

Production d'hydrogène décarboné : la troisième voie

Par Laurent FULCHERI

Directeur de recherche, Université PSL, MINES ParisTech, PERSEE (Centre Procédés, Énergies renouvelables et Systèmes énergétiques)

L'hydrogène sera très probablement amené à jouer un rôle clé au cours des prochaines décennies. Malheureusement, la méthode actuelle de production d'hydrogène à échelle industrielle la plus courante – reformage à l'eau (SMR) – s'accompagne, en moyenne à l'échelle mondiale, de plus de 10 tonnes de $\text{CO}_{2\text{eq}}$ par tonne d'hydrogène ! L'électrolyse de l'eau est évidemment une option idéale à long terme pour la production d'hydrogène « décarboné » (H_2 vert). Malheureusement, la réaction de dissociation de l'eau est extrêmement énergivore. Une troisième voie souvent appelée « H_2 bleu », suscite aujourd'hui un intérêt croissant. Cette voie est basée sur la pyrolyse du gaz naturel à haute température pour la coproduction d'hydrogène et de carbone solide. Le principal avantage de cette méthode est qu'elle est thermodynamiquement beaucoup moins énergivore que la dissociation de l'eau. Des recherches sur la pyrolyse du méthane par plasma thermique sont menées à MINES-ParisTech depuis plus de vingt-cinq ans. La technologie est maintenant mature et une première usine commerciale destinée à la coproduction d'hydrogène et de noir de carbone est aujourd'hui en construction aux États-Unis par Monolith Materials, Inc.

L'hydrogène « bleu »

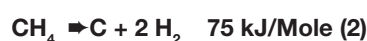
Dans la perspective d'une nécessaire transition vers une « décarbonation » massive de l'énergie, l'hydrogène sera très probablement amené à jouer un rôle clé au cours des prochaines décennies. Malheureusement, la méthode actuelle de production d'hydrogène à échelle industrielle la plus courante – reformage à l'eau ou « Steam Methane Reforming (SMR) » – s'accompagne, en moyenne à l'échelle mondiale, de plus de 10 tonnes de $\text{CO}_{2\text{eq}}$ par tonne d'hydrogène !

La plupart des compagnies pétrolières et gazières travaillent aujourd'hui sur l'option SMR + CCS qui consiste à capturer le CO_2 en sortie de procédé et à le stocker géologiquement. Cette option n'est à ce jour pas déployée à l'échelle industrielle pour des raisons économiques mais également sociétales et environnementales.

L'électrolyse de l'eau est évidemment une option idéale à long terme pour la production d'hydrogène « décarboné » (H_2 vert) sous réserve de l'utilisation d'électricité faiblement carbonée. Malheureusement, la réaction de dissociation de l'eau est extrêmement énergivore, car elle nécessite 285 kJ par mole (eq 1), ce qui correspond à environ 40 kWh/kg H_2 , ce qui rend le développement à grande échelle de cette technologie problématique à court et moyen terme en raison des coûts de production très élevés (de 6 à 4 \$ US par kg H_2 , respectivement pour le court et le moyen terme) malgré des rendements farfelus d'électrolyseurs actuels qui atteignent 60 %.



Une troisième voie émergente maintenant appelée « H_2 bleu », suscite aujourd'hui un intérêt croissant. Cette voie est basée sur la pyrolyse du gaz naturel à haute température (eq 2) pour la production d'hydrogène et de carbone solide.



Le principal avantage de cette méthode est qu'elle est thermodynamiquement beaucoup moins énergivore que la dissociation de l'eau, car elle nécessite environ sept fois moins d'énergie par masse (ou mole) d'hydrogène (38 kJ vs 285 kJ par mole H_2). Un autre avantage est qu'elle permet la coproduction de deux produits valorisables, respectivement le carbone solide et l'hydrogène.

Procédés de pyrolyse du méthane

Les procédés de pyrolyse du méthane ou du gaz naturel connaissent un regain d'intérêt en raison notamment du faible coût actuel du gaz naturel par rapport au pétrole et des infrastructures existantes pour son transport et sa distribution. Un rapport, publié en 2017 en réponse à une demande émanant du Département américain de l'Énergie et des piles à combustible, "An Overview of Natural Gas Conversion Technologies for Co-Production of Hydrogen and Value-Added Solid Carbon Products", fournit un excellent état de l'art sur le sujet (Dagle, 2017). Les principales conclusions de ce rapport sont synthétisées *infra*.

Les différents procédés envisagés à ce jour peuvent être classés en 5 grandes familles.

Décomposition thermique non catalytique

Ce procédé est depuis très longtemps utilisé dans l'industrie du noir de carbone pour produire un noir de carbone particulier appelé « *thermal black* » (Donnet, 1993) pour des applications allant des pneumatiques à certains équipements électriques (câblerie...). Au cours du temps, le gaz naturel comme matière première a été largement remplacé par des fractions de pétrole lourd, souvent caractérisées par de fortes teneurs en soufre. L'hydrogène produit étant directement brûlé pour fournir l'énergie de décomposition, on ne peut pas considérer cette méthode comme un véritable moyen de production de l'hydrogène. Par ailleurs, le traitement des effluents gazeux qui en résultent (oxydes de soufre et d'azote, notamment), augmente considérablement la complexité des installations, du fait notamment de la nécessité de se conformer aux normes environnementales.

Décomposition thermique catalytique

Cette approche a fait l'objet de très nombreuses recherches à l'échelle du laboratoire PERSEE pour, notamment, réduire les températures de réaction et l'énergie de conversion. Un grand nombre de catalyseurs métalliques et carbonés ont été envisagés. Les catalyseurs métalliques les plus étudiés sont : le nickel, le cobalt et le fer. Ces catalyseurs permettent de produire des carbones qui peuvent être amorphes ou plus ou moins structurés. Les catalyseurs carbonés les plus couramment utilisés sont les charbons actifs et les noirs de carbone. Différentes configurations de réacteurs ont été étudiées : lits fixes, lits circulants, lits fluidisés...

Un procédé catalytique, procédé HYPRO™ d'UOP, a été développé à la fin des années 1960. Ce procédé a rapidement été abandonné, car il n'était pas compétitif par rapport au procédé SMR. Le carbone produit était brûlé pendant l'étape de régénération du catalyseur. Par la suite, plusieurs pilotes de démonstration basés sur le même principe, développés notamment par la NASA, le Département américain de la Défense et le DOE, ont vu le jour sans jamais atteindre le stade industriel.

Bien que de très nombreuses formulations de matériaux catalytiques hautement actifs aient été utilisées, la désactivation des catalyseurs par le dépôt de carbone, leur recyclage et leur stabilité mécanique au cours des cycles restent des problèmes majeurs non totalement résolus à ce jour. Par ailleurs, la récupération du carbone et sa séparation du catalyseur, ainsi que la « contamination » du carbone par des fragments de catalyseur restent également des problèmes majeurs.

L'optimisation de ce type de procédé pour permettre à la fois de produire des carbones valorisables de qualité contrôlée et de l'hydrogène répondant aux spécifications requises reste un défi majeur. Par ailleurs, le caractère incomplet de la décomposition du méthane à l'issue d'un seul passage augmente considérablement la complexité des systèmes du fait de la mise en place nécessaire de

dispositifs pour assurer la séparation et le recyclage des gaz. Aujourd'hui, cette approche continue de faire l'objet de nombreuses recherches, notamment en Allemagne : TUD (Dortmund), RUB (Bochum) et développements à l'échelle pilote, notamment par BASF, Linde Group et ThyssenKrupp (Bode, 2014).

Bain de métaux fondus

Cette approche, qui consiste à faire buller du méthane à travers une colonne remplie de métal en fusion, fait l'objet de nombreuses recherches, notamment au KIT (Karlsruhe), à l'IASS (Posdam), au TNO (Pays Bas), au BNL (États-Unis) (Plevan, 2015 ; Steinberg, 1990), et de développements à l'échelle pilote, notamment à l'initiative de Czero (CA, États-Unis), Mazer (Australie) et Ember-TNO (Pays-Bas).

De très nombreux métaux et alliages métalliques ont été proposés, le rôle du métal pouvant être purement thermique, mais également catalytique. Cette technologie est relativement facile à mettre en œuvre et est peu énergivore ; elle souffre cependant d'importantes limites liées notamment à la température maximale relativement faible du bain fondu, qui, en pratique, peut difficilement dépasser les 1 000°C et qui généralement ne permet pas d'obtenir une conversion totale du méthane. La récupération d'un carbone de bonne qualité et « valorisable » est également problématique. À notre connaissance, les technologies les plus avancées restent au stade du pilote et aucun procédé industriel basé sur cette technologie n'a abouti à ce jour.

Solaire à concentration

De nombreuses recherches sur la pyrolyse du méthane à très haute température par énergie solaire à concentration ont été menées, notamment en France, au PROMES-CNRS, et en Suisse, à l'ETH (Zurich). Ces recherches ont conduit à d'importantes avancées scientifiques, en particulier sur la compréhension des mécanismes de nucléation-croissance, les transferts radiatifs en présence de particules..., et ont donné lieu à de nombreuses et excellentes publications scientifiques (Stenfeld, 2005 ; Rodat, 2007 ; Abanades, 2009). Ces travaux n'ont cependant pas dépassé le stade du laboratoire. La gestion et le transport du carbone solide au sein du procédé posent, en particulier, de sérieux problèmes technologiques non résolus à ce jour. Le contrôle de la qualité des carbones produits et les coûts des centrales solaires restent également des verrous importants pour le déploiement de cette technologie.

Plasmas non thermiques

L'utilisation de plasmas froids ou non thermiques a également été envisagée. À notre connaissance, les avancées les plus significatives ont été réalisées au Canada par la *start-up* Atlantic Hydrogen⁽¹⁾, qui a développé une technologie à un stade pré-industriel à Fredericton (New Brunswick). Malheureusement, la société a fait faillite en

(1) <https://www.technologyreview.com/s/413344/turning-natural-gas-green/>

2015, victime notamment de problèmes technologiques et d'une trop faible valorisation des carbones produits pour pouvoir s'assurer un modèle économique viable. Aujourd'hui, la compagnie Gazprom semble à nouveau s'intéresser à cette approche. À notre connaissance, les recherches en sont au stade du laboratoire.

Plasmas thermiques

Les plasmas thermiques permettent la conversion d'énergie électrique en énergie thermique avec des rendements d'autant plus élevés que la taille de l'installation est importante. Ils permettent un apport d'énergie flexible et contrôlable à très haute température, à partir de tout type de gaz, sans émissions directes de CO_2 . Ils sont particulièrement adaptés aux procédés endothermiques, lesquels nécessitent de (très hautes) températures.

L'idée de base n'est pas récente, puisque le premier brevet sur la décomposition des hydrocarbures par plasma thermique a été publié par Rose (en 1920). De 1920 à 1990, de très nombreux producteurs de noir de carbone ont suivi les traces de ce précurseur ; on peut citer notamment : Goodyear, Ashland Oil and Refining, Continental Carbon ou Phillips Petroleum. Pour un historique détaillé sur le sujet, on se référera à l'article de Gonzalez *et al.* (2007).

Dans les années 1990, la société d'ingénierie norvégienne Kvaerner (aujourd'hui Akker-Kvaerner) a travaillé intensivement sur le développement d'une technologie plasma à courant continu DC pour la coproduction de noir de carbone et d'hydrogène à partir du gaz naturel. Les travaux initiaux ont été conduits en collaboration avec l'équipe du Professeur Bakken, à Sintef-NTNU Trondheim-Norvège. En 1992, un premier pilote plasma de 3 MW a été installé et testé avec succès en Suède dans les installations ScanArc à Hofors. En 1997, Kvaerner a commencé la construction d'une première unité industrielle à Karbomont (au Canada) d'une capacité de 20 000 tonnes de noir de carbone et 70 millions de Nm^3 d'hydrogène par an. Malheureusement, le développement de la technologie a été stoppé en 2003 en raison de problèmes technologiques et d'une qualité insuffisante du carbone produit pour le marché du noir de carbone (Lynum, 1993 ; Gaudernack, 1997).

Quasi simultanément, Fulcheri (1993) a initié des recherches sur le développement d'un procédé basé sur une technologie plasma triphasée. Cette technologie a fait l'objet de nombreux brevets et articles scientifiques. Pour un historique complet sur l'évolution de cette technologie, on se référera à Fulcheri (2015).

Par la suite, ont suivi d'autres recherches menées par différentes équipes basées au Canada, en Chine, aux États-Unis et en Corée du Sud, qui ont elles aussi travaillé sur des dispositifs de laboratoire basés sur différentes technologies plasma (induction, micro-ondes, arc).

Technologie plasma à électrodes en graphite

Le dispositif plasma triphasé développé initialement au PROMES-CNRS, puis à MINES-ParisTech, est alimenté

par une source électrique triphasée fonctionnant directement à la fréquence du réseau, soit 50 Hz, ce qui présente un énorme avantage par rapport aux technologies à courant continu qui nécessitent le recours à des redresseurs AC-DC très coûteux. En sortie de cette alimentation électrique, chaque phase est reliée à chacune des trois électrodes en graphite situées en tête du réacteur. Un écoulement d'hydrogène gazeux est introduit axialement à grande vitesse dans la partie supérieure du réacteur. Sous l'effet du courant électrique, cet écoulement gazeux se ionise et se comporte comme un conducteur électrique gazeux pour former un écoulement plasma. L'amorçage du plasma est initié par contact (court-circuit entre les trois électrodes) ; les trois électrodes sont écartées une fois le plasma établi. Le réglage de la distance inter-électrode permet de « régler » les tensions d'arc. Le courant est, quant à lui, contrôlé à partir de l'alimentation électrique. Une vue schématique du dispositif est représentée dans la Figure 1 ci-après. Les électrodes sont des éléments consommables du dispositif. Leur érosion est compensée par un dispositif d'avance et d'alimentation automatique. Cette érosion reste cependant limitée du fait du mouvement rapide des arcs entre les trois électrodes sous l'effet des alternances de courant et des forces électromagnétiques, chaque électrode agissant successivement comme anode et cathode. Le méthane est injecté en aval du plasma, dans des conditions extrêmement contrôlées. Ce méthane se décompose en carbone solide et en hydrogène sous l'effet des hautes températures. Un filtre à manche situé en sortie du dispositif permet de séparer le carbone solide de l'hydrogène. La température moyenne de réaction peut varier entre 1 200 et 2 000°C en fonction de la qualité recherchée du noir de carbone. Cette température est établie à partir des débits entrant (gaz plasma et méthane) et de la puissance injectée dans le plasma. La Figure 2 de la page suivante présente une vue du dispositif et de la zone d'arc.

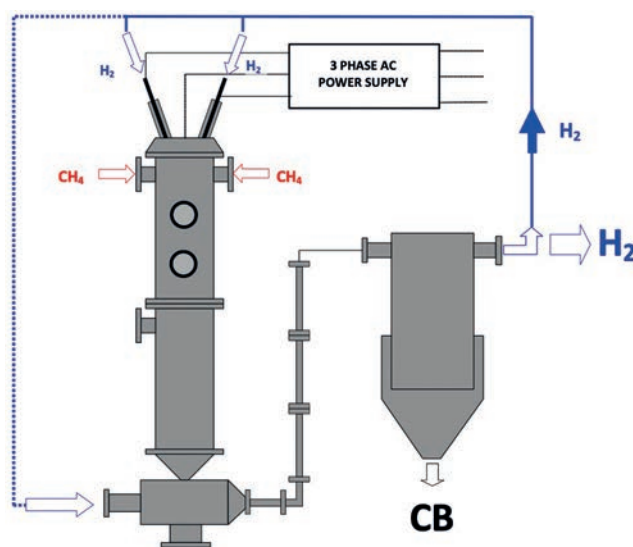


Figure 1 : Schéma de principe du dispositif triphasé.



©D.R.

Figure 2 : Inauguration du réacteur plasma triphasé 250 kW développé au Centre PERSEE de MINES-ParisTech en présence notamment du sénateur Pierre Laffitte, de Vincent Laflièche, directeur de MINES-ParisTech, et de Pete Jonhson et Rob Hanson, tous deux membres fondateurs de Monolith Materials, Inc. (juillet 2019).

En 2012, la *start-up* californienne Monolith Materials, Inc.⁽²⁾ a entrepris le développement industriel de ce procédé pour la co-production de noir de carbone et d'hydrogène en collaboration avec l'équipe PERSEE du Centre MINES-ParisTech. En effet, à court terme, l'économie du procédé dépend largement de la valeur et de la qualité du carbone produit ; le domaine du noir de carbone a été ciblé, car il constitue, à ce stade, le domaine le plus intéressant compte tenu des volumes du marché (12 millions de tonnes par an) et de la forte valeur ajoutée du carbone avec des prix sur le marché compris entre 1 000 et 3 000 USD par tonne en fonction de la qualité (grade) du noir de carbone.

Un premier pilote d'une puissance d'environ 1 MW a été développé et testé avec succès de 2013 à 2018 dans la Baie de San Francisco Redwood City – Seaport, au cœur de la Silicon Valley californienne (voir la Figure 3 de la page suivante).

À l'automne 2018, les résultats obtenus au stade pilote ont été jugés suffisants pour démanteler l'unité pilote de Seaport et initier la construction d'une première unité industrielle, OC1, implantée à Lincoln dans le Nebraska,

d'une capacité de 14 000 tonnes et de 4 600 tonnes par an pour produire, respectivement, du noir de carbone et de l'hydrogène⁽³⁾. Le démarrage de l'installation est prévu en 2020 (voir la Figure 4 de la page suivante). Aujourd'hui, après le démantèlement du pilote de Seaport, la plupart des activités de R&D sont poursuivies en France, en collaboration avec l'équipe PERSEE du Centre MINES-ParisTech, et se concentrent sur le dispositif plasma triphasé de 250 kW.

Co-production de noir de carbone et d'hydrogène

L'hydrogène peut être considéré comme la forme ultime de la « décarbonation » des hydrocarbures. Pour des raisons économiques, l'hydrogène mis sur le marché mondial est produit pour plus de 95 % à partir d'hydrocarbures, principalement à partir du gaz naturel (SMR), avec des impacts directs considérables en termes d'émissions de CO₂.

De même, depuis la révolution industrielle, la production de noir de carbone a régulièrement augmenté pour atteindre aujourd'hui 12 millions de tonnes par an. De nombreuses

(2) <https://monolithmaterials.com/>

(3) https://www.ammoniaenergy.org/wp-content/uploads/2019/08/20191113.0935-Hanson_2019_AIChE_Ammonia-Synthesis_Pyrolysis.pdf



©D.R.

Figure 3 : Vue aérienne du pilote installé en Californie (Seaport).

études montrent que la demande continuera de croître et qu'elle devrait atteindre les 20 millions de tonnes avant 2030. 90 % de la production de noir de carbone sont utilisés dans l'industrie des pneus ; 95 % étant produits à partir du procédé « *furnace* ». Ce procédé, développé il y a environ un siècle, repose sur la combustion incomplète de différents hydrocarbures lourds issus de la distillation. Il est extrêmement polluant en termes d'émissions de SOx et NOx et se caractérise par de très mauvais rendements en carbone, puisque la plus grande partie de l'hydrocarbure de départ est brûlée pour fournir l'énergie nécessaire au craquage de la fraction restante, avec, comme conséquence directe, des émissions de CO₂ comprises entre 3 et 5 tonnes CO_{2eq} par tonne de noir de carbone.

Les développements en cours visent, à terme, à remplacer les procédés mentionnés *supra*, tous deux caracté-

sés par leurs impacts environnementaux majeurs, par un nouveau procédé plus sobre et respectueux de l'environnement (aucune émission directe de CO₂), et plus efficace (rendement en carbone solide voisin de 100 %), pour assurer la co-production d'hydrogène et de carbone solide à partir de gaz naturel et d'une source d'énergie électrique « décarbonnée ».

Qu'est-ce que le noir le carbone ? ⁽⁴⁾

Le noir de carbone est un matériau nanostructuré possédant un taux de carbone très élevé, généralement supérieur à 98 %. Il se présente généralement sous la forme de fines particules quasi sphériques, appelées « particules primaires », qui sont reliées entre elles par des liaisons covalentes pour former des agrégats ou qui peuvent présenter des structures plus ou moins complexes. Les agrégats peuvent former des agglomérats par des liaisons faibles qui peuvent se briser sous l'effet de contraintes mécaniques. Le diamètre moyen des particules primaires varie entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres en fonction de la qualité des noirs de carbone.

Le terme de « structure » se réfère à l'organisation des particules primaires au sein de l'agrégat. Une structure élevée correspond à une organisation comprenant un grand nombre de particules très ramifiées et largement entrelacées. Une faible structure correspond à une organisation constituée de particules isolées ou d'agrégats (agglomération d'un petit nombre de particules). La Figure 5 de la page suivante représente une image obtenue par microscopie électronique à transmission (TEM) d'un agrégat



©D.R.

Figure 4 : Vue générale d'OC1 (Lincoln, Nebraska).

(4) "What is Carbon Black... not just a scientific name for soot?", Degaussa advanced filler an pigments, Technical booklet.

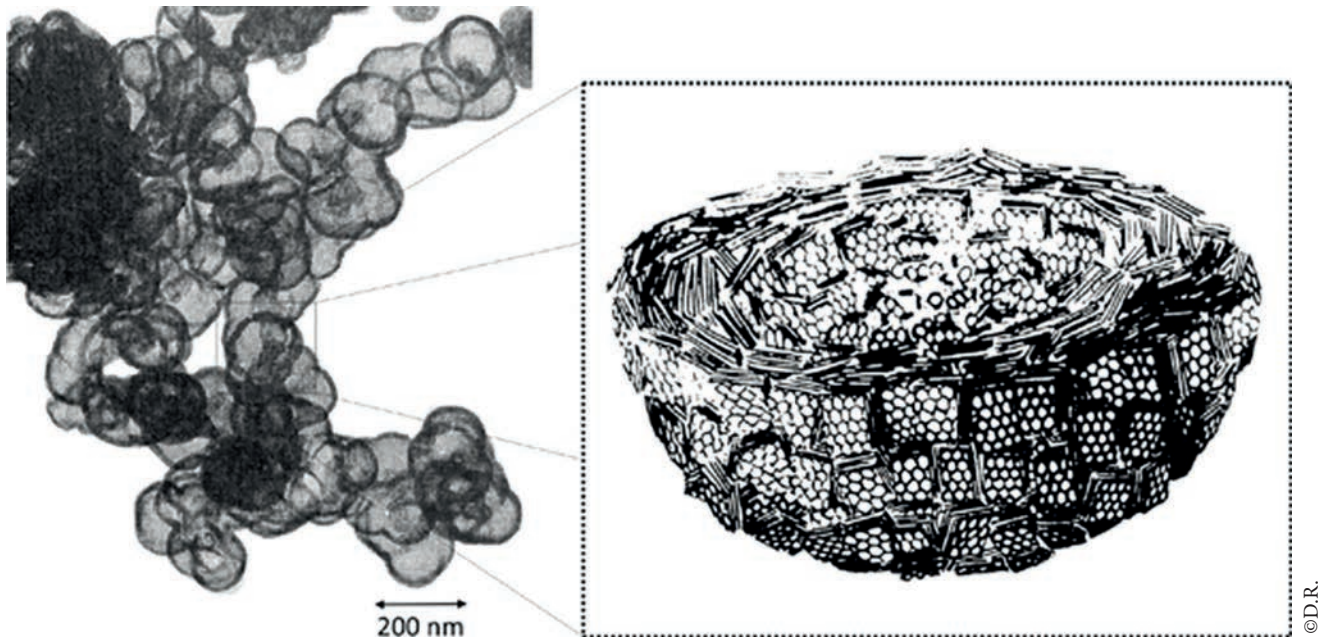


Figure 5 : Image obtenue par microscopie électronique à transmission (TEM) d'un agrégat de noir de carbone caractéristique et représentation schématique de la section d'une particule primaire.

de noir de carbone caractéristique, ainsi qu'une représentation schématique de la section d'une particule primaire.

Les particules de noir de carbone sont généralement composées de petites cristallites présentant un arrangement atomique turbostratique. Une certaine confusion peut exister dans la littérature entre les termes « noir de carbone » et « suie » (ou « soot »). En effet, le premier fait référence à un matériau produit dans des conditions contrôlées, tandis que le second fait référence à un résidu de combustion qui peut être dangereux. Nous verrons dans la suite de cet article que ces deux types de nanomatériaux carbonés sont généralement issus de mécanismes de croissance très similaires.

Les propriétés des noirs de carbone dépendent fortement des conditions de leur synthèse : températures, temps de séjour... Leurs applications industrielles dépendent d'un très grand nombre de paramètres physicochimiques, qui ne seront pas développés ici. Notons cependant que deux paramètres jouent un rôle particulièrement important pour les applications dans les élastomères (pneumatiques) composés, ces paramètres sont : 1) le diamètre moyen des particules et 2) la structure du noir de carbone. Les noirs de carbone natifs ne présentant généralement aucune porosité, il existe par conséquent une relation directe entre la taille des particules et la mesure de la surface spécifique (BET) exprimée en m^2/g . Pour ce qui concerne l'estimation de la structure moyenne des agrégats, les méthodes les plus utilisées sont basées sur leur capacité d'absorption des liquides ; l'estimation de ces deux paramètres clés fait l'objet d'une norme ASTM très largement utilisée.

La formation des noirs de carbone à partir du méthane suit un processus de déshydrogénation continu ultra-rapide de différents composés hydrocarbonés. Dans les premières étapes, on assiste à des ruptures d'un certain

nombre de liaisons C-H sous l'effet des très hautes températures et à la création de liaisons C-C thermodynamiquement plus stables à haute température, générant ainsi des précurseurs alcènes et alcyne. L'acétylène, particulièrement stable à haute température, apparaît comme un précurseur majeur. Dans l'étape suivante, les premiers précurseurs réagissent entre eux pour progressivement former des composés aromatiques, couramment appelés « hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ». Différents mécanismes de formation des HAP ont été identifiés, mais le mécanisme principal est appelé « HACA » (H-Abstraction-Acétylène-Addition). La cinétique du mécanisme HACA décroît au fur et à mesure de la croissance des *clusters*, en raison de l'augmentation de la barrière énergétique. Intervient alors un second mécanisme de croissance résultant des collisions entre HAP. Le principal mécanisme d'assemblage des HAP par collision reste sujet à débat. Les forces de Van der Waals semblent jouer un rôle important, néanmoins l'hypothèse de la création de liaisons covalentes semble également probable, en particulier pour les processus à très haute température (2 000 K). Cette étape de collision des premiers HAP est connue sous le nom de « processus de nucléation », les *nuclei* produits résultant d'un nombre de cycles aromatiques compris entre 10 et 20. L'étape suivante conduit à la formation de nano-gouttes de goudron très visqueuses par collision coalescente de plusieurs *nuclei*. La solidification de ces gouttelettes, aussi appelée « maturation », se produit par un réarrangement interne de la constitution des HAP, en couches turbostratiques, et sous l'effet d'une perte progressive d'hydrogène au sein de la particule. Les particules passent alors d'un état visqueux à un état quasi solide. Une fois cet état atteint, le mécanisme de croissance par collision passe d'un mode de coalescence à un processus d'agrégation continue pour former des agrégats



Figure 6 : Principales applications du noir de carbone représentées par chiffre d'affaires sectoriel (production mondiale : 13 millions de tonnes par an).

gats qui, généralement, présentent une organisation fractale, comme illustré sur la Figure 5 de la page précédente.

La production industrielle de noir de carbone a démarré il y a plus de 100 ans. Aujourd'hui, ce secteur fait partie des 50 industries chimiques les plus importantes. Le marché mondial est d'environ 12 millions de tonnes par an pour un chiffre d'affaires d'environ 13 milliards USD. L'essentiel de cette production est utilisé dans les caoutchoucs, principalement les pneumatiques. Le schéma ci-dessus (voir la Figure 6) présente les principaux domaines d'application représentés en fonction du chiffre d'affaires du secteur.

Un procédé potentiellement disruptif

Le procédé plasma DMD (Direct Methane Decarbonization), issu de plus de 25 ans de R&D conduites au sein du laboratoire PERSEE, permet de produire de l'hydrogène « bleu » et du carbone solide par pyrolyse du gaz naturel à très haute température sans émissions directes de CO₂ à partir d'une source d'énergie électrique « décarbonée ». Ce procédé, aujourd'hui disruptif dans le domaine du noir de carbone, est cité dans le dernier rapport établi par l'Agence internationale de l'énergie en 2019. Il pourrait également le devenir en ce qui concerne la production d'hydrogène⁽⁵⁾.

Ce procédé nécessite, en fonction de la qualité du carbone produit, entre 10 et 20 kWh par kg H₂, ce qui est très inférieur à l'électrolyse de l'eau qui nécessite entre 60 et 80 kWh par kg H₂.

Ce procédé utilisant du méthane (CH₄) comme matière première et de l'électricité (décarbonée), sa viabilité économique actuelle dépend largement : 1) du coût du gaz naturel, 2) du coût de l'électricité et 3) de la valeur du carbone produit. Rappelons qu'en termes de masse, 1 tonne de méthane permet de produire 250 kg d'hydrogène... et 750 kg de carbone !

Ainsi, à court terme, le développement de cette technologie va se focaliser logiquement sur la production de noir de carbone, un nanomatériau carboné massivement utilisé dans l'industrie (12 millions de tonnes par an) et présentant une valeur ajoutée élevée. Après avoir développé avec succès un pilote en Californie, une première unité industrielle a été construite par Monolith Materials, Inc., dans le Nebraska, État américain qui possède d'importantes fermes éoliennes pour la production d'électricité « décarbonée », ainsi que d'importantes ressources et infrastructures de gaz. La mise en service est prévue pour cette année (2020).

À moyen terme, en fonction des décisions politiques qui pourraient être prises (taxes, crédits CO₂...) et des conditions économiques en vigueur, le développement de cette technologie pourrait s'orienter vers la production massive d'hydrogène. Se posera alors la question fondamentale de l'utilisation du carbone solide à de très grandes échelles. Sur la base d'une production annuelle d'hydrogène de 80 millions de tonnes (production actuelle), la production d'hydrogène par pyrolyse du méthane conduirait à la production de 240 millions de tonnes de carbone par an, ce qui est 20 fois supérieur au marché mondial du noir de carbone. Dans cette perspective, plusieurs pistes sont actuellement à l'étude au sein de l'équipe PERSEE, comme l'utilisation du carbone dans les matériaux de construction (béton, ciments...) ou encore l'utilisation du carbone comme amendement dans les sols, à l'instar de ce qui peut être fait avec du biochar ou de la lignite (voir l'Encadré de la page suivante).

À plus long terme, le procédé plasma DMD pourrait apparaître comme une alternative crédible à l'option SMR avec stockage de CO₂ (CCS), qui est actuellement à l'étude chez la plupart des pétroliers. En effet, même si, dans ce scénario, l'énergie du carbone est perdue, le stockage souterrain du carbone solide présente de nombreux avantages par rapport au stockage du CO₂, aussi bien sur le plan des coûts de mise en œuvre que sur celui de la sécurité et de l'acceptabilité sociétale.

(5) IEA, "The future of hydrogen", Report prepared by the IEA for the G20, Japan, June 2019, <https://webstore.iea.org/the-future-of-hydrogen>

Utilisation du carbone dans les sols

Parallèlement à la photosynthèse qui se déroule dans la partie aérienne des plantes, des recherches récentes démontrent le rôle crucial du carbone dans les sols, notamment en ce qui concerne la diversité microbiologique vivante : des bactéries, des champignons..., qui se développent en symbiose avec les végétaux et qui jouent un rôle clé dans le transport de l'eau et des nutriments inorganiques vers les racines.

Une idée émergente envisagée au sein de l'équipe PERSEE consiste à étudier la possibilité d'utiliser le carbone – par exemple, par pyrolyse – dans les sols. L'utilisation du carbone solide dans les sols pourrait permettre d'accroître la croissance des cultures, tout en stockant le carbone solide dans ces derniers de manière utile, durable et sûre⁽⁶⁾, à l'instar du carbone d'origine organique. Le carbone natif produit par le processus de pyrolyse plasma étant pulvérulent et hydrophobe, celui-ci devra, au préalable, avant son injection dans les sols, être prétraité afin d'augmenter son caractère hydrophile et, idéalement, pour pouvoir y introduire les propriétés suivantes :

- capacité d'échanges anioniques afin de lutter contre le phénomène de lessivage affectant les nitrates,
- capacité d'échanges cationiques,
- rétention d'eau,
- conductivité électrique,
- surface spécifique/porosité afin de maximiser les capacités de liaison et fournir des sites d'habitat aux micro-organismes,
- fixation d'éléments, tels que N, P, K...

(6) PELLERIN S., BAMIÈRE L. (pilotes scientifiques) et al., *Stocker du carbone dans les sols français – Quel potentiel au regard de l'objectif 4 pour 1 000 et à quel coût ?*, Synthèse du rapport d'étude, INRA (France), 114 pages, juillet 2019.

Références

DAGLE R. A. et al. (2017), *An Overview of Natural Gas Conversion Technologies for Co-Production of Hydrogen and Value-Added Solid Carbon Products*, United States: N. P., DOI: 10.2172/1411934.

DONNET J. B. (1993), *Carbon Black: Science and Technology*, Second Edition, CRC Press Published, May 13.

BODE A. et al. (2014), "Research cooperation develops innovative technology for environmentally sustainable syngas production from carbon dioxide and hydrogen", presented at the 20th World Hydrogen Energy Conference, Gwangju Metropolitan City, Korea, June 16-21.

PLEVAN M. et al. (2015), "Hermal cracking of methane in a liquid metal bubble column reactor: Experiments and kinetic analysis", *International Journal of Hydrogen Energy* 40.

STEINBERG M. (1999), "Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming", *Int. J. Hydrogen Energy*, 24, p. 771.

STEINFELD A. (2005), *Solar thermochemical production of hydrogen: a review*, *Solar Energy*, vol. 78, issue 5, pp. 603-615.

RODAT S. et al. (2009), "Hydrogen production from solar thermal dissociation of natural gas: development of a 10 kW solar chemical reactor prototype, Solar Energy Solar thermal cracking of me-

thane in a particle-flow reactor for the co-production of hydrogen and carbon", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 83, issue 2, pp. 1599-1610.

ABANADES S. & FLAMANT G. (2007), "Experimental study and modeling of a high-temperature solar chemical reactor for hydrogen production from methane cracking", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, issue 10-11, pp. 1508-1515.

ROSE J. R., *Process of and apparatus for producing carbon and gaseous fuel*, United States Patent Office (1,352,085).

GONZALEZ-AGUILAR J. et al. (2007), "Carbon nanostructures production by gas-phase plasma processes at atmospheric pressure", *J Phys D Appl Phys* 40(8).

LYNUM S. et al. (1993), *Production of carbon black*, Patent WO 9320154.

GAUDERNACK B. & LYNUM S. (1996), "Hydrogen from natural gas without release of CO₂ to the atmosphere", *In Proceedings of 11th World Hydrogen Energy Conference*, Stuttgart, Germany, pp. 511-523.

FULCHERI L. & SCHWOB Y. (1995), "From methane to hydrogen, carbon black and water", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 20, n°3, pp. 197-202.

FULCHERI L. et al. (2015), "Three-phase ac arc plasma systems: a review", *Plasma Chemistry Plasma Processing* 35(4):565e85.