables sont à l'étude.

1.1.4. Matière première et énergie renouvelables

Les cycles thermochimiques utilisant l'énergie solaire concentrée comme source de chaleur permettent de mettre en œuvre des cycles à plus haute température (jusqu'à 2000°C) tels que les cycles à base d'oxydes métalliques M_xO_y . Il s'agit de la mise en œuvre d'une succession de réactions chimiques endothermiques et exothermiques dont la somme est équivalente à la réaction de dissociation de l'eau (10) :



Il existe une grande variété de cycles qui peuvent être classés dans deux catégories : les cycles oxydes non volatils (ex : ferrites) et les cycles oxydes volatils (ex : ZnO/Zn). Une analyse détaillée de ces cycles a été menée par P. Charvin [27].

Aussi, l'électrolyse alimentée par de l'électricité renouvelable fait partie de cette catégorie.

Les procédés photobiologiques, de photoélectrolyse ou encore la pyrolyse et la gazéification solaire de la biomasse sont également à l'étude ([28], [29], [30]) pour parvenir à une production d'hydrogène entièrement respectueuse de l'environnement.

1.1.5. L'hydrogène dans le monde

La consommation d'hydrogène dans le monde en 2006 était de 630 milliards de Nm³. La plus grande partie est utilisée en raffinerie (50%) ou pour la production d'ammoniac (34%). L'hydrogène est le plus souvent issu du gaz naturel (48%) ou d'hydrocarbures liquides (30%) [31]. Le marché actuel est en forte croissance dans les raffineries (8-10% par an) sous l'effet conjugué du renforcement des contraintes environnementales qui pèsent sur les carburants et du recours à des pétroles de plus en plus lourds [32]. Plus tard, le marché devrait être davantage porté par la transition vers une économie de l'hydrogène (hydrogène énergie). L'utilisation du gaz naturel pourrait jouer un rôle très important dans la pénétration de l'hydrogène sur le marché [33]. Ceci est rendu possible grâce au réseau de distribution déjà existant, aux ressources plus abondantes que celles du pétrole et à la possibilité d'utiliser du biogaz ou encore les hydrates de méthane (qui pourraient être exploités d'ici 10 ou 15 ans et qui multiplient par 40 000 la ressource estimée en gaz naturel (environ 50 ans)) [34]. Cette transition via le gaz naturel laisserait le temps aux technologies de production d'hydrogène à partir de l'eau de mûrir. Finalement l'hydrogène apparaît comme l'ultime étape dans le processus de décarbonisation de l'énergie depuis le charbon en passant par les combustibles liquides (Figure 1, [35]). Associé au CO, l'hydrogène forme du gaz de synthèse qui peut être transformé en hydrocarbure (procédé Fischer-Tropsch) ; associé au CO₂, il permet la production de méthanol (procédé Carnol) [36]. Ainsi, l'hydrogène peut être transformé en carburant liquide, aisément utilisable, en attendant le développement des technologies piles à combustible. L'ajout d'hydrogène dans l'air d'admission des moteurs à combustion pourrait aussi permettre de réduire les émissions de NOx et d'augmenter le rendement [37]. Actuellement, 19% des émissions de CO₂ sont attribuées au transport [38].

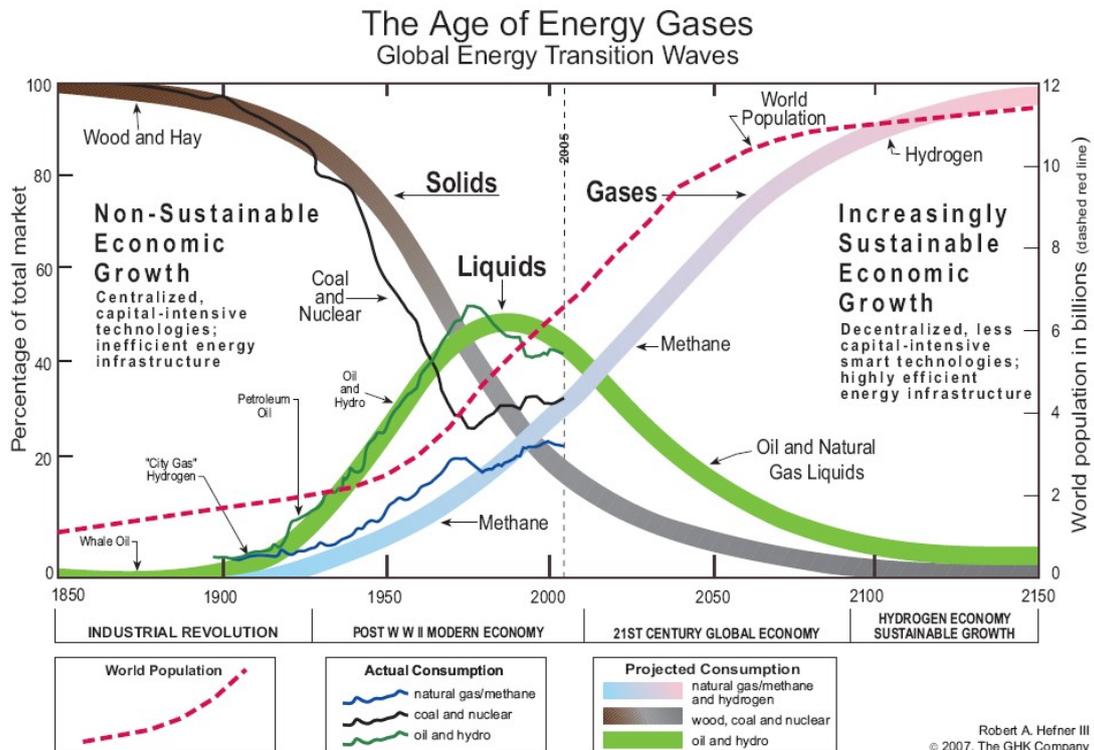


Figure 1 : Evolution du système énergétique

1.2. La production de noir de carbone

1.2.1. Les noirs de carbone

L'appellation générique « noir de carbone » désigne un large éventail de produits carbonés issus de différents procédés tels que le procédé Furnace (au four), le procédé Channel (de contact), le procédé Lampblack (noir de fumée), le procédé noir d'acétylène, le procédé Thermal ou encore le procédé plasma [39]. Quel que soit le procédé de fabrication, les noirs de carbone appartiennent à la classe des carbones aromatiques turbostratiques, caractérisés par des températures de formation comprises entre 700 et 2500 °C. Leur structure n'est pas à proprement parler cristalline (structure tridimensionnelle ou 3D) mais les couches aromatiques qui les composent sont des graphènes (structure 2D) empilés parallèlement avec un désordre par rotation qui est à l'origine du terme turbostratique (Figure 2).

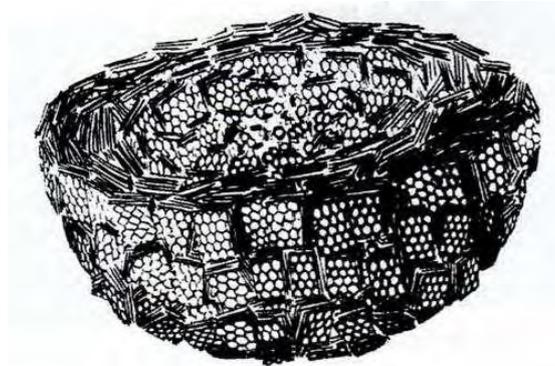


Figure 2 : Modèle représentant la structure en coupe d'une particule de noir de carbone [40]

Le noir de carbone est du carbone finement divisé. On distingue plusieurs niveaux de structures (Figure 3). Le premier niveau est constitué de particules élémentaires qui se présentent généralement sous des formes presque sphériques. Leurs diamètres varient entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres. Ces particules sont regroupées en structures secondaires ou agrégats, eux-mêmes regroupés en agglomérats. Alors que les deux premiers niveaux de structures (particules et agrégats) mettent en jeu des liaisons fortes de type covalente, l'organisation en agglomérats résulte de liaisons de type Van Der Waals. Les noirs de carbone sont constitués de 90-99% de carbone élémentaire, ils contiennent aussi d'autres éléments comme le soufre, l'oxygène, l'hydrogène ou l'azote. La quantité de ces éléments dépend des procédés de fabrication et de la nature de la matière première.

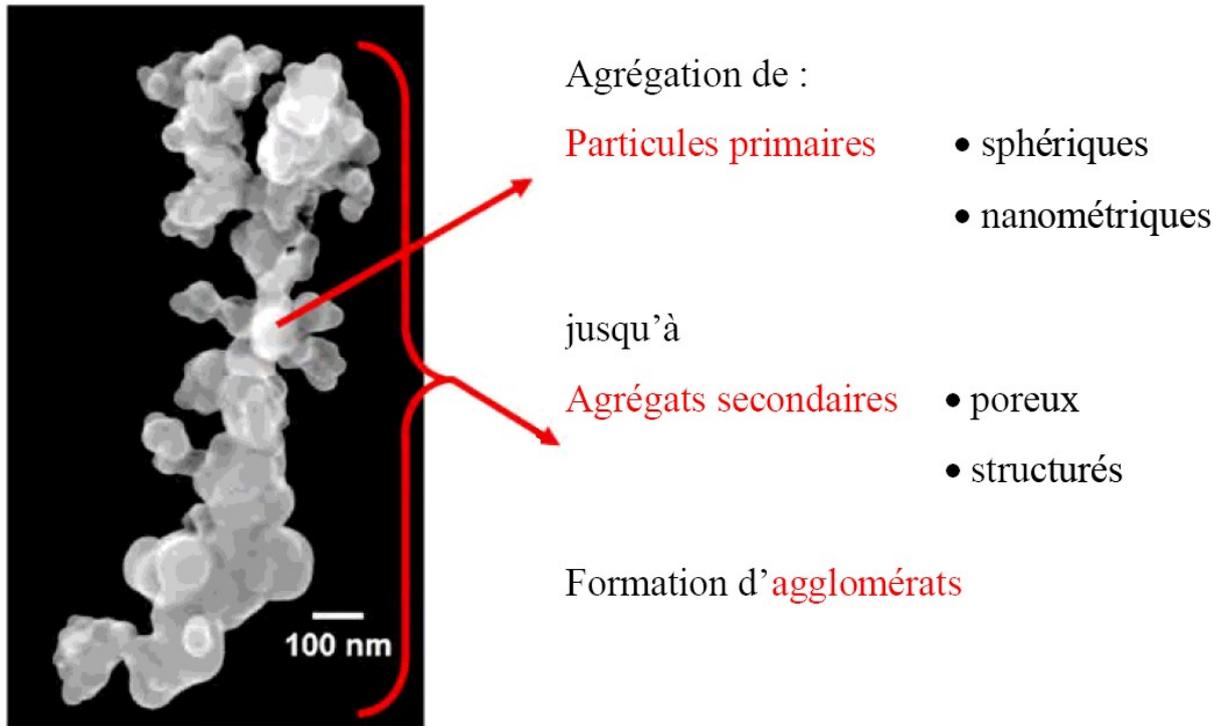


Figure 3 : Microstructure du noir de carbone [41]

Le noir de carbone est utilisé depuis l'antiquité pour les encres et les peintures. En 2006, la production mondiale de noir de carbone approche les 10 millions de tonnes, dont 70% pour l'industrie du pneu, 23% pour d'autres caoutchoucs et seulement 7% pour les différentes applications restantes comme les noirs spéciaux (polymères, batteries...) ou la pigmentation (encres, produits cosmétiques...) [42]. Dans les pneus, le noir de carbone joue un rôle de renforcement pour une meilleure résistance à la rupture et à l'usure. Les caractéristiques principales des noirs de carbone influant sur les propriétés finales des élastomères sont : la taille et la distribution des particules, la taille et la morphologie des agrégats et leur microstructure. Elles sont liées à la nature de la surface du noir de carbone, son organisation structurale, sa structure poreuse, sa surface spécifique et sa composition chimique. Le noir de carbone est également utilisé comme charge pour les plastiques et les peintures. Il modifie les propriétés mécaniques, électriques et optiques des matériaux dans lesquels il est dispersé, déterminant ainsi leurs applications finales. Mélangé aux plastiques, le noir de carbone assure les propriétés suivantes : protection aux UV, profondeur du noir, opacité et renforcement. Le noir de carbone est un pigment pour le toner xérographique. Il assure un rôle de contrôle d'un niveau convenable de charge électrique sur le toner, ce qui est essentiel pour le bon fonctionnement des copieurs électrographiques et des imprimantes. Enfin, il permet de donner une bonne conductivité aux polymères et est donc utilisé dans la production de composés conducteurs, notamment pour les batteries.

Le marché du noir de carbone est un marché en faible croissance. Si la production d'hydrogène devait se faire principalement par craquage du méthane dans les années à venir, alors de nouveaux débouchés devraient être trouvés, tels que le développement des composites carbone/carbone, la substitution du ciment par des matériaux carbonés ou encore son utilisation comme fertilisant [43].

1.2.2. Les procédés de production de noir de carbone

Il existe différents procédés de production de noirs de carbone, une présentation détaillée est notamment proposée dans l'ouvrage de J.B. Donnet [39]. D'un point de vue chimique, les procédés de fabrication des noirs de carbone peuvent être classés en deux catégories :

- Procédés basés sur la combustion incomplète d'hydrocarbures,
- Procédés basés sur la décomposition thermique d'hydrocarbures.

Ces deux catégories diffèrent par la présence ou l'absence d'oxygène dans le milieu. Les procédés basés sur la combustion incomplète, appelée décomposition thermo-oxydante, sont les plus courants. Quantitativement, les procédés basés sur la décomposition thermique d'hydrocarbures en absence d'oxygène sont peu développés, et c'est d'ailleurs dans cette catégorie que s'intègrent les travaux sur le craquage du méthane. Un aperçu des principaux procédés est proposé dans le Tableau 1. Il faut savoir que la production mondiale de noir de carbone contribue à 0,1% des émissions mondiales de CO₂. L'amélioration de ces procédés est évidemment un levier non négligeable pour la réduction des émissions de gaz à effet de serre.

Tableau 1 : Classification des différents procédés de production des noirs de carbone

Processus chimiques		Procédés	Matières premières
Décomposition thermo-oxydante	Système fermé (régime turbulent)	Furnace	Huiles aromatiques, gaz naturel
		Lampblack	Huiles aromatiques
	Système ouvert (flamme de diffusion)	Channel	Gaz naturel
Décomposition thermique	Procédés discontinus	Thermal Black	Gaz naturel (huiles)
	Procédés continus	Acetylene Black	Acétylène

Le procédé le plus utilisé actuellement est le procédé au four ou Furnace (80% de la production) (Figure 4). Il est fondé sur la combustion incomplète d'hydrocarbures en continu dans un réacteur fermé avec des vitesses de fluide élevées (0,3 à 0,8 Mach). Toutefois, c'est un procédé qui produit de grandes quantités de CO₂ (et d'autres gaz polluants tels que NO_x, CO...) avec un faible rendement matière (rendement en carbone de l'ordre de 0,35) [44]. Ceci est dû au fait qu'une grande partie du carbone est brûlée pour apporter l'énergie nécessaire à la réaction. D'autre part ce procédé est aussi limité en température, fonction du rapport hydrocarbure/air. En augmentant le débit d'air, on augmente la température mais on détériore le rendement en carbone. Le procédé Acetylene Black permet d'obtenir des températures plus élevées (2500K) grâce à la réaction exothermique de décomposition de l'acétylène. Il produit des noirs spéciaux, notamment destinés à des applications telles que les piles, en raison de leur pouvoir conducteur.

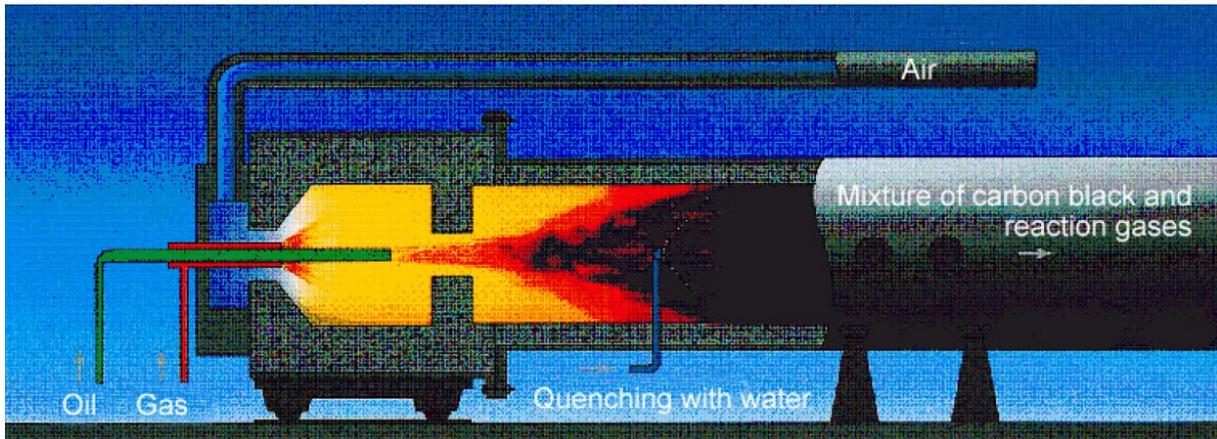


Figure 4 : Schéma du procédé Furnace (au four)[41]

D'autres procédés sont en développement, notamment les procédés plasmas thermiques ou plasmas froids (hors équilibre thermodynamique) qui permettent la production de noirs de carbone mais aussi de nanotubes de carbone [45].

1.2.3. Mécanismes de formation des noirs de carbone

Les mécanismes de formation des noirs de carbone ne sont pas parfaitement élucidés. Cependant, trois grandes étapes ressortent [8]: la nucléation (formation de précurseurs), la formation des particules primaires par collision des précurseurs et l'agrégation (agrégats secondaires).

Parmi ces différentes étapes, la formation de précurseurs est la moins bien comprise et a fait l'objet de multiples théories : la théorie de la condensation des C_2 , la théorie de la polyaromatization, la théorie de l'acétylène, la théorie du polyacétylène, ... Bolouri et al. [46] (Figure 5) ont essayé de lier les différentes théories en corrélant les résultats obtenus par le calcul de l'équilibre thermodynamique et le mécanisme de formation des noirs de carbone. Trois domaines essentiels sont ainsi mis en exergue :

- Domaine des températures comprises entre 700 et 1700K : domaine des mécanismes basés sur les cycles aromatiques,
- Domaine des températures comprises entre 1700 et 3500K : domaine des acétyléniques,
- Domaine des températures supérieures à 3500K : domaine de formation du noir à partir du carbone atomique et polyatomique.

Le domaine de température pour le craquage du méthane se situe autour de 1700K, ce qui suggère que les cycles aromatiques et l'acétylène sont impliqués dans le processus de formation des noirs de carbone. Généralement, on admet que les cycles aromatiques sont les précurseurs pour la formation des suies tandis que l'acétylène jouerait un rôle plus important pour la croissance des particules. C'est d'ailleurs le modèle simplifié proposé par Fincke et al. [47]. Guéret et al. [48] parlent d'un processus de polymérisation et déshydrogénation progressive pour des températures entre 1200 et 1800K. Ceci suggère qu'il n'y a pas de nucléation à proprement parler, mais plutôt un mécanisme continu de croissance des hydrocarbures polyaromatiques qui conduit à leur procurer les propriétés qui caractérisent les suies. C'est en tout cas l'approche proposée dans le logiciel Dsmoke utilisé pour les

simulations cinétiques des réacteurs de craquage présentés dans la suite (section 2.4.2). D'autre part, les noirs de carbone doivent être formés en phase gazeuse ; la croissance des précurseurs sur un support entraîne la formation de carbone pyrolytique, qui a des propriétés différentes de celles des noirs de carbone, notamment une plus grande organisation du cristal et une plus faible porosité.

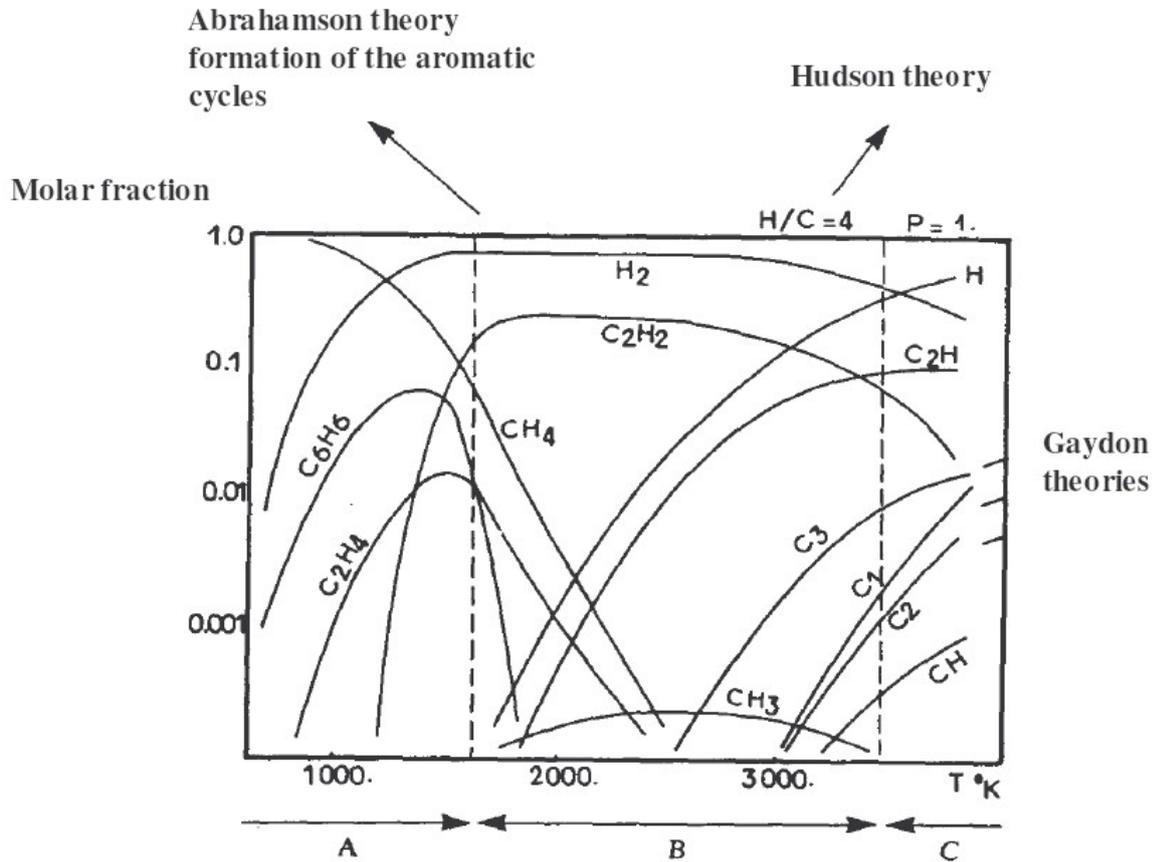


Figure 5 : Corrélation entre le diagramme d'équilibre (pour H/C = 4 et P = 1 bar) et les trois principales théories de formation du noir de carbone. A : domaine des mécanismes en présence de cycles aromatiques, B : domaine des acétyléniques, C : domaine de formation du noir à partir de carbone atomique ou polyatomique [46]

Remarques : Le noir de carbone doit être différencié du charbon actif. Le charbon actif est obtenu par un procédé différent : carbonisation de déchets organiques suivie d'une oxydation ménagée (air, gaz carbonique, vapeur d'eau, acide nitrique), qui permet son activation. On obtient ainsi un composé à très forte surface spécifique (de l'ordre de 1000 m²/g, ce qui est bien supérieur au noir de carbone de base), ce qui lui procure une très grande surface réactive notamment pour l'adsorption d'impuretés. En revanche, il présente une pureté, une graphitisation et une structure moindres par rapport au noir de carbone.

Le noir de carbone est aussi différent de la suie qui est un sous-produit indésirable de la combustion de carburants multiples (bois, charbon, produits pétroliers) ; elle est obtenue sans contrôle de procédé et sans contrôle de qualité (pureté, taille de particules...).

1.2.4. Noirs de carbone et santé

L'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité) a établi une fiche toxicologique complète sur les noirs de carbone [49]. La valeur limite d'exposition professionnelle est fixée à $3,5 \text{ mg/m}^3$. Les expositions devraient également porter sur les fractions submicroniques mais les méthodes de prélèvements et d'analyses ne sont pas stabilisées pour l'instant. Les noirs de carbone pénètrent dans l'organisme essentiellement par inhalation mais aussi par voie orale et cutanée et sont classés comme « agents peut-être cancérigènes pour l'homme » notamment en raison des hydrocarbures aromatiques pouvant être adsorbés à leur surface. Néanmoins, le fort pouvoir adsorbant des noirs de carbone rend les produits aromatiques peu bio-disponibles. Finalement, les noirs de carbone sont peu toxiques et ils peuvent être stockés sans risques de relargage de produits indésirables. Bien que les risques de manipulation des noirs de carbone semblent limités, ils ne sont pas parfaitement maîtrisés et le principe de précaution prévaut, d'autant plus que, en ce qui concerne nos expériences, un nouveau procédé est mis en place ; il peut potentiellement produire des nouveaux noirs de carbone avec de nouveaux risques associés (notamment particules nanométriques). C'est pour cela que nous nous sommes toujours équipés de masques FFP3 ainsi que de gants en vinyle et combinaisons (Tychem C) pour la manipulation des noirs de carbone produits.

1.3. La décomposition du gaz naturel par énergie solaire

1.3.1. Thermodynamique et cinétique de la réaction

1.3.1.1. Equilibre thermodynamique du méthane en fonction de la température

Du point de vue thermodynamique, il y a deux approches possibles pour le diagramme d'équilibre de décomposition du méthane en fonction de la température : soit on se place en milieu hétérogène auquel cas le carbone solide est pris en compte [47] (Figure 6), soit on se place dans un milieu homogène, en supposant qu'il n'y a pas de particules (Figure 7). La dissociation du méthane (Figure 6) commence dès 500°C et est complète au delà de 1100°C . Les produits à l'équilibre entre 1100°C et 2500°C sont le carbone et l'hydrogène moléculaire. Cependant, si les produits sont rapidement trempés en sortie à une température où ils sont stables, et ce avant que des suies n'aient pu se former, la composition est figée et l'équilibre de la Figure 6 n'est jamais atteint. C'est pourquoi il est intéressant d'avoir aussi en tête le diagramme d'équilibre excluant le carbone solide (Figure 7). On remarque alors la formation de C_2H_2 avec un maximum théorique autour de 1875°C .

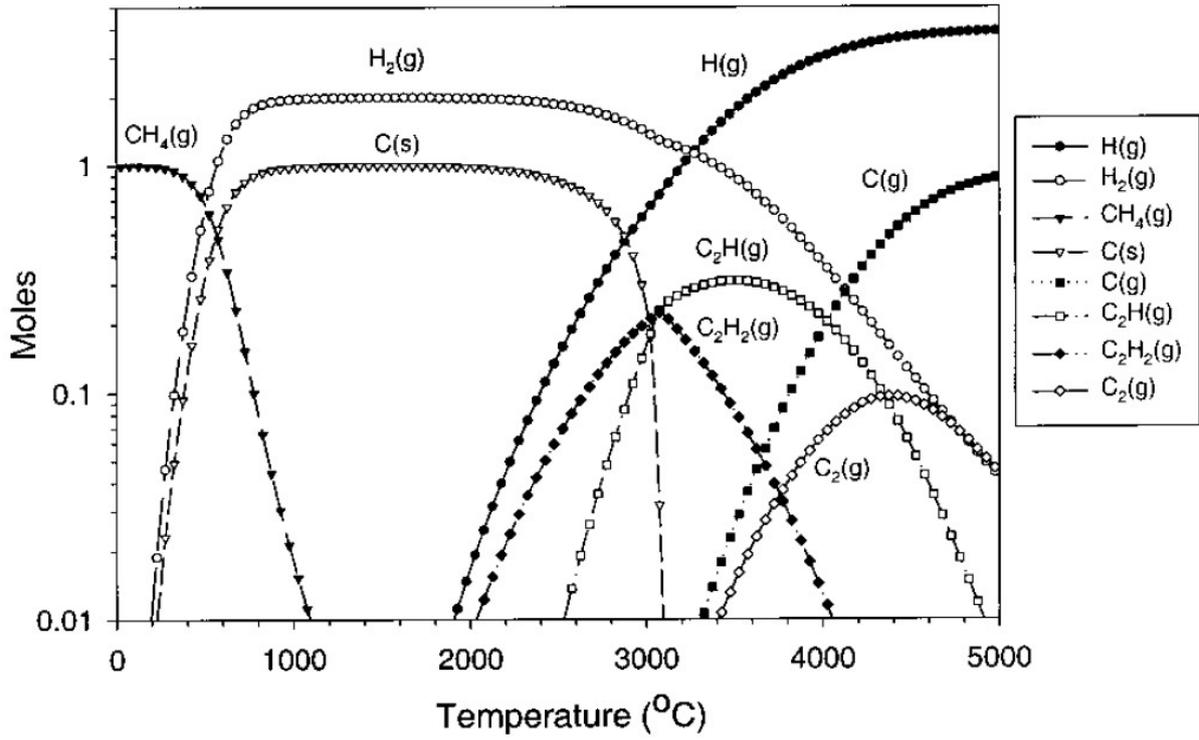


Figure 6 : Diagramme d'équilibre de la dissociation de CH₄ en fonction de la température, le carbone solide est inclus [47]

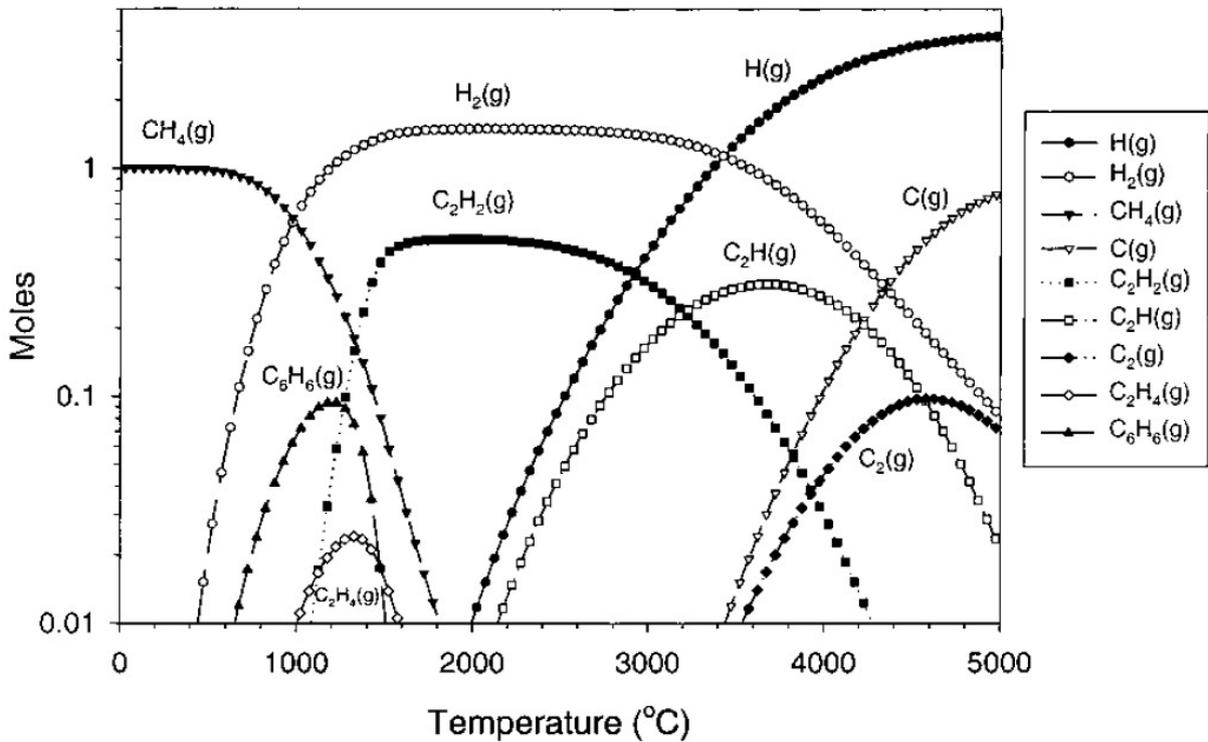


Figure 7 : Diagramme d'équilibre de la dissociation de CH₄ en fonction de la température, le carbone solide n'est pas inclus [47]

Hirsch et al. [50] proposent un diagramme d'équilibre simplifié avec les espèces CH_4 , H_2 et C en fonction de la température (Figure 8). On constate que la dissociation du méthane est totale à l'équilibre thermodynamique pour des températures supérieures à 1400K, ce qui est parfaitement en accord avec les propos précédents.

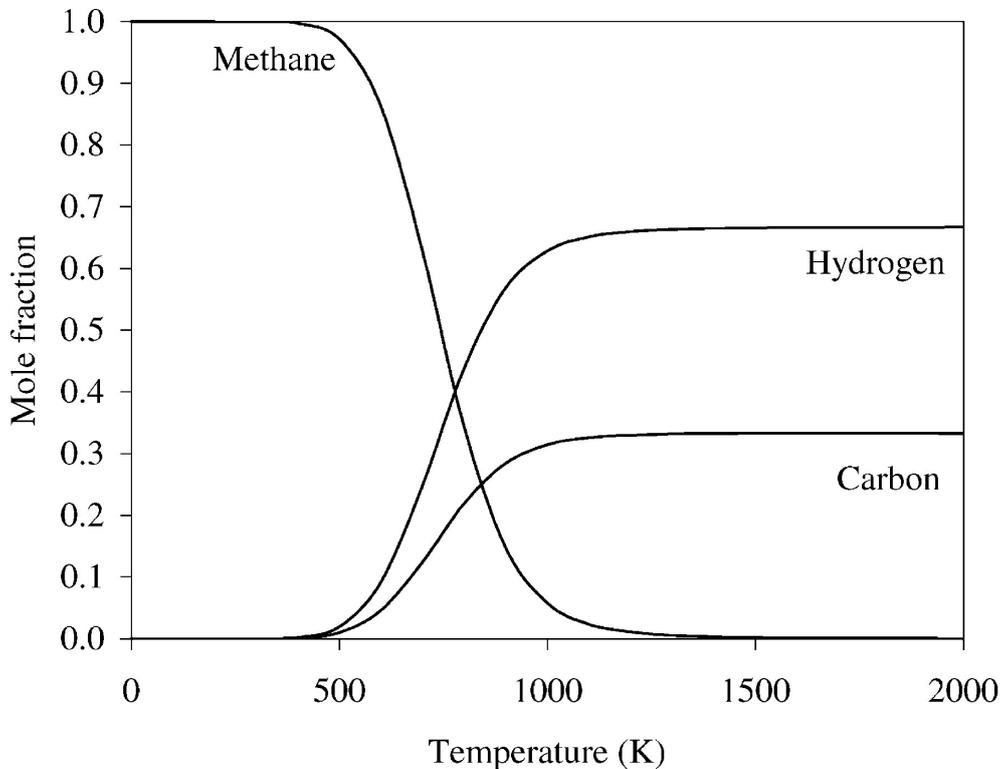


Figure 8 : Diagramme d'équilibre simplifié de la dissociation du CH_4 en fonction de la température [50]

Afin d'augmenter les vitesses de gaz, nous avons le plus souvent travaillé sous léger vide (40 kPa absolu) et nous avons utilisé la dilution avec un gaz inerte qui permet également d'augmenter le flux gazeux pour un transport amélioré des particules de noir de carbone. Les diagrammes d'équilibre résultant de ces modifications ont été explorés par Ozalp et al. [51]. Selon le principe de Le Chatelier, la diminution de la pression tout comme l'ajout d'un gaz inerte permet de déplacer l'équilibre dans le sens de la formation des produits. En revanche, à l'échelle industrielle, une dilution à l'hydrogène (produit de la réaction) est envisagée et modifiera l'équilibre dans le sens opposé, c'est à dire, vers la formation de méthane. De même, pour des questions de sécurité, le procédé devra travailler en légère surpression de sorte qu'il n'y ait pas d'entrée d'air ; augmenter la pression ne sera pas favorable à la réaction de dissociation mais permettra d'améliorer la cinétique. Néanmoins, à pression atmosphérique, quelle que soit la dilution, l'équilibre est assez peu modifié.

1.3.1.2. Analyse énergétique de la réaction de craquage solaire

Il est intéressant de s'attarder sur le bilan énergétique de la réaction de craquage solaire (on suppose que la réaction est totale). Le propos est illustré par la Figure 9. L'énergie contenue dans une mole de CH_4 est de 890 kJ (Pouvoir Calorifique Supérieur). Si on réalise la dissociation solaire de la molécule, la valeur énergétique des produits est alors augmentée de l'enthalpie de la réaction fournie sous forme d'énergie solaire. L'intérêt de mener cette

réaction via l'énergie solaire est qu'elle économise une énergie fossile (et donc des émissions de CO₂) et permet dans le même temps de stocker de l'énergie solaire : 8% de l'énergie contenue dans les produits est d'origine solaire. 59% de l'énergie des produits est contenue dans l'hydrogène et 41% dans le carbone. Le procédé n'engendre donc aucune émission de CO₂, il économise la ressource fossile, valorise l'énergie solaire (emmagasinée pour fournir l'enthalpie de la réaction mais il est aussi envisageable de valoriser la chaleur sensible des produits qui est aussi d'origine solaire) et permet de récupérer du carbone solide qui est un produit valorisable. Le carbone solide offre aussi la possibilité de stocker le carbone sans danger. Toutefois, Zedtwitz et al. [52] montrent que l'obtention de carbone solide a un coût énergétique fort. En effet, la conversion de l'hydrogène produit, en électricité, via une pile à combustible (65% d'efficacité) entraîne une perte de 36% de la production d'électricité qui serait possible par conversion directe du méthane dans un cycle Brayton-Rankine (cycle combiné turbine à gaz, turbine à vapeur, 55% d'efficacité). Le noir de carbone pourrait aussi être converti en électricité avec une efficacité théorique de 100% ($\Delta G^\circ / \Delta H^\circ$) dans une pile au carbone délivrant en sortie du CO₂ pur, plus facile à traiter [53]. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que ce procédé n'a pas pour finalité de produire de l'électricité mais bel et bien de l'hydrogène et du noir de carbone qui sont des produits commerciaux. Un bilan exergetique ne saurait suffire à définir sa rentabilité.

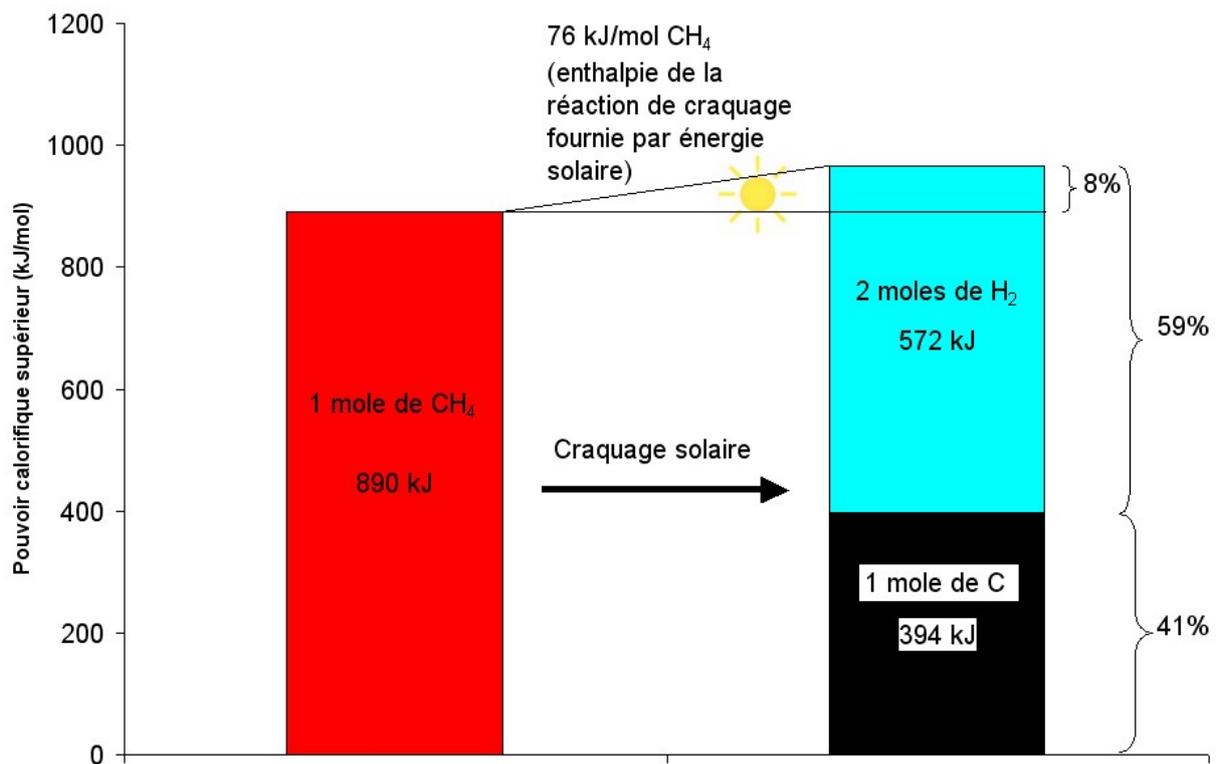


Figure 9 : Bilan énergétique du craquage solaire du méthane

1.3.1.3. Mécanisme et cinétique de la réaction de dissociation du méthane

Bien que la réaction globale de dissociation du méthane puisse s'écrire simplement (Eq. (7)), cette décomposition et la formation des noirs de carbone qui s'en suit sont des processus relativement complexes. Par exemple, l'équation (7) n'explique pas la formation de sous-

produits tels que C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6 . Un mécanisme globalement accepté est alors la déshydrogénation progressive du méthane via la séquence : $2CH_4 \rightarrow C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C$ [54]. Des modèles plus complexes, incluant des mécanismes radicalaires, ont été rapportés. Olsvik et al. [55] et Billaud et al. [56] ont notamment proposé des modèles à 36 et 119 réactions respectivement. Des modèles plus simples prennent en compte uniquement l'acétylène comme sous-produit [57]. Une revue bibliographique complète concernant les travaux sur la décomposition du méthane après 1960 a été publiée par Billaud et al. [58]. La réaction globale de dissociation du méthane est le plus souvent considérée du premier ordre [59],[60],[61],[62]. Néanmoins, d'autres valeurs ont été publiées. Dahl et al. [63] ont identifié un ordre de 4,4 tandis que Muradov et al. [64] ont déterminé un ordre de 0,5 pour la dissociation du méthane sur des charbons actifs ou des noirs de carbone. Concernant l'énergie d'activation, elle est fonction du caractère homogène ou hétérogène de la réaction. Pour des réactions non catalytiques, l'énergie d'activation que l'on peut trouver dans la bibliographie varie entre 312 kJ/mol [65] et 451 kJ/mol [66], tandis que pour une réaction catalytique, l'énergie d'activation est plus faible (143 kJ/mol [59]-236 kJ/mol [64]). Dans ce dernier cas, de nombreux catalyseurs ont été testés tel que Ni, Fe, Co, Cu,... Toutefois, ces catalyseurs présentent une désactivation rapide due à la croissance d'un dépôt de carbone et nécessitent une fréquente étape de régénération le plus souvent par combustion, ce qui entraîne l'émission de CO_2 [67]. D'autres catalyseurs, à base de carbone [68], ont été testés, notamment des noirs de carbone, ce qui permet d'utiliser le produit de la réaction de craquage. De plus, Muradov a montré que même si les noirs de carbone ont un effet catalytique moins marqué que les charbons actifs, la désactivation, elle, est plus lente [69]. Concernant la relation entre surface spécifique et activité initiale des catalyseurs carbonés, des informations contradictoires sont données. Muradov et al. montrent une relation de proportionnalité entre surface spécifique et activité [70], tandis que Kim et al. [71] n'ont pas observé cette relation, et suggèrent que toute la surface du catalyseur n'est pas active afin d'apporter une explication au phénomène.

1.3.2. Etat de l'art

La décomposition du gaz naturel par énergie solaire peut permettre une production combinée d'hydrogène et de noirs de carbone. Les premiers travaux que l'on trouve dans la bibliographie remontent à 1978 [72]. Une revue des travaux les plus récents a été proposée dernièrement par Ozalp et al. [73]. Différents réacteurs ont été étudiés, on peut les classer en deux catégories :

- Les réacteurs à chauffage direct :

Le gaz réactif reçoit directement le rayonnement solaire, un ensemencement en particules jouant le rôle d'absorbeurs radiatifs est nécessaire, une grande surface d'échange est ainsi obtenue.

- Les réacteurs à chauffage indirect :

Le gaz réactif ne reçoit pas directement le rayonnement solaire, celui-ci est absorbé par les parois d'un absorbeur, puis restituées par conduction et convection au gaz réactif. La surface d'échange est moins importante que pour les réacteurs à chauffage direct mais ils présentent deux avantages, à savoir que l'ensemencement en particule n'est pas nécessaire et qu'il n'y a pas de problème de déposition de particules sur la fenêtre.

1.3.2.1. Réacteurs à chauffage direct

Kogan et al. [74] étudient un réacteur solaire à vortex (Figure 10). Le réacteur est de forme conique avec un hublot au niveau de l'extrémité la plus large. Le gaz réactif ensemençé est injecté sous la fenêtre de sorte qu'il crée un écoulement en vortex vers la sortie située au fond du cône. Entre la fenêtre et l'injection du gaz réactif un gaz inerte est également injecté en périphérie du hublot et dirigé vers son centre ; il est accéléré par le gradient de pression négatif généré par l'écoulement en vortex. Cela permet d'empêcher un décollement de la couche limite avant le centre de la fenêtre qui est ainsi maintenue exempte de particules. Un taux de réaction de 28% a été atteint à 1320 K sans ensemençement [75]. Des tests d'ensemencement ont été effectués au préalable à température ambiante [76] et un système d'ensemencement a été mis au point [77]. Des simulations sous Fluent® ont permis de confirmer que l'écoulement réduit les dépôts sur le hublot [78].

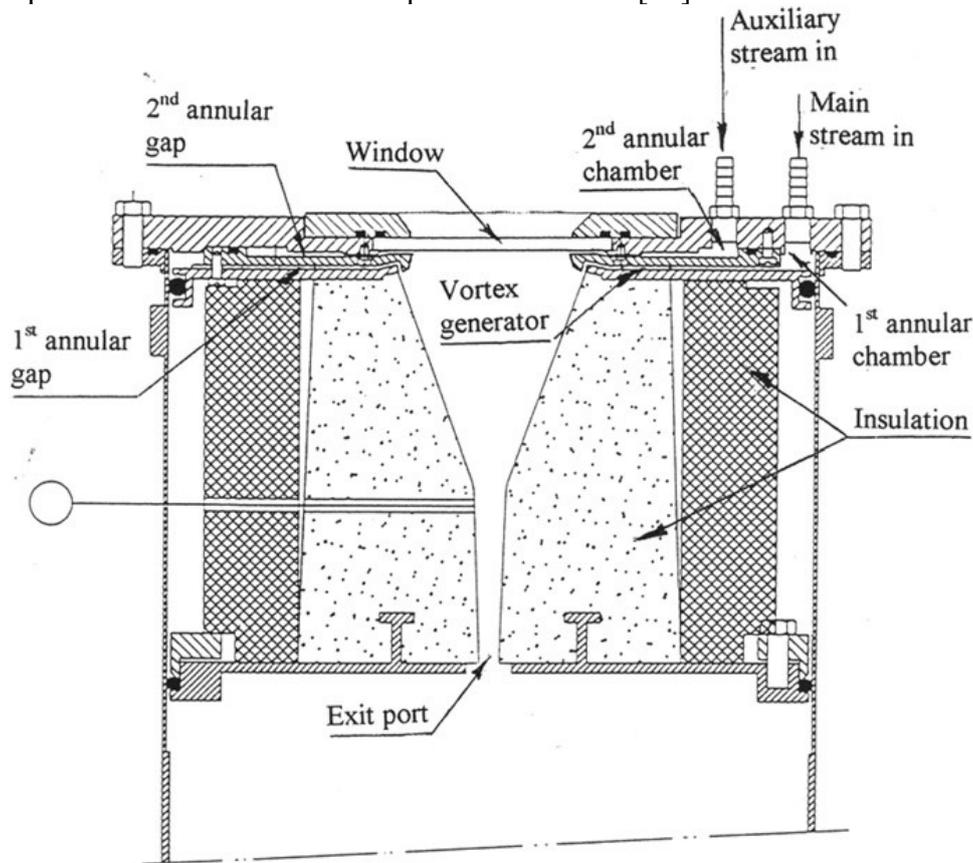


Figure 10 : Réacteur solaire à vortex (Weizmann Institute of Science, Israël)

Hirsch et Steinfeld [79] ont aussi travaillé sur un réacteur solaire à chauffage direct (Figure 11) ensemençé avec des particules de charbon actif. La conversion maximale du méthane en hydrogène était de 67 % à 1600K pour une puissance de 5 kW. Ozalp et al. ont étudié l'effet de la sculpture hélicoïdale de la cavité et montrent que même si elle permet d'augmenter la turbulence, elle n'a pas d'effet significatif sur la distribution de température, les échanges étant dominés par le transfert radiatif [80]. Dans le cadre du projet Solhycarb, un modèle en régime transitoire a été entièrement développé et validé par Maag et al. [81],[82].

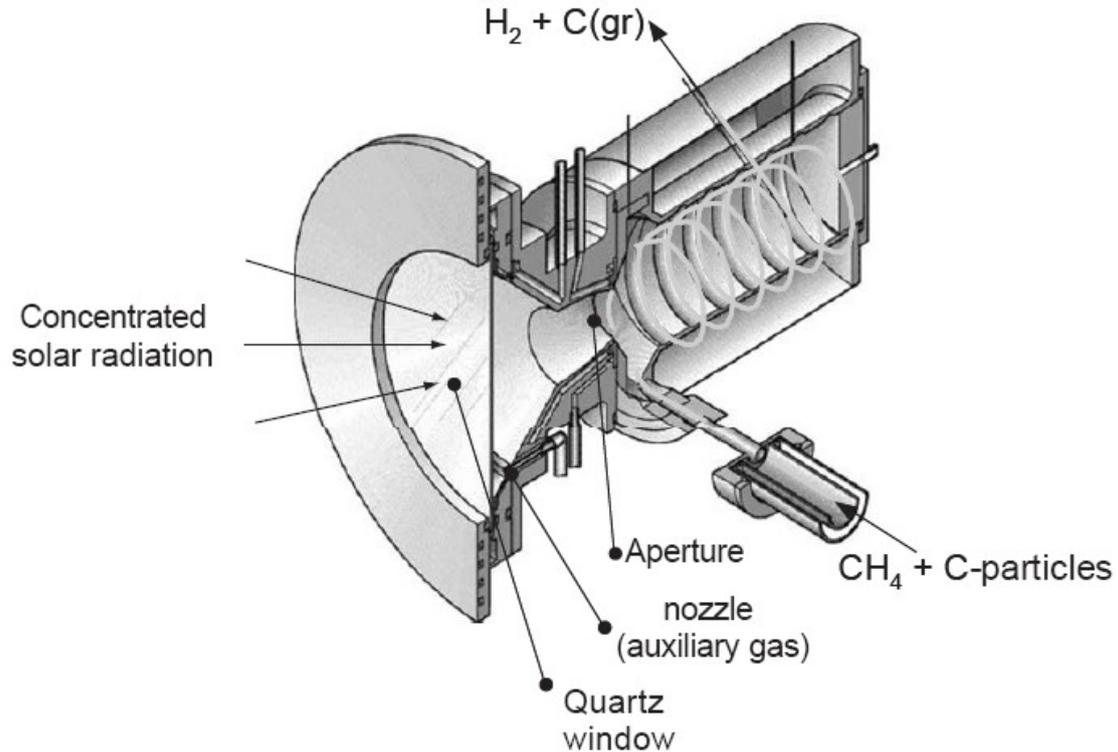


Figure 11 : Réacteur solaire (Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich)

Un réacteur tubulaire en graphite (Figure 12) a également été expérimenté par Abanades et Flamant [83]. Une extrémité du tube débouche sur un hublot hémisphérique d'où est injecté un mélange argon-méthane. Le tube joue le rôle d'absorbeur et est le siège de la réaction de décomposition. La conversion du méthane et le rendement en hydrogène peuvent atteindre 97% et 90% respectivement pour une température de paroi de 1660K, ceci sans adjonction de particules [84]. Différentes géométries ont été testées : l'ajout d'une paroi au travers du récepteur tubulaire a permis de maximiser le transfert de chaleur et la surface disponible pour la réaction [85]. Un modèle de réacteur sous le logiciel commercial Fluent® est venu appuyer ces résultats [86].

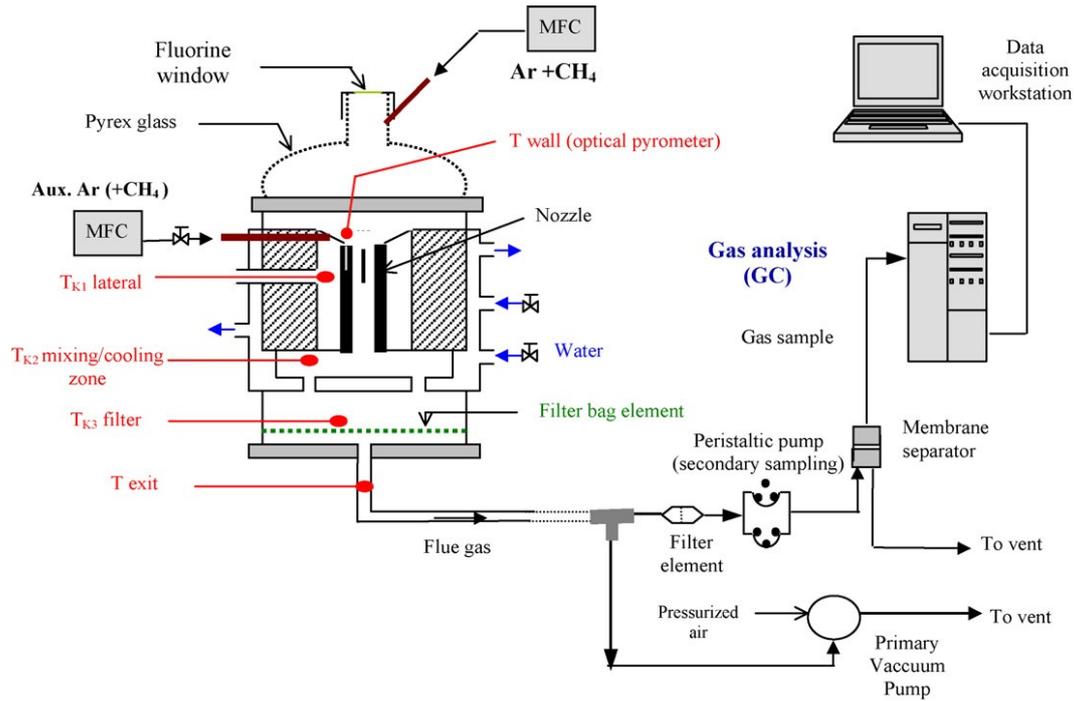


Figure 12 : Réacteur solaire tubulaire (Centre National de la Recherche Scientifique, France)

1.3.2.2. Réacteurs à chauffage indirect

Wyss et al. [87] ont étudié un réacteur constitué de trois tubes concentriques. Le tube extérieur est du quartz qui permet la transmission de l'énergie solaire vers un tube de graphite compact. Ce dernier joue le rôle d'absorbeur, il entoure lui-même un tube de graphite aux parois poreuses et dans lequel circule le méthane à décomposer. L'espace annulaire entre les deux tubes de graphite permet de faire passer un balayage d'hydrogène vers le milieu réactionnel à travers le graphite poreux, en évitant ainsi le dépôt de carbone sur les parois du tube intérieur. Ce réacteur, breveté par Matovich en 1978 pour une utilisation électrique [88], a été testé au foyer d'un four solaire de 10 kW (High Flux Solar Furnace (HFSF), National Renewable Energy Laboratory (NREL)). La conversion du méthane a atteint 90% pour une température de 2133K, des noirs de carbone de taille nanométrique ont également été obtenus [89]. Plus récemment, le procédé solaire a été breveté par Weimer et al. [90].

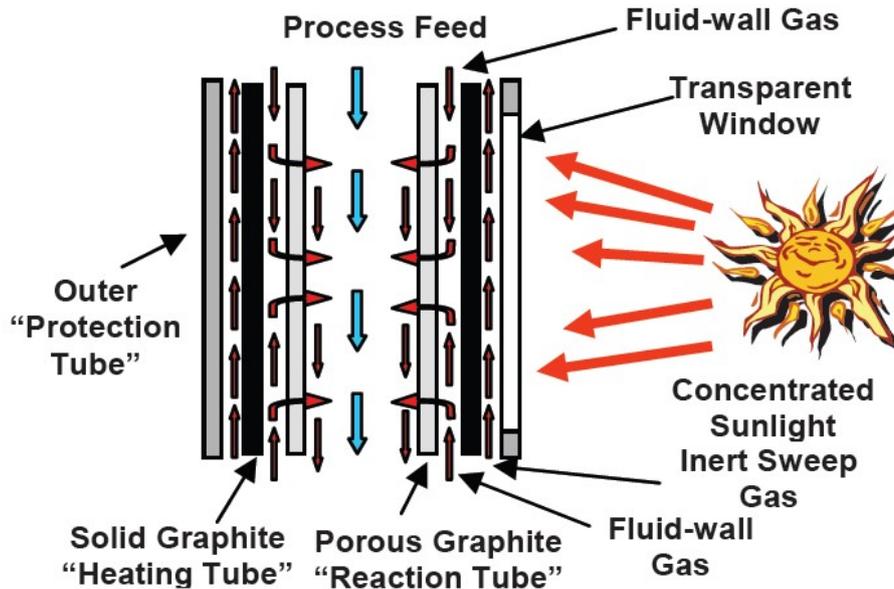


Figure 13 : Réacteur tubulaire à parois traversées par un fluide (National Renewable Energy Laboratory, USA)

D'autres réacteurs ont été développés et pourraient être mis en œuvre par énergie solaire. Par exemple Steinberg [91] a proposé un réacteur à métal fondu (étain ou cuivre) dans lequel le transfert de la chaleur au méthane se ferait par barbotage du gaz et la séparation du carbone par différence de densité (de la même manière que les scories sont récupérées sur les bains d'acier). Shpilrain et al. [92] ont travaillé sur un réacteur à lit fixe. Le méthane est dissocié dans un gaz vecteur (H_2 ou N_2) chauffé à travers les particules. Un réacteur à lit fluidisé est également préconisé par Muradov et al. [93] pour une application industrielle.

1.3.3. Le projet SOLHYCARB

Le projet européen SOLHYCARB (2006-2010), dans lequel s'inscrit la présente thèse, a pour objet l'étude de la production couplée d'hydrogène et de noir de carbone à partir de gaz naturel et d'énergie solaire concentrée. Il regroupe différents partenaires académiques :

- CNRS-PROMES, France
- ETH-Zurich, Suisse
- PSI, Suisse
- WIS, Israël
- APTL-CERTH/CPERI, Grèce
- DLR, Allemagne

et industriels :

- TIMCAL BE, Belgique, producteur de noirs de carbone spéciaux
- ABENGOA SOLAR R&D, Espagne, développeur de centrales solaires
- CREED, France, centre de recherche et développement pour l'environnement, l'énergie et le déchet de VEOLIA

- N-GHY, France, spécialisé dans le développement industriel de générateurs d'hydrogène et de systèmes à piles à combustible

Ce projet s'intègre dans la continuité du projet HYSOL du programme énergie du CNRS-MRNT-DGA [94]. Chaque partenaire a des tâches spécifiques qui correspondent à son domaine d'expertise. 5 tâches principales sont visées :

- Le design et la modélisation des réacteurs solaires
- Le test des prototypes
- L'étude de la séparation des produits et l'utilisation de l'hydrogène en fonction de sa pureté
- La caractérisation des propriétés des noirs de carbone
- La proposition d'un design à l'échelle industrielle

Le projet doit évaluer deux concepts de réacteur (chauffage indirect (testé par le CNRS) et direct (testé par WIS)) à l'échelle 10 kW puis développer un réacteur pilote de 50 kW pour le concept le plus prometteur. L'objectif est d'étudier le procédé pour sa mise en œuvre dans des unités décentralisées (50 kW) et de contribuer au développement d'unités solaires centralisées allant jusqu'à 30 MW.