Etude procédé et valorisation des produits[3]

Le réacteur de dissociation du méthane a pour objectif la co-production d'hydrogène et de noir de carbone. Ce chapitre présente l'intégration de ce réacteur dans un procédé global permettant de valoriser les deux produits.

4.1. La purification de l'hydrogène

Comme on a pu le constater tout au long de l'exposé, l'hydrogène produit par craquage du méthane n'est pas pur. Il contient essentiellement du méthane résiduel ainsi que de l'acétylène. D'autres hydrocarbures peuvent aussi être formés. Dans le cas de l'utilisation de gaz naturel contenant du CO_2, il peut y avoir aussi formation de CO lors de la réaction de décomposition [98]. Afin de valoriser l'hydrogène, un traitement peut être nécessaire en fonction de l'utilisation finale. Dans la suite, on va se fixer pour objectif de produire de l'hydrogène pouvant être utilisé dans une pile à combustible de type PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells). Ce type de pile est envisagé pour le transport et requiert un hydrogène de grande pureté (CO<100ppm [123]). Cependant, d'autres débouchés peuvent aussi être envisagés, notamment dans l'industrie pétrochimique (ex : hydrogénation, désulfuration des carburants).
Il existe essentiellement 4 procédés différents de purification de l'hydrogène : procédé par lavage et méthanation, procédé membranaire, procédé cryogénique, et procédé par adsorption. Etant donné que la plus grande partie de l'hydrogène provient actuellement du reformage de gaz naturel, les procédés de purification doivent notamment être capable d'éliminer de grandes quantités de CO_2, un sous-produit de la réaction. La purification de l'hydrogène peut passer également par une étape préalable de purification du gaz naturel (élimination de CO_2 et H_2S). Une installation typique de production d'hydrogène (ou de gaz de synthèse) par reformage est présentée sur la Figure 72.

[3] Ce chapitre fait l'objet des travaux scientifiques suivants :

G. Maag, S. Rodat, G. Flamant, A. Steinfeld, Heat transfer model and scale-up of an entrained-flow solar reactor for the thermal decomposition of methane, International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(24), 13232-13241.
Une publication soumise dans la revue « Carbon » le 3/11/10.

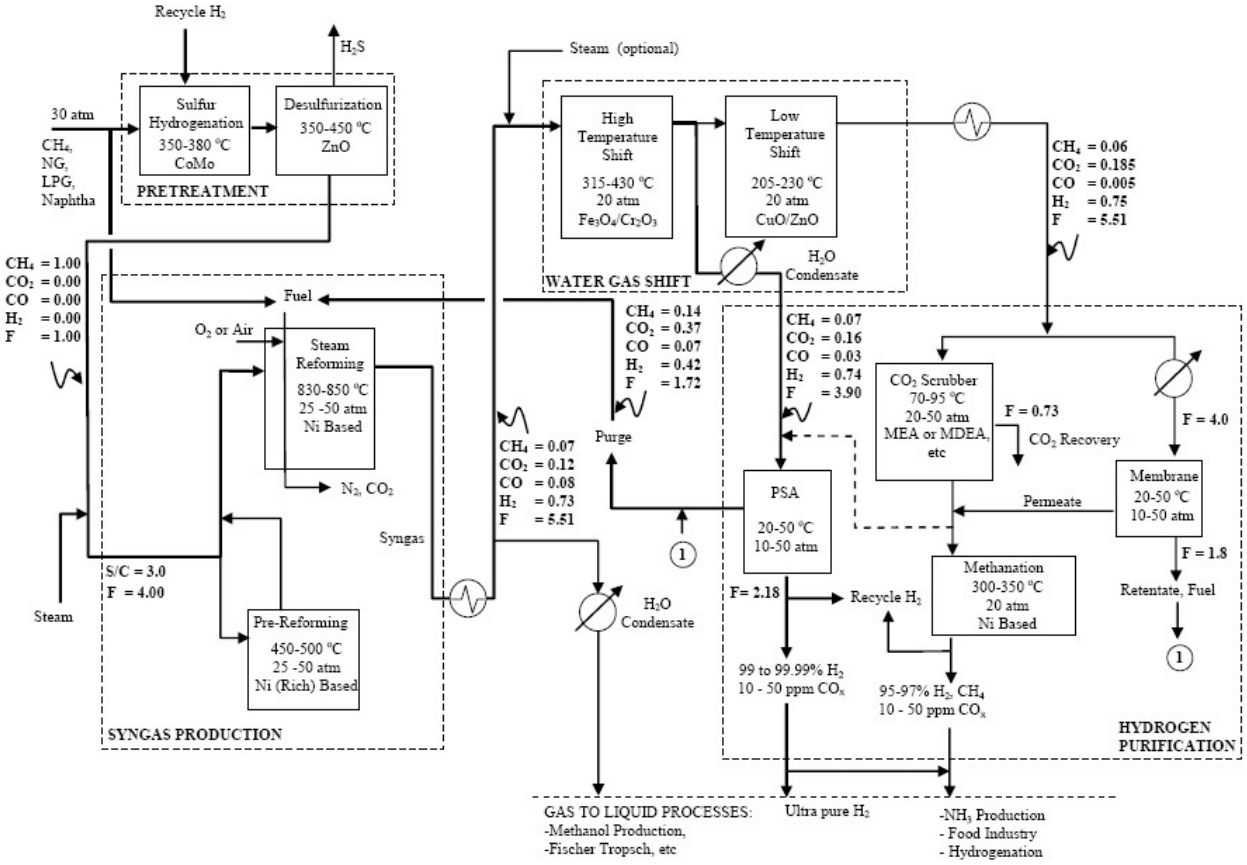

Figure 72 : Procédé typique de production d'hydrogène ou de gaz de synthèse [133]

4.1.1. Procédé par lavage et méthanation

Le procédé par lavage et méthanation est basé sur deux étapes successives de purification. La première étape est un lavage avec une base faible telle que le carbonate de potassium ou une amine (ex : ethanolamine) afin de supprimer le CO_2. Les traces restantes de CO et CO_2 sont ensuite éliminées dans un réacteur de méthanation (réaction inverse du reformage), afin de diminuer la teneur en oxydes de carbone en deçà de 50 ppm. Ce procédé, encore utilisé aujourd'hui, est notamment employé dans les unités de production d'ammoniac (NH_3). Il est illustré par la Figure 73. Après la conversion du CO en CO_2 (réaction (3)), le gaz est refroidi à 25°C et dirigé vers l'absorbeur afin de réduire la teneur en CO_2. Ensuite le gaz quitte la tête de l'absorbeur avec une teneur en CO_2 inférieure à 100 ppm. Dans le réacteur de méthanation, opérant à 300°C, les oxydes de carbone (restes de CO_2 et CO) réagissent pour former du méthane. Après un refroidissement à 80°C, l'hydrogène peut être utilisé dans une PEMFC. La composition typique de l'effluent de sortie est 95-97% H_2, 2-4% CH_4 et 0-2 % N_2. La solution de lavage est chauffée à près de 50°C par la chaleur d'absorption dans la colonne d'absorption. Ensuite le fluide est pompé vers un échangeur de chaleur où il est chauffé à 80°C par la solution traitée dans le désorbeur. Une fois dans le désorbeur, la solution est chauffée à plus de 100°C et le CO_2 est séparé et évacué.

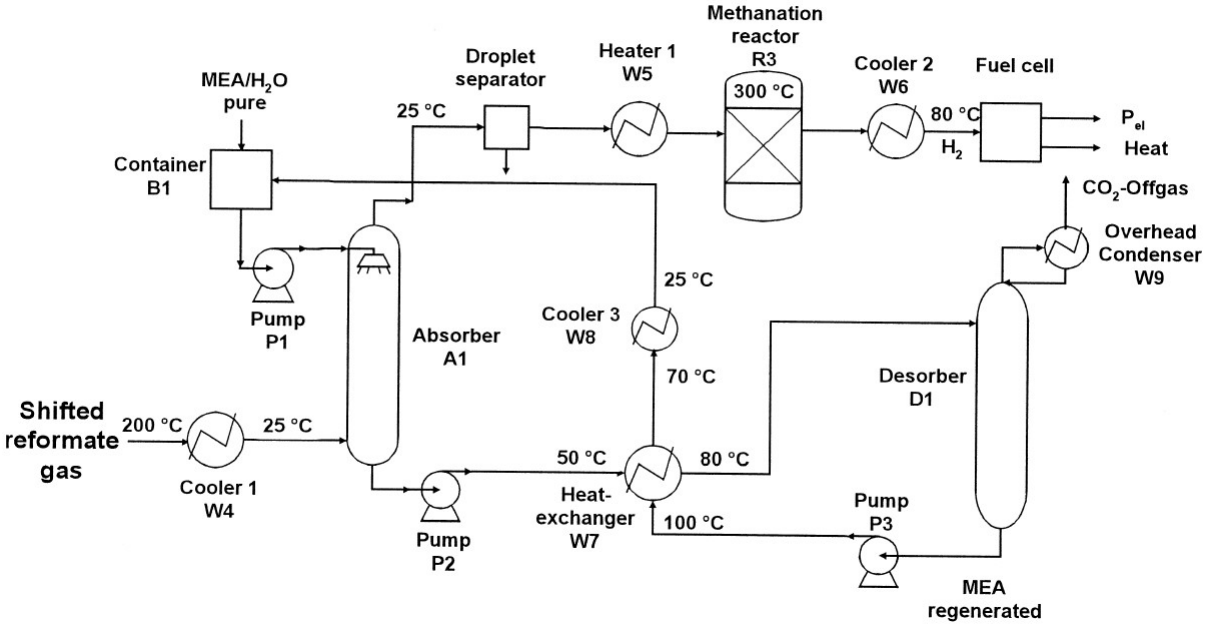

Figure 73 : Procédé de purification de l'hydrogène par lavage et méthanation [123]

4.1.2. Procédé membranaire

La filtration est une autre solution pour la purification de l'hydrogène. Des procédés membranaires peuvent se substituer au système précédent. Les principales membranes que l'on trouve sur le marché sont les membranes POLYSEP développées par UOP et les membranes PRISM commercialisées par Air Products and Chemicals, notamment pour des unités de production d'hydrogène. Elles sont toutes les deux basées sur des membranes asymétriques en polymère, la couche active étant un polyimide. Le système PRISM est basé sur des membranes fibres creuses (Figure 74) et le procédé POLYSEP est constitué de membranes enroulées en spirales (Figure 75). Les deux configurations sont utilisées pour purifier l'hydrogène en sortie de raffinerie avec des puretés allant de 70 à 99% et un taux de récupération de 70 à 95%. C'est donc de l'hydrogène relativement pur, avec une faible concentration en CO_2 (le CO_2 est un gaz très perméable, seul H_2 et He le sont plus, il n'est donc pas très bien séparé), qui sort de ce type de procédé sous forme d'un perméat à basse pression. Il peut passer dans un réacteur de méthanation, si nécessaire, pour une purification plus poussée. Le rétentat à haute pression peut être utilisé comme combustible. Des membranes perméables à O_2 sont également développées pour fournir de l'oxygène pur pour le procédé de craquage par oxydation partielle. Il existe aussi des membranes ayant une plus grande sélectivité envers le CO_2.

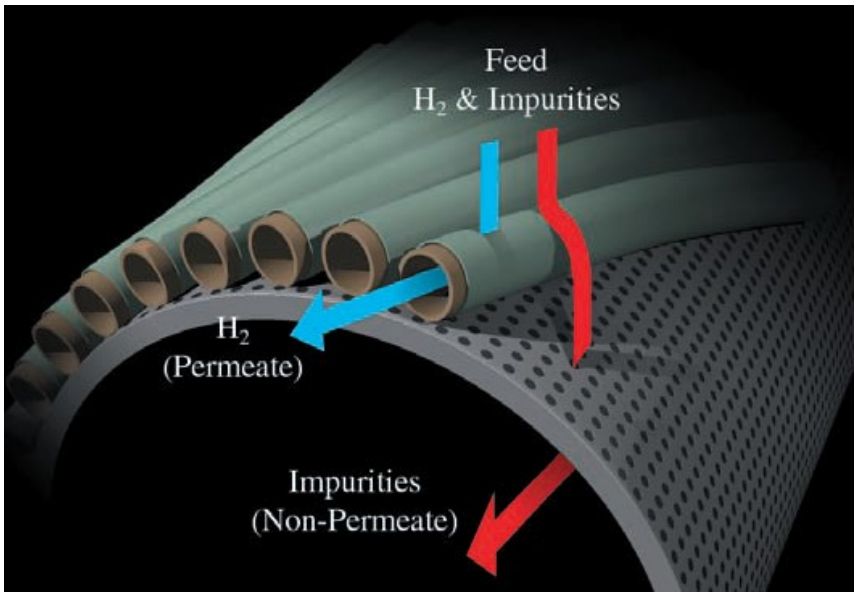

Figure 74 : Membrane fibres creuses [134]

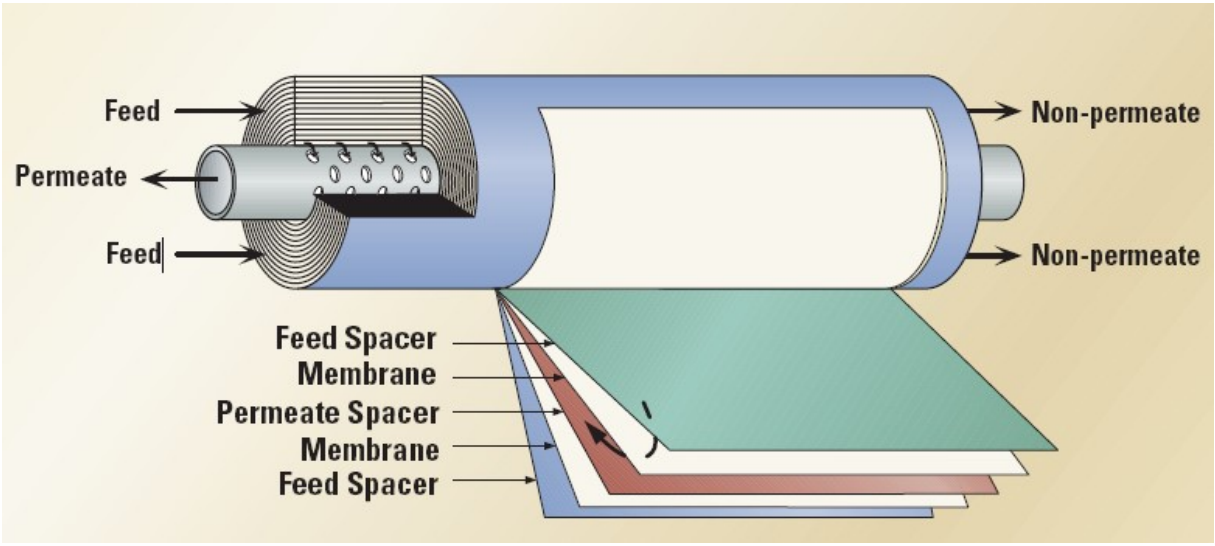

Figure 75: Membrane enroulée en spirales [134]

Enfin des membranes métalliques (ex : membranes Pd [135]) existent et permettent de transporter l'hydrogène sous forme dissociée et une sélectivité en H_2 de 100% peut être atteinte. Elles permettent de produire de l'hydrogène ultra pur contenant moins de 1 ppm d'oxydes de carbone. Cependant elles ne sont pas économiquement attrayantes pour le moment.

4.1.3. Procédé cryogénique

La purification d'un courant d'hydrogène peut aussi être réalisée par une unité cryogénique basée sur la différence de volatilité relative (différence de points d'ébullition) des composants à traiter (Tableau 7). L'hydrogène a une grande volatilité en comparaison aux hydrocarbures. Le procédé condense la quantité requise d'impuretés par refroidissement du mélange dans des échangeurs de chaleur. La réfrigération est réalisée par effet de Joule-Thomson, obtenue par détente des hydrocarbures condensés. Si nécessaire, une réfrigération externe peut être apportée soit par un module réfrigérant ou par turbo-expansion de l'hydrogène produit. Le procédé cryogénique par condensation partielle est communément utilisé pour la séparation hydrogène-hydrocarbures (Figure 76), notamment pour la production de gaz de synthèse. Le mélange d'alimentation doit être pré-traité afin d'éliminer l'eau et les autres impuretés qui pourraient geler dans le système. Le mélange pré-traité entre dans le module cryogénique entre 2,1 et 8,3 MPa (relatifs) à température ambiante. Dans le premier échangeur X-1, le mélange est refroidi à une température qui permet de condenser la majorité des hydrocarbures C_2. Le mélange diphasique est ensuite séparé dans le séparateur S-1. La phase vapeur, contenant de l'hydrogène et du méthane, est envoyée vers l'échangeur X-2, où le mélange est refroidi à une température suffisamment basse pour obtenir la pureté en hydrogène requise. Le nouveau mélange diphasique entre dans le séparateur S-2, d'où la phase vapeur constituera l'hydrogène épuré après réchauffement dans les échangeurs. Le liquide riche en hydrocarbures C_2 issu du séparateur S-1 est détendu à une pression telle qu'il se vaporise en échangeant avec le mélange d'alimentation, pour le refroidir dans l'échangeur X-1. Ce courant d'hydrocarbures C_2 peut aussi être récupéré séparément à sa plus haute pression comme sous-produit. Le liquide riche en CH_4 du séparateur S-2 est lui aussi détendu afin de le vaporiser pour fournir la quantité nécessaire de froid pour atteindre la température requise au séparateur S-2. La température de S-2 fixe la pureté de l'hydrogène en contrôlant la quantité de méthane qui restera en phase vapeur. Les séparateurs S-3 et S-4 représentés sur le schéma du procédé sont utilisés pour fournir la bonne distribution en liquide et vapeur dans les différents échangeurs de chaleur. Des courants enrichis en hydrocarbures C_4, éthane/propane,…, peuvent être obtenus aisément en utilisant plus de séparateurs à des températures appropriées. La capacité à produire différents hydrocarbures comme sous-produits est un important avantage du procédé cryogénique. Si l'alimentation du module cryogénique contient des quantités significatives de produits volatils tel que CO et N_2, et qu'ils doivent être éliminés par cryogénie, une colonne de lavage au méthane est utilisée. Elle utilise du méthane liquide pour nettoyer les impuretés du mélange à traiter. Cette étape est nécessaire si la concentration en CO ne doit pas excéder quelques ppm dans l'hydrogène.

Tableau 7 : Points d'ébullition de composés chimiques pouvant constituer un mélange à traiter par cryogénie

Produits	Point d'ébullition (K)
H_2	20,4
N_2	77,4
CO	81,7
Ar	87,3
O_2	90,2
CH_4	111,7
C_2H_4	169,4
C_2H_6	184,5
C_2H_2	189,9
CO_2	194,7
H_2S	212,8
C_3H_8	231,1
NH_3	239,7
C_6H_6	353,3
H_2O	373,2
C_7H_8	383,8
C_8H_{10}	417,6

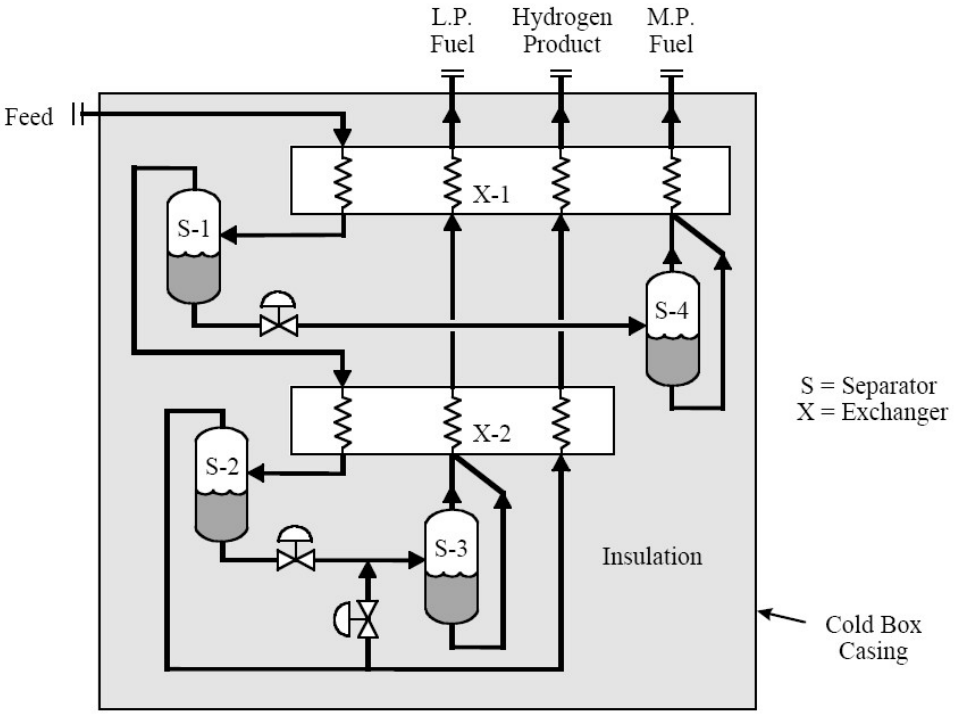

Figure 76 : Procédé cryogénique par condensation partielle [136]

4.1.4. Procédé par adsorption

La méthode classique pour régénérer un adsorbant chargé est de le chauffer à haute température avec un gaz chaud. Pour des températures élevées, la capacité adsorbante est réduite et les impuretés sont désorbées. Une fois régénéré, l'adsorbant doit être refroidi pour une nouvelle étape d'adsorption. Bien que la régénération par modulation de température soit efficace, elle a pour désavantage de limiter le nombre de cycles réalisables dans un temps donné en raison de la lenteur des cycles de chauffage et de refroidissement. Pour ces raisons, la régénération par modulation de température est limitée à l'élimination de petites quantités d'impuretés fortement adsorbées. Pour ce qui est de la purification de l'hydrogène par adsorption, on utilise le procédé PSA (Pressure Swing Adsorption ou Adsorption Modulée en Pression), qui permet la régénération des adsorbants, non pas par variation de température, mais par variation de pression. Dans ce cas, le procédé est basé sur le fait que les adsorbants sont capables d'adsorber plus d'impuretés à une pression partielle en phase gazeuse élevée que pour une pression inférieure. Les impuretés sont adsorbées dans un lit fixe à haute pression (1-4 MPa) et ensuite désorbées lorsque la pression du système est abaissée. L'hydrogène, quant à lui, n'est que très peu adsorbé. Le procédé PSA opère à température ambiante. Il offre l'avantage d'une pureté en hydrogène élevée (99-99,99% H_2, 100 ppm CH_4, 10-50 ppm d'oxydes de carbone, et 0,1-1,0% N_2). Les systèmes PSA modernes utilisent généralement 3 ou 4 couches d'adsorbants spécifiques (silica gel / alumine pour l'eau, charbons actifs pour le CO_2, et zeolite 5A pour CH_4, CO et N_2, Figure 77). Ce type de procédé est notamment utilisé pour le production d'hydrogène commercial. En fonction du volume de production, de 4 à 16 colonnes peuvent opérer en tandem. Le taux de récupération de l'hydrogène dépend de la pureté désirée (plus on veut de l'hydrogène pur, moins le taux de récupération est bon), mais peut aller de 60 à 90% et le gaz chargé en impureté (gaz désorbé) sert de combustible.

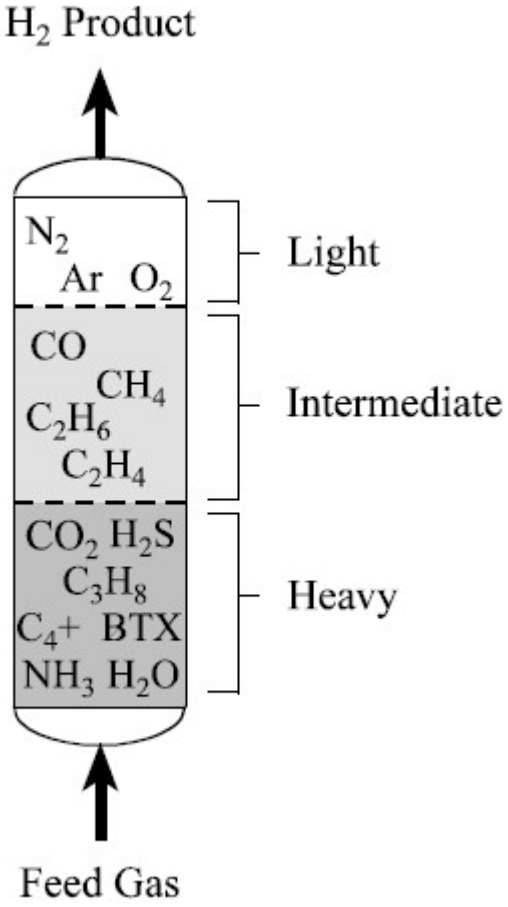

Figure 77 : Couches d'adsorption du procédé PSA [137]

4.1.5. Choix du procédé de purification

Etant donné que le procédé par lavage et méthanation ne permet d'éliminer que le CO et le CO_2, il ne semble pas très adapté à la purification de l'hydrogène issu du craquage du gaz naturel. En effet, la pyrolyse du gaz naturel produit des quantités moindres de CO et CO_2 que le procédé conventionnel de reformage, ces quantités peuvent même être nulles si le gaz naturel n'en contient pas initialement. La discussion portera donc sur la comparaison entre le procédé membranaire, le procédé cryogénique et le procédé par adsorption.

4.1.5.1. Flexibilité

Deux paramètres sont pris en compte dans ce critère. Le premier est la capacité à fonctionner pour des débits entrant variables, le second, la capacité à s'affranchir des variations de compositions du gaz à traiter.

En ce qui concerne le premier critère, les trois procédés, s'ils sont bien conçus, peuvent fonctionner convenablement même à 30 % de leur capacité nominale. On peut être confronté

à ce genre de configuration notamment lors du lancement d'une installation qui ne fonctionnera pas à plein régime dès la première année.

Le second paramètre, en revanche, n'est pas toléré identiquement par les trois procédés. Si on imagine un procédé solaire de craquage à grande échelle, des variations de composition du gaz à traiter peuvent survenir par exemple si la température est modifiée. D'autre part, la qualité du gaz naturel peut aussi affecter le fonctionnement du procédé de purification en aval. Sur ce point le procédé PSA est le plus performant, en terme de maintien du taux de récupération et de la pureté de l'hydrogène. En effet, si la concentration en impuretés augmente à l'entrée, la pression partielle en impureté va également augmenter et ainsi favoriser leur adsorption. Ainsi, le procédé par adsorption s'auto-régule, et peut ainsi répondre convenablement à des variations relativement importantes de la composition du gaz à traiter. Il est également possible d'intervenir sur les cycles de fonctionnement avec un temps de réponse relativement rapide (5-15 min).
Une faible variation de composition en entrée d'un procédé membranaire peut être contrôlée en faisant varier le rapport de pression entre l'alimentation et le perméat. Toutefois, cela peut avoir un effet négatif sur le taux de récupération. Ce procédé répond instantanément à une variation de composition à l'entrée. C'est pour cette raison qu'une action corrective prend effet immédiatement, mais il faut réagir très rapidement.
Le procédé cryogénique est le moins flexible, notamment si des composés avec un point de fusion trop haut se trouvent dans le gaz en entrée. C'est par exemple le cas de l'eau, qui est susceptible de geler dans les échangeurs. Si la trempe des produits de pyrolyse se fait par jet d'eau, le gaz à traiter sera humide, et ce problème est à considérer. Aussi, un changement de concentration d'un composé très volatil (tel que le méthane) affecte directement la pureté de l'hydrogène. Les temps de réponse ne sont pas aussi rapides que pour les deux procédés précédents.

4.1.5.2. Fiabilité

La fiabilité est un point important pour le choix d'un procédé, notamment si l'hydrogène fourni est directement utilisé dans un procédé chimique en aval, par exemple d'hydrogénation ou de désulfuration.
Le procédé membranaire est certainement le plus fiable, c'est un procédé continu avec peu de parties mécaniques pouvant entraîner l'arrêt. Il peut atteindre un facteur de fiabilité de 100%, défini comme le ratio du nombre de jour de fonctionnement effectif et du nombre de jour total d'opération. Néanmoins, comme mentionné précédemment, une attention particulière doit être assurée pour maintenir la pureté de l'hydrogène.
Le procédé PSA est aussi très fiable (facteur de fiabilité>99,8%). Les vannes, bien que nombreuses, sont les seules parties en mouvement du système.
Le procédé cryogénique est considéré par les raffineurs comme le moins fiable. Ceci est dû au problème du pré-traitement, parfois aussi complexe que l'unité cryogénique elle-même, et dont le fonctionnement est très critique pour le procédé. En effet, si le prétraitement laisse passer un composé qui gèle dans le système, il faut alors procéder à une décongélation de tout le bloc cryogénique, ce qui entraîne une longue interruption.

4.1.5.3. Aptitude au changement d'échelle

Une installation industrielle peut être amenée à évoluer et grandir. C'est pourquoi, s'il est question d'une future extension de l'installation, il sera préférable de s'assurer que l'on peut augmenter les capacités de production à moindre frais.
Pour cela, le système membranaire est le mieux adapté en cas d'accroissement de capacité, car il suffit d'ajouter des modules de filtration.
La capacité du procédé PSA peut aussi être augmentée, par exemple en modifiant les cycles de fonctionnement, notamment en changeant le nombre d'étapes de récupération de l'hydrogène. On peut gagner jusqu'à 25% de capacité au prix de quelques pour cent de pertes en terme de récupération de l'hydrogène. Il est également possible d'augmenter significativement la capacité de traitement des unités travaillant à des pressions relativement élevées en sortie. En effet, dans ce cas, on peut réduire les pressions en sortie moyennant une compression additionnelle ensuite et ainsi augmenter les performances en terme de capacité et de récupération de l'hydrogène grâce à une meilleure désorption.
Egalement, pour le procédé cryogénique, une augmentation de capacité peut être envisagée en permettant une détente plus importante, qui permettra de soutirer plus de calories au niveau des échangeurs et donc de condenser plus d'impuretés. Le produit sortira à pression plus faible et l'ajout d'un compresseur est alors nécessaire. Si l'augmentation de capacité est trop importante, il faudra recourir à une réfrigération externe, qui n'est ni pratique ni économique.

4.1.5.4. Récupération de sous-produits

En fonction de la composition du gaz riche en hydrogène à la sortie du procédé, il peut être intéressant de récupérer un ou plusieurs sous-produit(s). Le bilan économique prenant en compte la teneur en sous-produit ainsi que le surcoût lié à sa séparation détermine si la valorisation peut-être envisagée. En ce qui concerne le craquage du méthane, l'acétylène pourrait être un sous produit valorisable (prix de l'ordre de 1 $/kg [138]). Toutefois, la production d'acétylène grève grandement la production de noir de carbone, et par là même, la fixation du CO_2 ; les efforts sont donc plutôt orientés vers une recirculation de l'acétylène afin d'avoir une conversion totale. Néanmoins, la récupération de l'acétylène est aussi une option. Pour cela le procédé le plus adapté serait le procédé par condensation partielle en ajustant la température des séparateurs convenablement. Les procédés membranaires permettent aussi de valoriser le rétentat qui est obtenu à haute pression. Toutefois, ce procédé ne permet pas de délivrer un composé spécifiquement séparé, une unité cryogénique doit y être associée. En revanche, les gaz de purge du procédé par adsorption étant obtenus à faible pression, il est difficile de les valoriser autrement que pour leur pouvoir calorifique.

4.1.5.5. Pré-traitement

Des contraintes de pré-traitement du gaz entrant peuvent accompagner le choix de l'un ou l'autre des procédés de purification de l'hydrogène.
Le procédé PSA requiert un minimum d'attention sur la composition du gaz entrant. Toutefois, il ne tolère pas la présence d'eau ou d'hydrocarbures condensés, qui pourraient détériorer les adsorbants. L'utilisation d'un simple séparateur gaz-liquide en amont suffit. Le procédé membranaire est aussi sensible aux liquides, un préchauffage devra suivre le séparateur gaz-liquide car la pression partielle des hydrocarbures dans le rétentat augmente lors de la filtration et peut conduire à leur condensation (le point de rosée de l'alimentation est

plus bas que celui du rétentat). Le contrôle de la température est important car une augmentation de température augmente la perméabilité aux dépens de la sélectivité ; aussi, la membrane peut être endommagée pour des températures excessives. De plus, H_2S, CO et CO_2 ne peuvent pas être éliminés convenablement par les membranes, un pré- ou post-traitement (notamment procédé aux amines) est nécessaire. Concernant le procédé cryogénique, le problème de la solidification de certains composés a déjà été évoqué et doit être absolument évité par un pré-traitement efficace, la teneur en eau ne doit pas excéder 1 ppm.

4.1.5.6. Composition de l'alimentation

La composition de l'alimentation peut influer sur le choix d'un procédé de purification de l'hydrogène. En ce qui nous concerne, en supposant une dilution du méthane à l'hydrogène (au lieu de l'argon) pour un procédé industriel, les impuretés seront principalement des hydrocarbures C_2 auxquels viennent s'ajouter les impuretés contenues dans le gaz naturel (N_2, CO_2, CO, H_2S…). La teneur en hydrogène qui est relativement importante (>75%) favorise le procédé par adsorption et le procédé membranaire. Le procédé cryogénique est favorisé par une faible teneur en H_2 (<75%) et une forte teneur en CH_4 ; cette dernière permet d'obtenir plus de réfrigération par effet de Joule-Thomson. H_2S est éliminé seulement par PSA. En raison de son taux de perméation élevé, il n'est pas bien séparé par les membranes ; à forte concentration, il n'est pas toléré par les unités cryogéniques et requiert donc un pré-traitement. La présence de benzène (précurseur des noirs de carbone) est aussi critique pour le procédé membranaire et le procédé cryogénique en raison de sa faible volatilité ; il peut être éliminé par une colonne de lavage au toluène.

4.1.5.7. Pression et débit d'alimentation

Ces deux paramètres sont à considérer ensemble lors de la sélection d'un procédé de purification de l'hydrogène en raison de différences importantes d'économie d'échelle des trois procédés.
Bien que des pressions d'alimentation élevées favorisent à la fois les procédés membranaires et cryogéniques, le premier convient mieux pour les petites installations (<$1{,}4\times10^5$ Nm^3 H_2/jour) tandis que le second convient mieux pour des installations de grande capacité (>$7{,}1\times10^5$ Nm^3 H_2/jour). En effet, dans le cas du procédé membranaire, le coût est proportionnel au nombre de modules requis, ce qui réduit les économies d'échelle.
Le procédé PSA est utilisé pour des installations de capacité allant de $1{,}4\times10^4$ à $2{,}5\times10^6$ Nm^3 H_2/jour (une installation de craquage du méthane de 10 MW_{th} produirait de l'ordre de $1{,}2\times10^5$ Nm^3 H_2/jour (440 kg/h)) et des pressions d'entrée relatives généralement entre 1,4 et 3,1 MPa.
Le procédé cryogénique permet d'importantes économies d'échelle. Par exemple, le coût d'investissement d'une unité cryogénique produisant $2{,}3\times10^6$ Nm^3 H_2/jour n'est que trois fois plus grand que pour une installation de $2{,}8\times10^5$ Nm^3 H_2/jour.
En général, les petites unités qui fonctionnent à haute pression utilisent le procédé membranaire, les petites unités à faible pression sont équipées avec le procédé PSA ou un procédé membranaire (le choix se faisant suivant les besoins de compression), et les grosses unités à haute pression favorisent l'utilisation du procédé cryogénique, si on ne considère que la valorisation de l'hydrogène. L'investissement et les coûts associés à la compression des produits ou de l'alimentation constituent le plus souvent une partie significative du coût total du système de séparation.

4.1.5.8. Pureté et récupération de l'hydrogène

L'objectif en terme de pureté est évidemment à prendre en compte dans le choix d'un procédé de purification. La contrainte se situe au plan de la pureté de l'hydrogène proprement dite mais aussi au niveau des concentrations maximales admises pour des impuretés spécifiques (ex : CO, CH_4, N_2…). Seul le procédé par adsorption permet d'atteindre des puretés supérieures à 99%, ce qui le place comme le meilleur candidat pour la production d'hydrogène très pur, tel que celui utilisé dans les piles à combustible. Toutefois, pureté et récupération de l'hydrogène sont liées, quand la première augmente la seconde diminue et inversement. Ainsi, le procédé PSA qui permet d'atteindre la meilleure pureté, ne dépasse pas les 90% en terme de récupération de l'hydrogène. En revanche, les procédés membranaires et cryogéniques ne peuvent pas dépasser les 98% de pureté mais peuvent atteindre des taux de récupération de 97 et 98% respectivement.

4.1.5.9. Aspects économiques et énergétiques

Il est difficile de faire une évaluation économique et énergétique de chacun des procédés. Cette évaluation dépendra grandement de la taille de l'installation, de l'objectif de production… Peu d'informations sont accessibles. Les coûts de compression déterminent souvent le choix du procédé. Peramanu et al. [139] ont travaillé sur le choix d'un système de purification pour différents procédés d'hydrocraquage. En fonction des niveaux de pressions requis, différentes technologies sont préconisées (PSA, membranes ou absorption) en se basant sur des critères économiques prenant en compte les aspects énergétiques. Pacalowska a aussi publié un travail sur l'étude technico-économique d'un procédé de purification combinant un procédé PSA et un procédé cryogénique [140]. Ce procédé semble rentable par rapport à un procédé PSA seul, car il augmente la récupération de l'hydrogène mais aussi et surtout, il rend possible la valorisation de sous-produits. L'information concernant la consommation énergétique des différents procédés est directement liée au mode d'utilisation et doit être utilisée avec précaution ; elle est d'ailleurs rarement disponible. On peut trouver comme ordre de grandeur de la consommation électrique du procédé PSA, la valeur de 9.17 kJ/mol H_2 [52].
Finalement, si on s'en tient à l'objectif de production d'hydrogène pour une pile à combustible de type PEMFC, il apparaît que le procédé PSA présente de nombreux avantages et c'est d'ailleurs le plus utilisé actuellement. C'est un procédé à la fois flexible, fiable, qui ne nécessite pas de pré-traitement en entrée, qui peut traiter des mélanges riches en H_2 pour une large gamme de débits et avec une grande pureté. Nos partenaires de chez Timcal ont aussi mentionné que ce procédé pourrait éliminer toute trace résiduelle de noir de carbone (après filtration), qui au contraire serait très mal venue dans un procédé membranaire ou cryogénique. Les principales caractéristiques des procédés envisagés sont récapitulés dans le Tableau 8 et le Tableau 9. Le procédé cryogénique serait notamment intéressant si on envisage de valoriser l'acétylène, le procédé membranaire serait favorisé dans le cas où le procédé de craquage fournirait un gaz riche en H_2 à haute pression. Enfin, la combinaison de procédés est aussi une option envisageable (notamment PSA / cryogénie ou membrane / cryogénie) mais conduit à des investissements nettement plus importants que dans le cas d'un procédé simple.

Tableau 8 : Spécificités des procédés de purification de l'hydrogène

	PSA	Membranes	Cryogénie
Minimum d'H_2 en entrée, %	50	15	15
Pression relative en entrée, MPa	1-6,9	1,4 – 13,8	1,4-8,3
Pureté de H_2, %	99,9+	98 max.	97 max.
Récupération de H_2, %	Jusqu'à 90	Jusqu'à 97	Jusqu'à 98
Elimination CO +CO_2	Oui	Non	Non
Pression du H_2 produit	Environ la même qu'en entrée	Inférieure qu'en entrée	Environ la même qu'en entrée

Tableau 9 : Contraintes d'exploitation des technologies de purification de l'hydrogène

	PSA	Membrane	Cryogénie
Pré-traitement des gaz en entrée	Non	Oui	Oui
Flexibilité	Très bonne	Bonne	Moyenne
Fiabilité	Bonne	Bonne	Moyenne
Récupération des sous-produits	Non	Possible	Oui
Capacité au changement d'échelle	Moyenne	Bonne	Mauvaise

4.2. Propriétés des noirs de carbone

La séparation des noirs de carbone se fait généralement par cyclones et/ou des filtres à manches. Ces procédés sont largement déployés et utilisés et la discussion ne portera pas ici sur le choix du procédé de séparation mais plutôt sur la qualité des noirs de carbone produits et les applications possibles. Les noirs de carbone sont un domaine de spécialité avec de nombreuses applications. Leur utilisation est le plus souvent le résultat d'études empiriques pour une application spécifique. Il est très délicat de qualifier un noir de carbone sans un minimum d'expérience dans le domaine cible. Une faible variation des propriétés peut affecter grandement l'application finale. En ce qui nous concerne nous avons essentiellement basé nos analyses sur les compétences et le savoir faire de Timcal dans le domaine des noirs de carbone conducteurs. Ces derniers sont notamment utilisés pour améliorer la conductivité des polymères. Le noir de carbone conducteur Ensaco E250G, produit commercialement par Timcal, est utilisé à titre de comparaison. Différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées : microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique en

transmission (MET), spectroscopie Raman, T15, surface spécifique (BET) et tests sous compression. Ces méthodes sont présentées dans l'ANNEXE 6.

4.2.1. Imagerie par microscopie électronique

Des images MEB et MET ont été prises sur différents échantillons. La Figure 78 illustre une photo au MEB d'un noir de carbone collecté dans la partie tubulaire du réacteur de 20 kW. L'image est très proche de la référence pour E250G, montrant que des noirs de carbone peuvent se trouver dans le tube, même si on observe souvent une graphitisation plus importante que pour les échantillons récupérés dans le filtre.

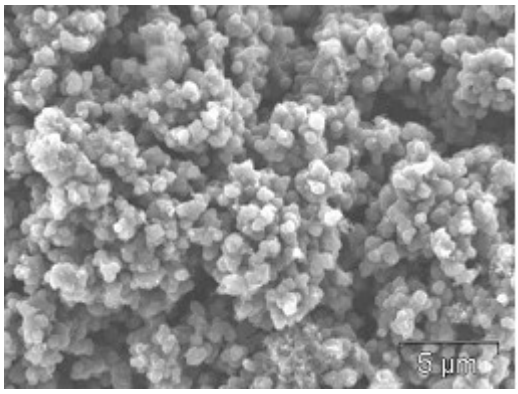

Figure 78 : Image MEB d'un échantillon de noir de carbone (source TIMCAL, Belgique) (tube, SR20, 1823K)

Dans cette partie, on va s'intéresser principalement aux noirs de carbone collectés lors du décolmatage du filtre en sortie du réacteur de 50 kW. Ils correspondent aux produits effectivement évacués et sont ainsi plus représentatifs du type de noir de carbone que l'on peut espérer produire via le procédé solaire à grande échelle. Ainsi, des images MET, plus détaillées, ont été réalisées sur les échantillons obtenus dans le filtre en sortie du réacteur de 50 kW. Les images correspondant à l'essai à la plus haute température (1928K) sont reportées pour 3 échelles différentes (Figure 79). Cet essai a donné des noirs de carbone ayant les propriétés approchant le plus celles des noirs de carbone conducteurs. A l'échelle 100 nm, on peut remarquer la présence d'un agglomérat qui est constitué de particules de tailles variables (10-70 nm). A l'échelle 50 nm, on peut identifier un agrégat formé de particules de tailles homogènes (50 nm). Le détail d'une particule (échelle 10 nm) montre des particules primaires arrondies constituées de cristallites (graphènes) très similaires à E250G.

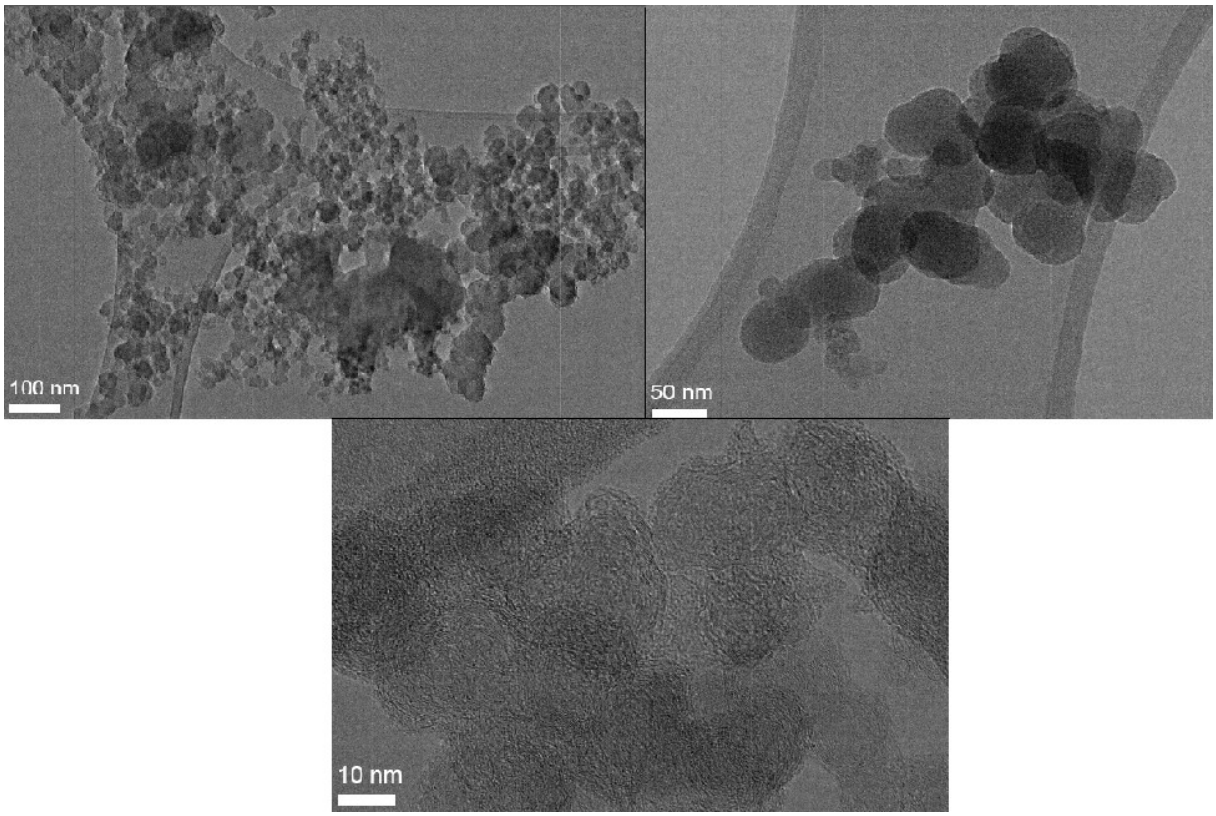

Figure 79 : Images MET d'un échantillon de noir de carbone (source APTL, Grèce) (filtre, SR50, 1928K)

A travers ces images, on peut observer qualitativement de nombreux paramètres décrivant les noirs de carbone, paramètres que nous allons tenter de quantifier dans la suite. De l'échelle la plus petite à la plus grande, on distingue les plans de graphène qui rendent compte du degré de graphitisation du noir de carbone, on observe également la taille des particules primaires qui donne une indication sur la surface spécifique et enfin on peut également évaluer la structure du noir de carbone.

4.2.2. Degré de graphitisation

Le degré de graphitisation a été étudié soit par mesure thermogravimétrique, soit par spectroscopie Raman. La conductivité intrinsèque du noir de carbone est notamment reliée à son degré de graphitisation [39] (p154), [141]; il faut noter cependant que le caractère conducteur d'un noir de carbone dans un composite ne se déduira pas directement de la seule conductivité intrinsèque [39] (p272). Il est difficile de mettre en évidence une tendance cohérente de l'évolution des paramètres T15 (thermogravimétrie (réalisée par Timcal), Figure 80) et A_D/A_G (Spectroscopie Raman (réalisée au laboratoire APTL (Grèce)), Figure 81) (cf. ANNEXE 6) en fonction de la température de réaction. On aurait dû obtenir un T15 qui augmente avec la température de réaction et A_D/A_G qui diminue avec la température de réaction étant donné qu'augmenter la température de réaction favorise la graphitisation. Ces tendances sont observées pour les tests avec 10,5 NL/min de méthane mais la tendance inverse est obtenue pour les essais avec 21 NL/min de méthane si on se concentre sur le paramètre A_D/A_G. Néanmoins pour le test à la plus haute température on obtient bien le plus petit A_D/A_G (donc échantillon ayant le plus haut degré de graphitisation) et le T15 le plus grand pour la série avec 10.5 NL/min de méthane. La fiabilité du T15 a toutefois été discutée

dans la mesure où la présence de molécules aromatiques adsorbées pouvait affecter le résultat et les conclusions. Des essais de dégazage des échantillons ou de lavage par solvant auraient dû être menés.

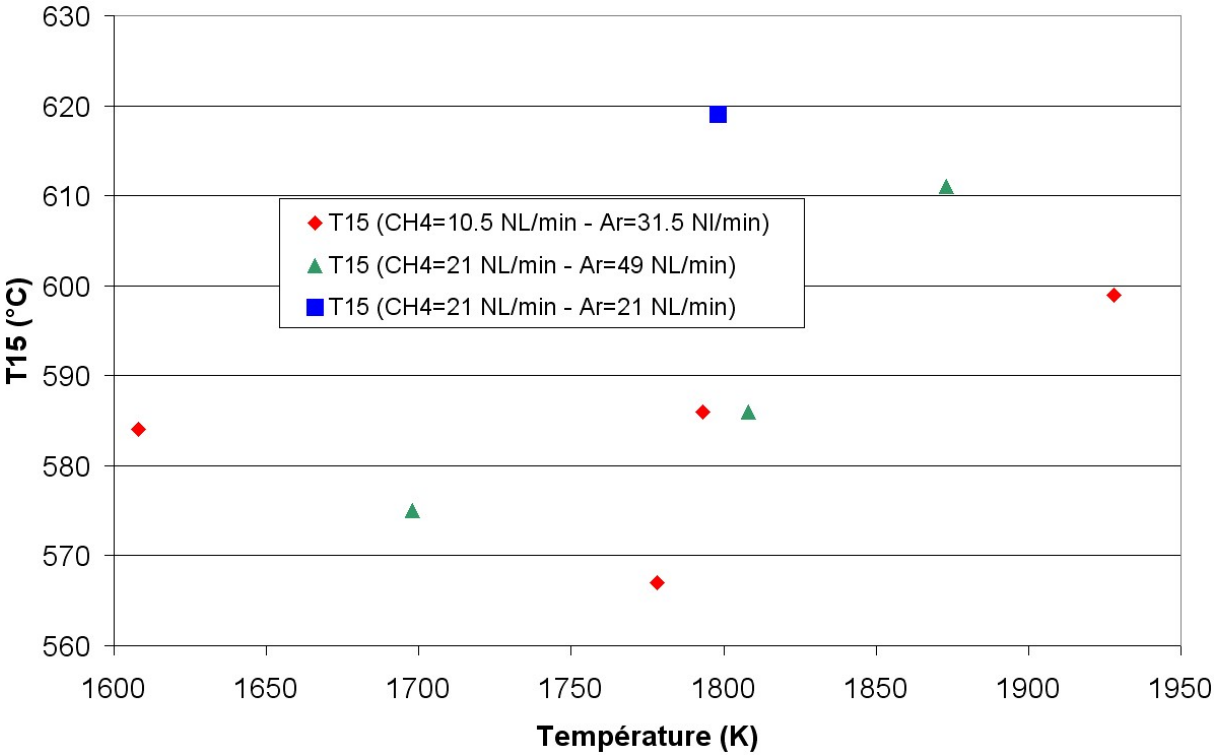

Figure 80: T15(°C) obtenus par thermogravimétrie sur les échantillons de noirs de carbone en fonction de la température du réacteur

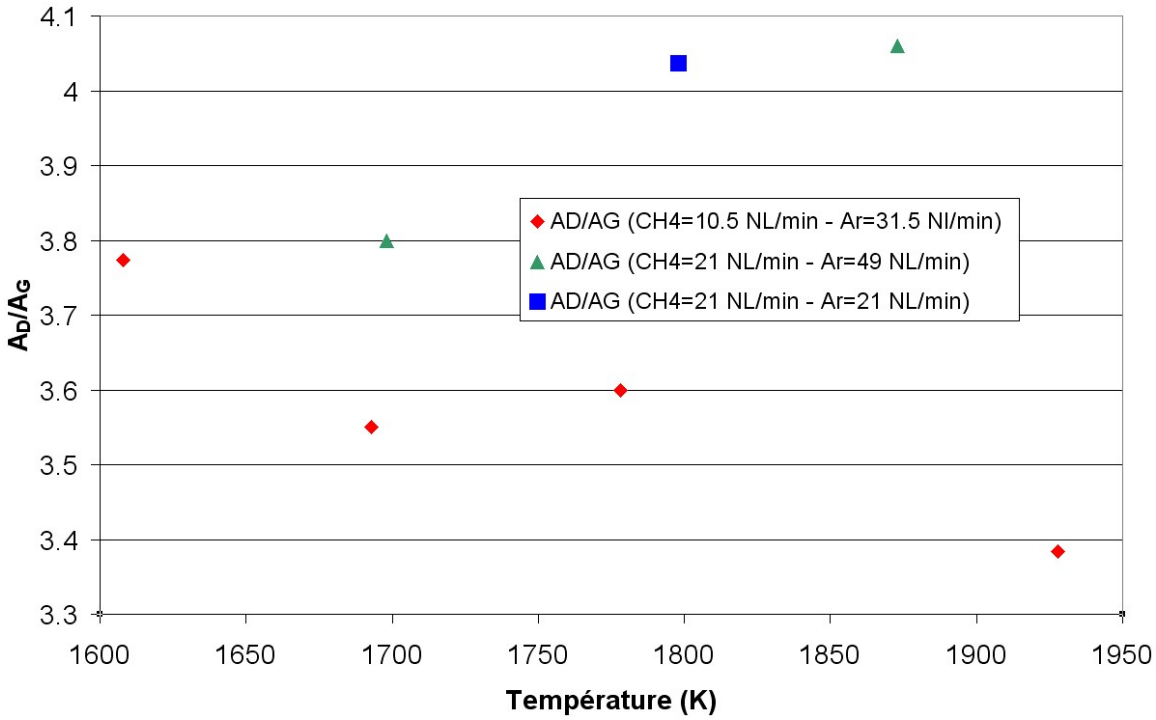

Figure 81 : Rapport A_D/A_G obtenus par spectroscopie Raman sur les échantillons de noirs de carbone en fonction de la température du réacteur

Le rapport A_D/A_G (spectroscopie Raman) basé sur le ratio des aires des pics (et non pas sur l'intensité des pics) obtenu avec les noirs de carbone du réacteur de 50 kW est de l'ordre de 3,74. D'après Larouche et al. [142], on peut en déduire la longueur des plans de graphène :

$$L_a = 4.4(A_D / A_G)^{-1} \quad (35)$$

On obtient une valeur de 1,2 nm, ce qui semble relativement faible par rapport aux références fournies (N234, grade de noir de carbone pour pneumatique, peu graphitisé : L_a= 2 nm ; noirs d'acétylène, très graphitisé : L_a= 4 nm). Un calcul basé sur le ratio des intensités des pics (I_D/I_G) est plus souvent employé ; les valeurs devraient être fournies par le partenaire APTL après retraitement des spectres. Aussi, toujours d'après Larouche et al. [142], l'étude des pics secondaires pourrait apporter une information plus fiable prenant en compte la tortuosité des plans. Enfin, la comparaison avec des images au microscope doit permettre de fiabiliser la mesure d'autant que la présence de HAP peut aussi interférer en spectroscopie Raman.

4.2.3. Surface spécifique

La surface spécifique des échantillons a été évaluée par la méthode BET. Les résultats obtenus pour les essais à l'échelle 50 kW sont reportés sur la Figure 82. On remarque que la surface spécifique peut atteindre 100 m²/g et qu'elle augmente avec la température de la réaction. Les plus forts débits en méthane forment des noirs de carbone de plus faible surface spécifique. D'après la formule empirique de la surface spécifique EMSA (Electron Microscope Surface Area) (Eq. (36)), 100 m²/g correspond à un diamètre de particule moyen d'environ 30 nm.

$$S = 6000/(\rho . d_p) \quad (36)$$

avec S la surface spécifique en m²/g, ρ la densité du noir de carbone (= 2 g/cm^3) et d_p le diamètre moyenne des particules (nm). L'utilisation de cette formule suppose que les particules ne sont pas poreuses (en effet, il n'y a pas de traitement oxydant), de sorte que la surface BET puisse être assimilée à la surface spécifique S d'un empilement de sphères de diamètre moyen d_p. La gamme de surface EMSA de 10 à 140 m²/g est notamment utilisée dans l'application pneumatique ; pour l'application aux pigments des particules très fines sont requises (9-16 nm) afin d'avoir une importante surface disponible pour l'absorption de la lumière (la couleur noire étant liée à la capacité naturelle du carbone à absorber toutes les longueurs d'onde de la lumière) [143].

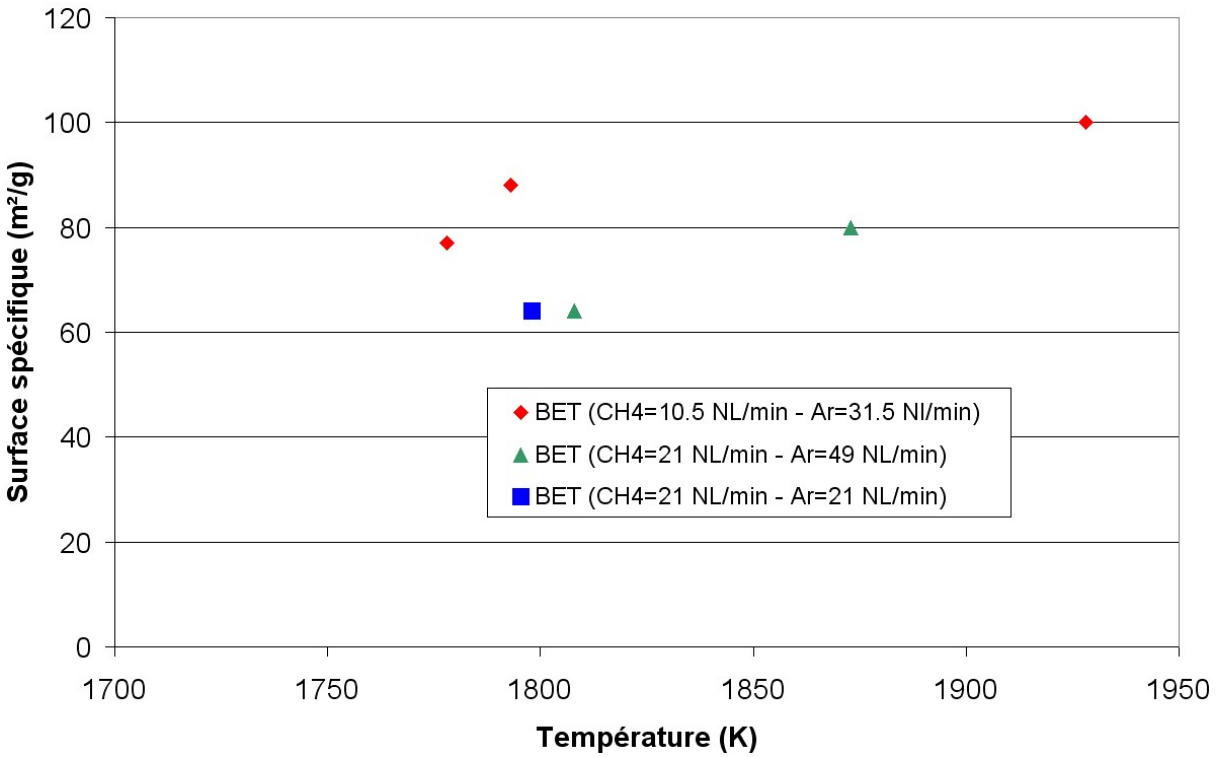

Figure 82 : Surface spécifique des noirs de carbone du filtre en fonction de la température du réacteur

On peut aussi corréler la surface spécifique avec les concentrations résiduelles en méthane (Figure 83) ou en acétylène (Figure 84). 90% de la masse des noirs de carbone est obtenue par croissance de la surface dans laquelle l'acétylène joue un rôle de premier plan [144]. On remarque que la BET augmente lorsque les concentrations résiduelles diminuent, ce qui est à relier à une augmentation de température. Dans tous les cas, les concentrations résiduelles sont plus importantes si le débit de méthane à traiter est plus grand.
La surface spécifique est donc clairement reliée à la température de réaction ou à la concentration résiduelle en méthane et acétylène qui sont intimement reliées à la température et au temps de séjour. On note toutefois que pour les points à 1798K et 1808K (températures similaires) qui diffèrent seulement par leur dilution (temps de séjour), la même valeur de surface spécifique est atteinte (64 m^2/g), laissant penser que la température est le facteur déterminant. L'effet de la température sur la surface spécifique est vérifié au niveau industriel : les procédés à hautes températures et faibles temps de séjour favorisent la formation de fines particules primaires car la vitesse de nucléation est augmentée [145].

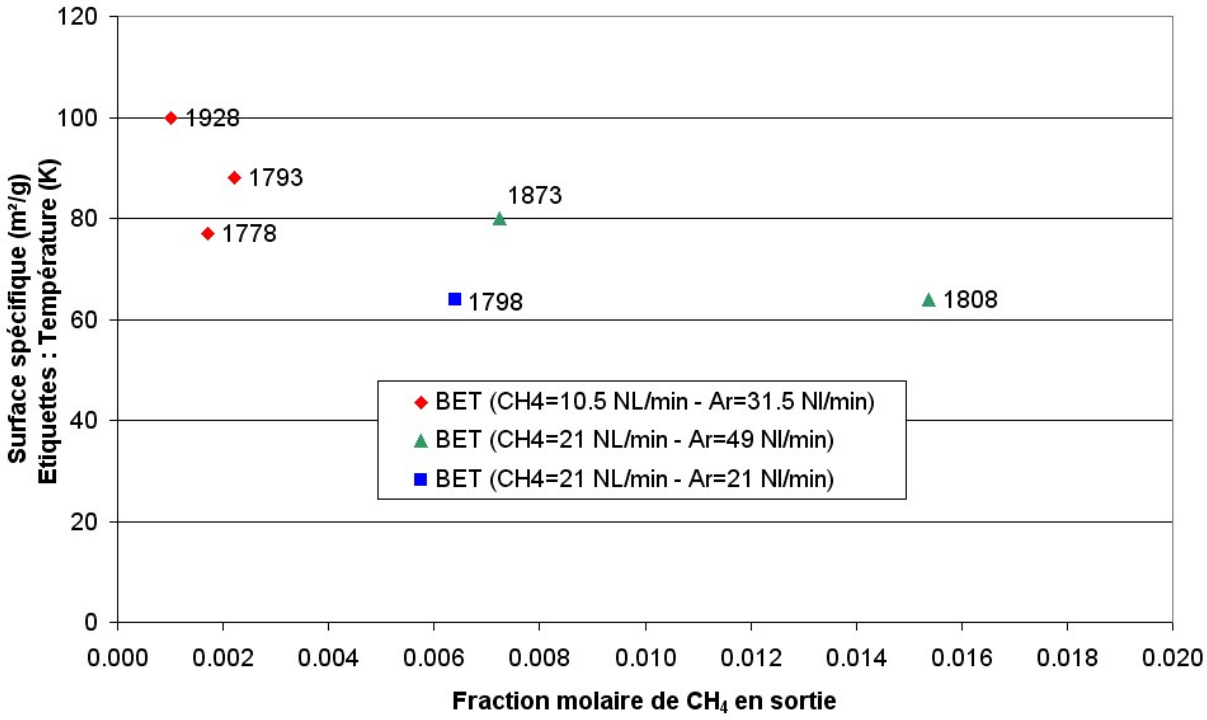

Figure 83 : Surface spécifique des noirs de carbone du filtre en fonction de la fraction molaire en CH_4 en sortie

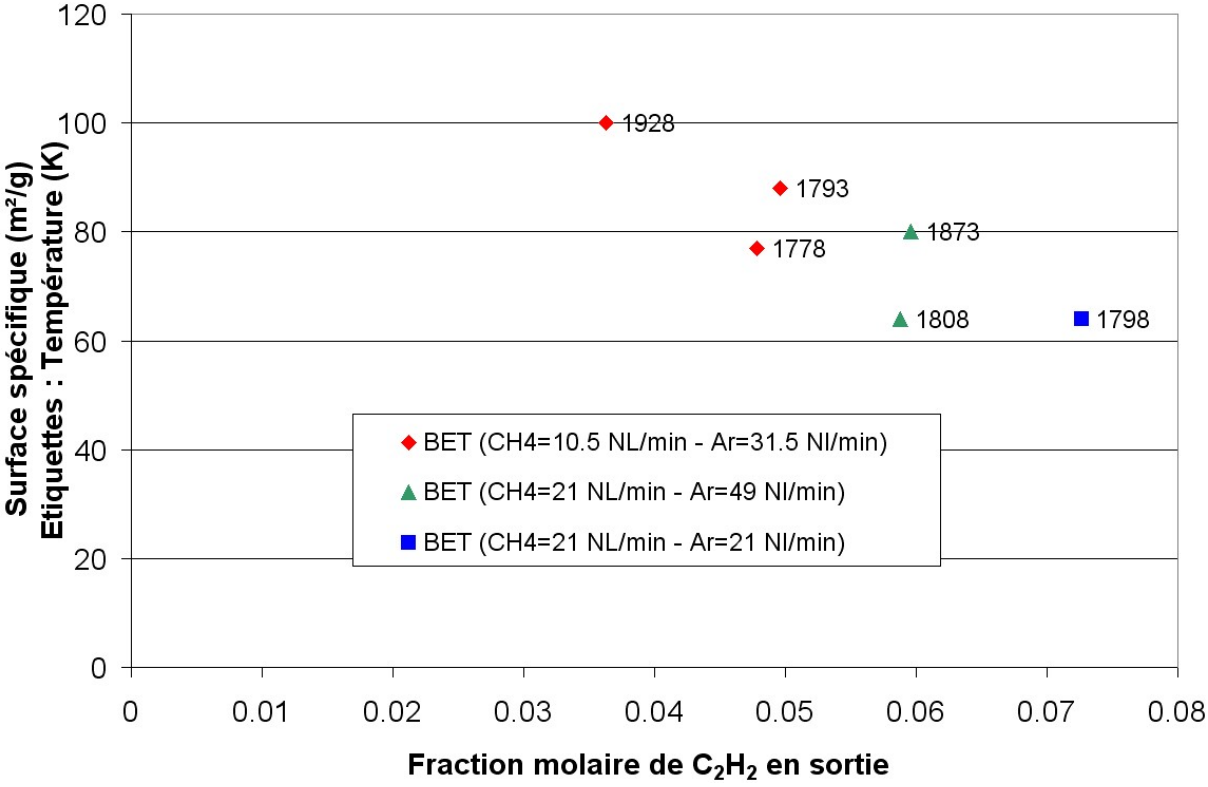

Figure 84 : Surface spécifique des noirs de carbone du filtre en fonction de la fraction molaire en C_2H_2 en sortie

Une étude plus détaillée de la surface par mesure au CTAB et par la détermination du nombre d'iode pourrait permettre de définir aussi l'activité de surface et la porosité des noirs de carbone (cf. ANNEXE 6).

4.2.4. Structure du noir de carbone

La structure fait référence ici à l'organisation tridimensionnelle du noir de carbone. On parle de noirs de carbone à haute structure (nombreux agglomérats en chaîne) ou à faible structure. L'évaluation de la structure des noirs de carbone est un élément important, elle est généralement caractérisée par l'absorption DBP. Timcal utilise aussi une autre méthode qui est la mesure de conductivité d'un échantillon sous compression [146] (cf. ANNEXE 6). La Figure 85 représente des courbes de résistivité de noirs de carbone expérimentaux en fonction de leur densité, c'est à dire en fonction de la pression qui leur est exercée. Différents échantillons expérimentaux sont représentés pour des températures décroissantes (1928K, 1778K, 1693K). On remarque que l'augmentation de la densité permet d'améliorer la conductivité des noirs de carbone car il y a un meilleur contact entre les particules. Le noir de carbone E250G est un noir de carbone conducteur commercial qui permet d'avoir une référence. Il présente la meilleure conductivité pour une densité donnée : à 0,8 g/cm^3 la résistivité est de 0,055 Ohm.cm contre 0,11 Ohm.cm pour le noir expérimental à 1928K. Un noir de carbone conducteur a une bonne conductivité même pour une faible densité. Le noir de carbone obtenu expérimentalement à la plus haute température est celui dont le comportement se rapproche le plus du noir de carbone commercial pris comme référence. Néanmoins, on ne peut pas définir ici clairement une tendance pour l'effet de la température sur la conductivité. La présence de molécules aromatiques adsorbées peut aussi expliquer une plus faible conductivité des échantillons expérimentaux. Probst et al. [146] montrent que pour une densité donnée, plus on augmente la structure, meilleure est la conductivité. Des travaux similaires ont été menés par Sanchez-Gonzalez et al. [147]. Des noirs de carbone à haute structure montrent de grandes différences de conductivité sous pression. Les résultats sont plus nuancés et pointent notamment l'importance que peut avoir la chimie de surface des noirs de carbone [148]. Ceci montre la difficulté que l'on a à définir un paramètre permettant de caractériser la qualité d'un noir pour une application spécifique. Ainsi, des données contradictoires peuvent être trouvées. Par exemple, l'influence de la porosité des noirs de carbone fait dire à certains qu'elle augmente la résistance électrique dûe à la présence de pores [147] alors qu'il semble que les noirs de carbone poreux aient généralement une surface très propre (exempte d'impuretés) conduisant à réduire leur résistance de contact [39].

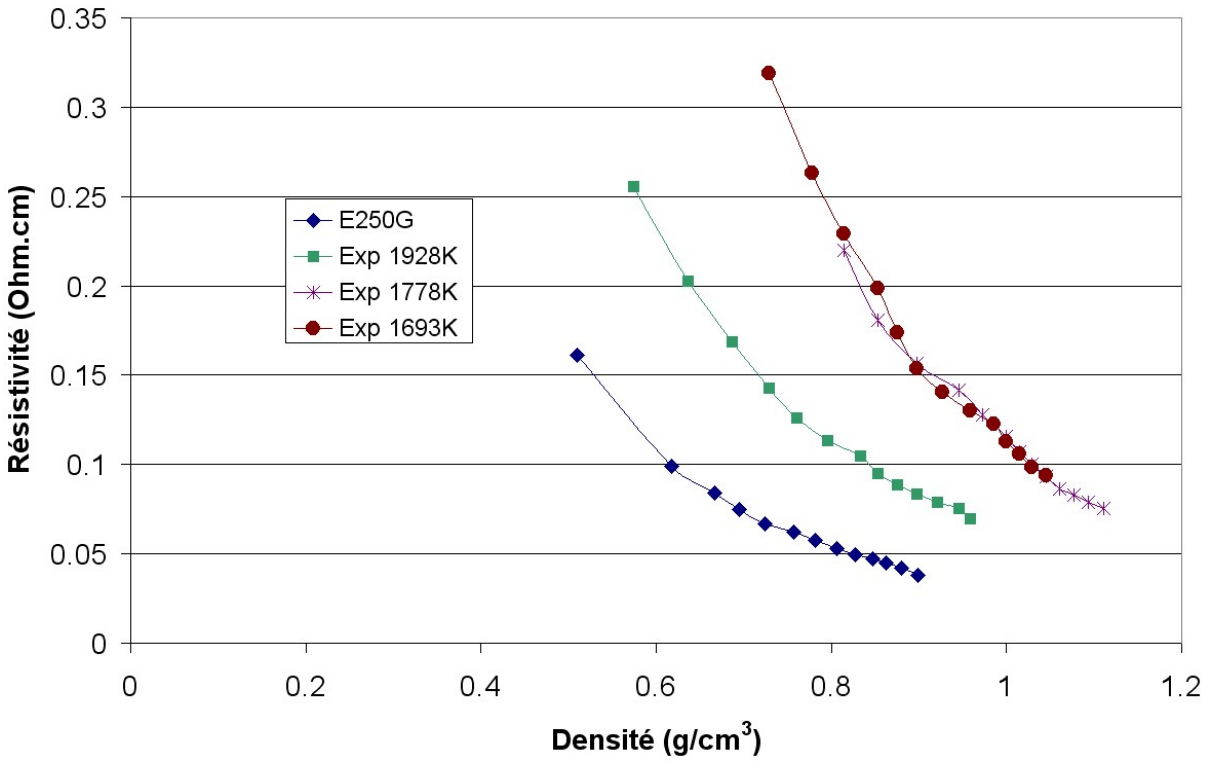

Figure 85 : Résistivité versus densité pour des noirs expérimentaux (CH_4=10,5 NL/min, Ar=31,5NL/min) à différentes températures et pour E250G

La structure peut aussi être appréciée par la pente des courbes donnant le travail mécanique en fonction de la pression (Figure 86) exercée sur l'échantillon : plus la pente est forte, plus la structure est haute. Les noirs de carbone à haute structure nécessitent plus d'énergie pour augmenter leur densité apparente. Ainsi pour E250G, il faut 160 kg.cm pour atteindre une densité de 0,9 g/cm^3, il faut seulement 105 kg.cm pour atteindre la même densité pour le noir de carbone obtenu à 1928K. Cette quantité d'énergie nécessaire pour augmenter la densité apparente d'un noir de carbone donné est relativement constante sur la gamme des pressions appliquées (courbes assimilables à des droites). Probst et al.[146] en déduisent que l'évolution de la structure sous compression suit le même mécanisme sur la gamme de pression étudiée, pour un noir de carbone donné. Ce mécanisme est associé aux forces électriques répulsives. Encore une fois E250G présente la courbe de plus forte pente et donc la plus haute structure, le noir de carbone obtenu expérimentalement à 1928K s'en rapproche. La DBP de E250G est de 190 mL/100g (cf. ANNEXE 6), elle est de 144 mL/100g pour l'échantillon à 1928K. Ceci confirme que la structure de l'échantillon expérimental est moins développée et est bien en accord avec la tendance donnée par les courbes.

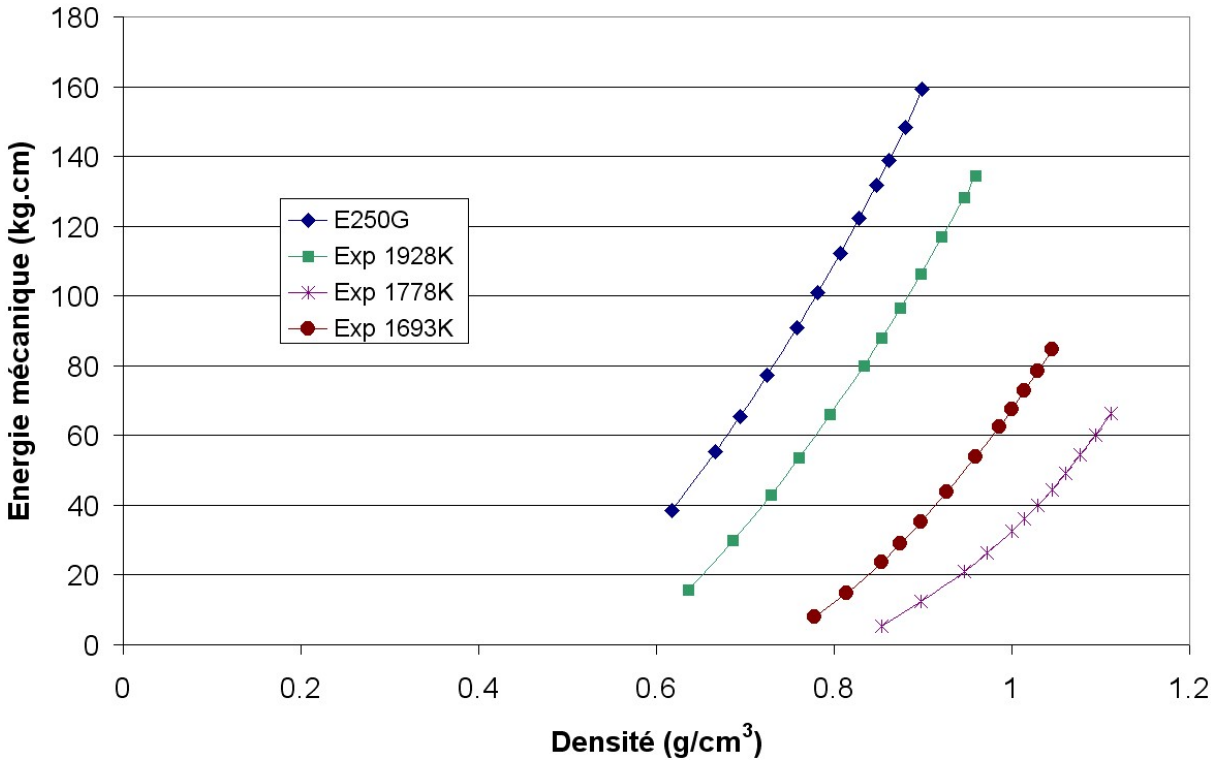

Figure 86 : Travail mécanique versus densité pour des noirs expérimentaux (CH_4=10,5 NL/min, Ar=31,5NL/min) à différentes températures et pour E250G

La structure est une propriété très importante des noirs de carbone. Dans le cas des noirs de carbone conducteurs, elle améliore la conductivité par une plus grande probabilité de contact entre les particules. Ainsi, plus le noir de carbone est structuré, plus faible sera la charge nécessaire dans le polymère pour atteindre une certaine conductivité. Le noir de carbone, lorsqu'il est utilisé pour communiquer des propriétés conductrices aux plastiques, présente un phénomène appelé percolation, caractérisé par une chute abrupte de la résistivité pour une certaine proportion de carbone introduite [149]. Avant ce seuil, la conductivité est proche de celle du plastique, après le seuil, l'ajout de noir de carbone n'a plus qu'un faible effet sur la résistivité. On constate que le seuil de percolation est directement relié à la structure du noir de carbone. Des essais de combinaison avec un polymère ont été réalisés sur l'échantillon de noir de carbone obtenu à 1928 K. Pour une charge de 25% dans HDPE (High Density PolyEhtylene), la conductivité de la matrice est de 4200 Ohm.cm contre 6 Ohm.cm pour la même charge de E250G. Une structure et une conductivité plus faibles engendrent des performances nettement inférieures. Etant donné une résistivité encore relativement importante pour cette charge, on est aussi en mesure de ce demander si le seuil de percolation est totalement dépassé (il est à noter tout de même que la résistivité de HDPE pur est supérieure à 10^{15} Ohm.cm). Des essais avec des charges plus élevées et des tests de traitements notamment pour éliminer d'éventuelles traces d'aromatiques seraient souhaitables (la propreté de surface des noirs de carbone conducteurs est une propriété indispensable). Dans le cas de l'application aux pigments, la structure permet une bonne dispersibilité mais engendre une forte viscosité.

Les carbones obtenus sont bien des noirs de carbone avec des propriétés se rapprochant des standards commerciaux. Des essais applicatifs sont maintenant nécessaires afin de valider

directement les domaines d'utilisation. Il est possible que l'originalité du procédé vis-à-vis du procédé furnace, c'est à dire l'absence de flamme, contribue à l'obtention de caractéristiques spécifiques. L'acceptation d'un noir de carbone sur le marché est un long processus. Les « recettes » industrielles plus ou moins empiriques sont lentes à faire évoluer mais les noirs de carbone solaires ont des atouts pour trouver un domaine d'application. A travers ce chapitre, nous avons pu déterminer certaines propriétés des noirs de carbone et les discuter en comparaison avec des produits existants sur le marché. Un travail sur le design du réacteur devra permettre de s'affranchir des problèmes de dépôts de carbone (par exemple augmentation de la vitesse du gaz) et d'adsorption d'aromatiques (passage par une zone de traitement à 900°C). Il pourra aussi permettre d'adapter les propriétés des noirs de carbone. Par exemple, l'ajout d'ions de métaux alcalins (potassium) permet de réduire la structure (pour l'obtention de fines particules pour les encres par exemple). Les métaux alcalino terreux permettent d'augmenter la surface spécifique. Le post-traitement par des agents oxydants (ozone, air, acide nitrique) permet de modifier la teneur d'oxydes de surface. Les groupes de surface carbone-oxygène déterminent notamment les propriétés physico-chimiques comme par exemple la mouillabilité ou la réactivité [150]. On peut également augmenter la porosité (par oxydation à la vapeur d'eau) et par voie de conséquence la surface spécifique peut atteindre jusqu'à 1000 m^2/g. Enfin, même si cela dépasse le sujet de ce travail se consacrant à la dissociation du méthane, la matière première utilisée est aussi un facteur influant sur les propriétés des noirs de carbone. D'ailleurs le gaz naturel est rarement utilisé comme matière première carbonée dans l'industrie des noirs de carbone. L'utilisation d'hydrocarbures variés est possible, la décomposition du polyéthylène a également été testée [151]. L'utilisation d'un catalyseur de type Ni a permis la production de nanofibres de carbone par différents groupes de recherche [152], [153], [154].
Une étude aussi détaillée sur les propriétés des noirs de carbone issus du craquage solaire du méthane n'a jamais été réalisée. Pourtant de nombreux paramètres n'ont pas été mesurés tels que la teneur en composés volatils et autres impuretés (soufre, cendres…), la distribution en taille des particules, les propriétés colorantes, de renforçage (caoutchouc et pneumatiques),… Néanmoins, les résultats présentés amènent déjà des informations pertinentes et montrent de possibles applications.

4.3. Procédé global

4.3.1. Plan de circulation des fluides (Flowsheet)

4.3.1.1. Cas de référence et étude éxergétique

Un modèle de procédé a été élaboré afin d'évaluer la production d'hydrogène et de noir de carbone à l'échelle industrielle. Pour cela, le logiciel ProsimPlus3® a été utilisé. L'élaboration de ce plan de circulation des fluides a fait l'objet de nombreux échanges entre les partenaires du projet. Seule la version finale est présentée ici (Figure 87).

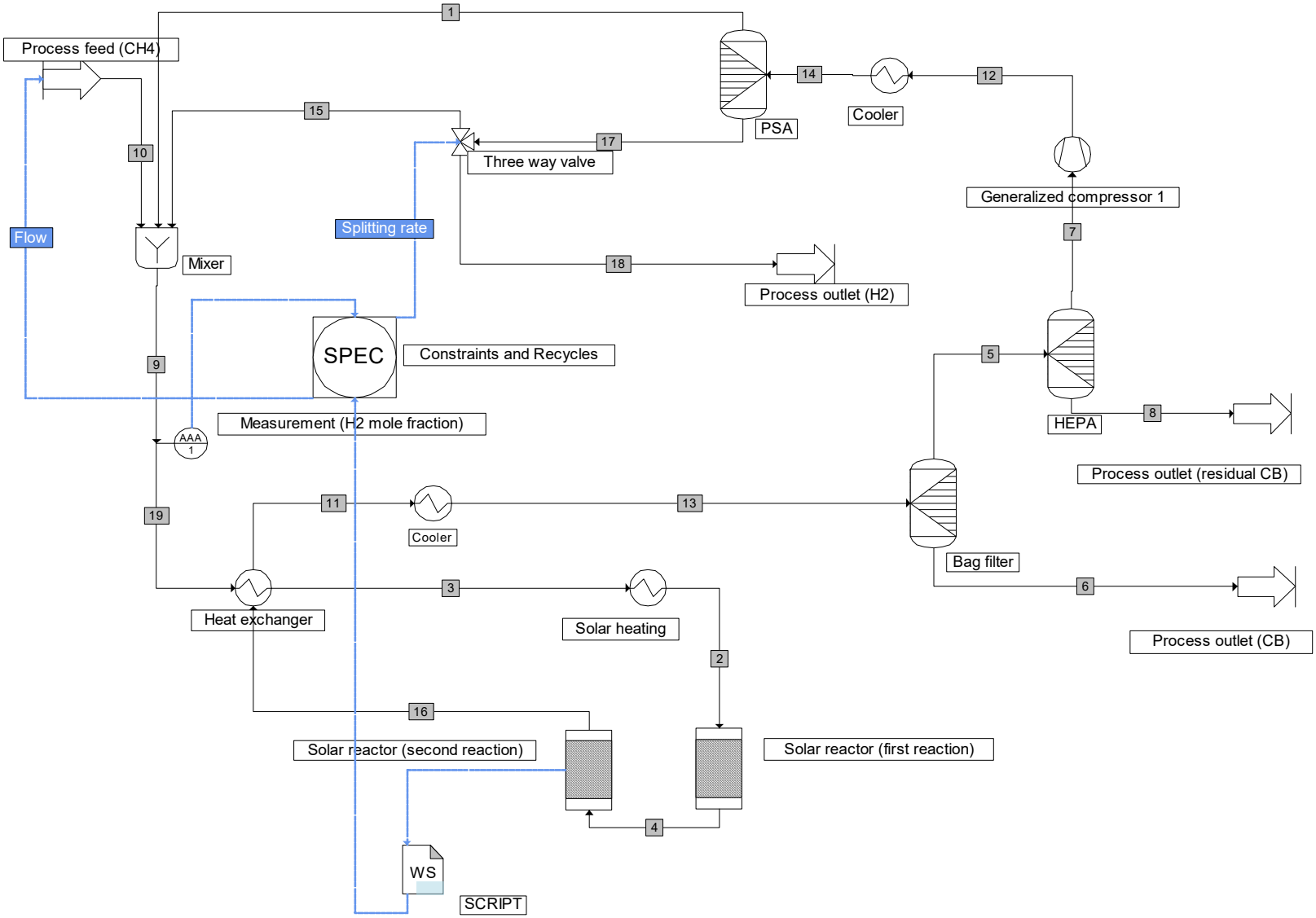

Figure 87 : Plan de circulation des fluides (ProsimPlus3®)

L'alimentation du procédé est constituée de méthane dilué par de l'hydrogène et mélangé aux gaz recyclés (méthane, acétylène, hydrogène et traces de carbone). La pression d'alimentation est fixée à 0,12 MPa (absolue) de sorte que l'on travaille en légère surpression ce qui permet de s'affranchir de toute entrée d'oxygène de l'air dans le procédé. Acétylène et méthane non convertis sont renvoyés dans le réacteur afin que l'on ne produise que de l'hydrogène et du noir de carbone et le procédé est autonome en gaz de dilution, l'hydrogène étant prélevé sur la production du procédé. La fraction molaire en hydrogène (gaz vecteur) dans l'alimentation est fixée à 50%. Ce mélange échange d'abord avec les produits chauds pour être préchauffé jusqu'à 900°C (ceci permet d'éviter que la réaction de craquage commence mais on est aussi limité par la technologie des échangeurs de chaleur industriels). Les échangeurs sont considérés idéaux. Ensuite, ce mélange entre dans le réacteur solaire. Celui-ci est décomposé en 3 opérations unitaires : un échangeur de chaleur qui va permettre de chauffer les réactifs jusqu'à la température de réaction (1600°C) par énergie solaire, ensuite deux réacteurs simples consécutifs permettent de mettre en œuvre les réactions (27) et (28) avec un taux de réaction de 0,9 pour chacune d'elles. En sortie, les produits passent à travers l'échangeur de chaleur de préchauffage des réactifs avant d'être refroidis à 25°C pour entrer dans le filtre. Un second filtre HEPA (High Efficiency Particulate Absorbing filter) permet d'éliminer les résidus de noirs de carbone. L'efficacité des deux filtres est fixée à 99,9%. Ensuite, le mélange gazeux est envoyé vers un compresseur (2 étages, même rapport de compression sur les deux étages, refroidissement intermédiaire à 298,15K, rendement isentropique de 0,7) pour atteindre la pression requise par le procédé PSA (1 MPa) choisie pour la purification de l'hydrogène (on suppose que l'on obtient de l'hydrogène pur avec un taux de récupération de 0,8). Les produits de tête (impuretés) sont renvoyées dans le réacteur solaire à 0,12 MPa ainsi qu'une partie de l'hydrogène purifié obtenu à 0,95 MPa. Afin de garantir 50% d'hydrogène (molaire) dans le réacteur, l'ouverture de la vanne 3 voies est contrôlée par le module SPEC qui a pour rôle d'ajuster cette concentration en jouant sur l'ouverture de la vanne. D'autre part, un SCRIPT permet à l'utilisateur de fixer la puissance solaire de l'installation (calculée à partir de la variation d'enthalpie entre les courants 16 et 3) par ajustement du débit d'entrée de méthane. Une puissance thermique solaire de 10 MW (représentant l'énergie solaire à l'entrée du réacteur) a été prise comme référence.

Afin de quantifier l'énergie disponible au niveau de la réaction, un modèle simplifié de réacteur est proposé. Il s'inspire du modèle publié par Charvin et al. [155] pour l'analyse des procédés solaires de production d'hydrogène par dissociation de l'eau. Le système à concentration adapté est une tour solaire. Les systèmes cylindro-paraboliques tout comme les systèmes linéaires de Fresnel ne permettent pas d'atteindre des niveaux de températures suffisants (concentration trop faible) tandis que les systèmes à parabole (type Dish) sont limités en puissance. Le réacteur est donc placé en haut d'une tour où l'énergie réfléchie par le champ d'héliostats, au sol, est concentrée. La courbe du rendement exergétique idéal d'une installation solaire montre qu'il faudrait fonctionner sous 10 000 soleils (1 soleil=1 kW/m²) à 1900K pour travailler sur un optimum (Figure 88, [156]). Une tour solaire permet d'obtenir des concentrations solaires moyennes autour de 1000 ce qui n'est pas suffisant pour atteindre 1900K (rendement exergétique de 0,20). Compte tenu du niveau de température requis, il sera nécessaire d'utiliser une concentration secondaire [157]. Un concentrateur à facettes trapézoïdes a par exemple été dimensionné et testé sur un réacteur de reformage de 500 kW en Israël avec un facteur de concentration géométrique de 2 [158]. Une concentration de 3000 soleils a été choisie pour le design car elle permet à la fois un rendement théorique satisfaisant (0,65) et l'utilisation d'une technologie existante. Etant donné que le réacteur doit être fermé par un hublot et que la taille de celui-ci ne peut dépasser dans l'état de l'art 60 cm de diamètre, plusieurs concentrateurs doivent être utilisés pour former un groupe de sur-

concentrateurs hexagonaux [159]. L'optimisation d'un tel système à concentration a fait l'objet d'une récente étude détaillée pour des réactions chimiques à hautes températures telles que la réduction de l'oxyde de zinc à 2000K et la gazéification du charbon à 1400K [160].

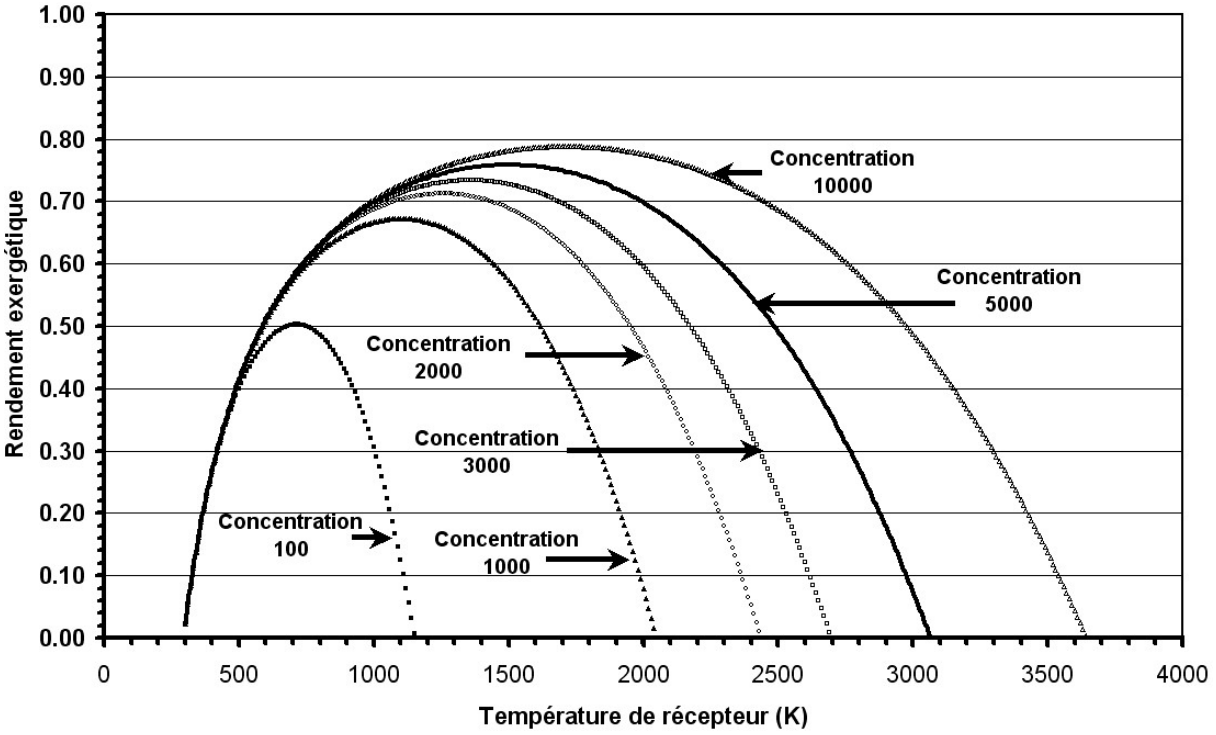

Figure 88 : Rendement exergétique d'un récepteur solaire pour différentes concentrations solaires

On suppose un rendement nominal du champ d'héliostat de 80%, c'est à dire que 80% de la puissance radiative interceptée atteint le récepteur en haut de tour en raison de l'absorption atmosphérique, des effets d'ombre, des erreurs de contrôle, de l'effet cosinus et autres défauts de surface. Ensuite seulement 90% de cette puissance entre dans le réacteur en raison de pertes au niveau de l'ouverture du réacteur et des pertes au niveau du concentrateur secondaire. De plus, le hublot ne transmet que 95% de cette puissance ce qui donne un rendement optique de 0.8*0.9*0.95=0.68.

L'efficacité du réacteur peut être évaluée sous la forme :

$$\eta_{\text{Réacteur}} = \frac{Q_{\text{Réacteur}} - (Q_{\text{Radiation}} + Q_{\text{Conduction}} + Q_{\text{Convection}})}{Q_{\text{Réacteur}}} \qquad (37)$$

avec $Q_{\text{Réacteur}}$, l'énergie entrant dans le réacteur, $Q_{\text{radiation}}$, l'énergie perdue par rayonnement Infra Rouge à travers le hublot, $Q_{\text{conduction}}$, les pertes par conduction et $Q_{\text{convection}}$ les pertes par convection. Le rendement d'absorption d'une cavité se comportant comme un corps noir s'écrit selon l'équation (34).

En supposant 10% de pertes par conduction et 10% de pertes par convection, l'efficacité du réacteur peut finalement s'écrire (pour une température de réacteur de 1600°C) :

$$\eta_{\text{Réacteur}} = 1 - ((1 - \eta_{absorption}) + 0.1 + 0.1) = 0{,}57. \quad (38)$$

Remarque : Un modèle de réacteur à cette échelle a été étudié dans le cadre du projet Solhycarb par Maag et al. dans [161].

L'efficacité globale de l'installation est donc :

$$\eta_{\text{Total}} = \eta_{\text{Champ d'héliostat}} . \eta_{\text{Récepteur}} . \eta_{\text{Réacteur}} = \eta_{Optique} . \eta_{\text{Réacteur}} = 0{,}39 \quad (39)$$

c'est à dire que 39% de l'énergie incidente sur le champ d'héliostat est transférée aux réactifs (soit pour leur chauffage soit pour la réaction) (Figure 89).

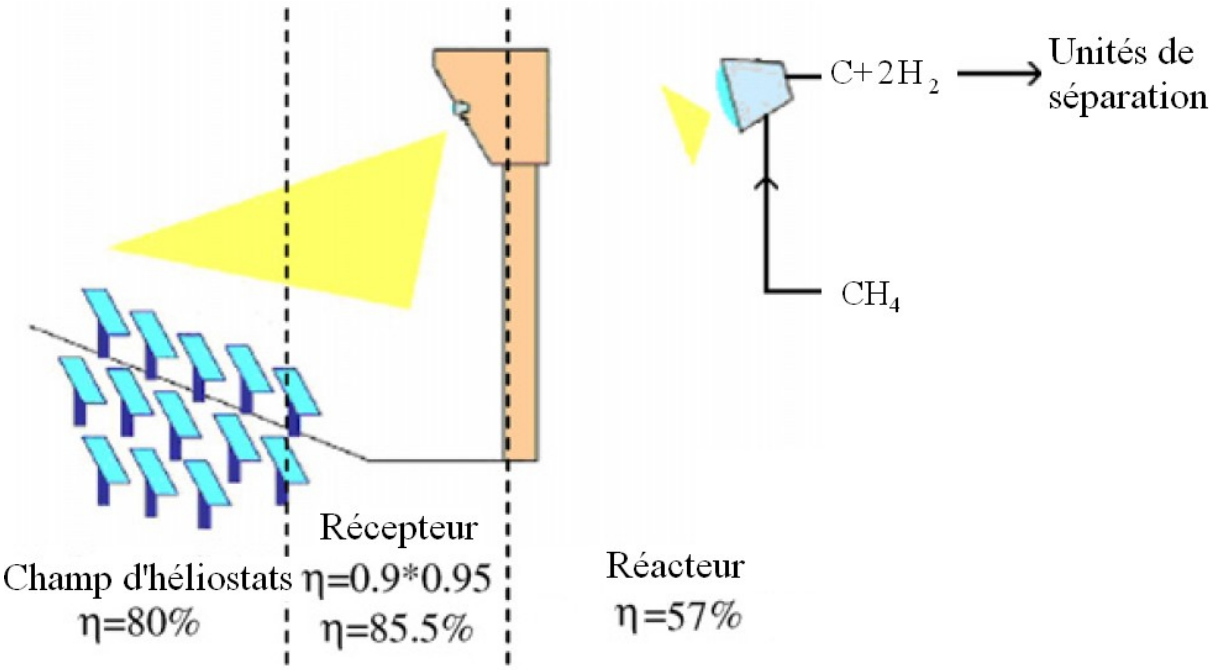

Figure 89 : Efficacités énergétiques des différents éléments de l'installation solaire

Avec les hypothèses et les modèles présentés précédemment, l'énergie transférée aux réactifs est de 0,57*10 MW=5,7 MW (la référence des 10 MW est prise à l'entrée du réacteur). Par conséquent, on obtient une consommation en méthane de 1740 kg/h pour une production de 440 kg/h d'hydrogène et 1300 kg/h de CB (Le bilan des courants du procédé est donné dans le Tableau 10). Ceci représente un débit classique pour une unité de production de noirs de carbone spéciaux et représentera notre cas de référence. On peut aussi remonter à l'énergie solaire à collecter en divisant l'énergie admise dans le réacteur par les rendements de récepteur et de champ d'héliostat précédemment définis et on obtient $Q_{solaire}$=14,6 MW.

Tableau 10 : Bilan des courants du procédé

Streams		1	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	2
Partial flows		kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
METHANE		1,93E+02	1,74E+03	1,93E+02	1,93E+02	1,93E+02	1,93E+02	0,00E+00	1,93E+02	0,00E+00	0,00E+00	1,93E+03	1,93E+03
CARBON		1,30E-03	0,00E+00	1,30E+03	1,30E-03	1,30E+03	1,30E-03	0,00E+00	1,30E+03	0,00E+00	0,00E+00	1,30E-03	1,30E-03
HYDROGEN		1,38E+02	0,00E+00	6,91E+02	6,91E+02	6,91E+02	6,91E+02	1,16E+02	6,91E+02	5,53E+02	4,36E+02	2,55E+02	2,55E+02
ACETYLENE		1,57E+02	0,00E+00	1,57E+02	1,57E+02	1,57E+02	1,57E+02	0,00E+00	1,57E+02	0,00E+00	0,00E+00	1,57E+02	1,57E+02
Total flow	kg/h	4,88E+02	1,74E+03	2,34E+03	1,04E+03	2,34E+03	1,04E+03	1,16E+02	2,34E+03	5,53E+02	4,36E+02	2,34E+03	2,34E+03
Mole fractions													
METHANE		1,39E-01	1,00E+00	2,56E-02	3,33E-02	2,56E-02	3,33E-02	0,00E+00	2,56E-02	0,00E+00	0,00E+00	4,76E-01	4,76E-01
CARBON		1,25E-06	0,00E+00	2,31E-01	3,00E-07	2,31E-01	3,00E-07	0,00E+00	2,31E-01	0,00E+00	0,00E+00	4,29E-07	4,29E-07
HYDROGEN		7,92E-01	0,00E+00	7,31E-01	9,50E-01	7,31E-01	9,50E-01	1,00E+00	7,31E-01	1,00E+00	1,00E+00	5,00E-01	5,00E-01
ACETYLENE		6,94E-02	0,00E+00	1,28E-02	1,67E-02	1,28E-02	1,67E-02	0,00E+00	1,28E-02	0,00E+00	0,00E+00	2,38E-02	2,38E-02
Temperature	K	2,98E+02	2,98E+02	1,23E+03	4,52E+02	2,98E+02	2,98E+02	2,98E+02	1,87E+03	2,98E+02	2,98E+02	2,98E+02	1,87E+03
Pressure	Pa	1,20E+05	1,20E+05	1,20E+05	1,00E+06	1,20E+05	1,00E+06	9,50E+05	1,20E+05	9,50E+05	9,50E+05	1,20E+05	1,20E+05
Enthalpy	W	1,32E+05	-2,24E+06	3,56E+06	5,92E+05	1,32E+05	1,32E+05	2,80E-11	6,29E+06	1,33E-10	1,05E-10	-2,11E+06	3,58E+06

Streams		3	4	5	6	7	8	9
Partial flows		kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
METHANE		1,93E+03	1,93E+02	1,93E+02	0,00E+00	1,93E+02	0,00E+00	1,93E+03
CARBON		1,30E-03	1,30E-03	1,30E+00	1,30E+03	1,30E-03	1,30E+00	1,30E-03
HYDROGEN		2,55E+02	5,82E+02	6,91E+02	0,00E+00	6,91E+02	0,00E+00	2,55E+02
ACETYLENE		1,57E+02	1,57E+03	1,57E+02	0,00E+00	1,57E+02	0,00E+00	1,57E+02
Total flow	kg/h	2,34E+03	2,34E+03	1,04E+03	1,30E+03	1,04E+03	1,30E+00	2,34E+03
Mole fractions								
METHANE		4,76E-01	3,33E-02	3,33E-02	0,00E+00	3,33E-02	0,00E+00	4,76E-01
CARBON		4,29E-07	3,00E-07	3,00E-04	1,00E+00	3,00E-07	1,00E+00	4,29E-07
HYDROGEN		5,00E-01	8,00E-01	9,50E-01	0,00E+00	9,50E-01	0,00E+00	5,00E-01
ACETYLENE		2,38E-02	1,67E-01	1,67E-02	0,00E+00	1,67E-02	0,00E+00	2,38E-02
Temperature	K	1,17E+03	1,87E+03	2,98E+02	2,98E+02	2,98E+02	2,98E+02	2,98E+02
Pressure	Pa	1,20E+05	1,20E+05	1,15E+05	1,20E+05	1,10E+05	1,15E+05	1,20E+05
Enthalpy	W	6,17E+05	9,61E+06	1,32E+05	1,06E-11	1,32E+05	1,06E-14	-2,11E+06

Une analyse exergétique en considérant un procédé « boîte noire » peut être menée afin d'évaluer les performances du procédé. Les courants entrants seront donc l'apport d'énergie solaire, l'alimentation en méthane, l'apport électrique au niveau du compresseur ; les courants sortants seront les produits, hydrogène et carbone, et la chaleur résiduelle. Les courants matières sont des composés purs. Une analyse exergétique [162] donne alors à partir de la définition de base :

$$d\overline{Ex}=d\overline{H}-T_0 d\overline{S}=C_p dT+(V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p)dP-T_0\ (C_p\frac{dT}{T}-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dP) \quad (40)$$

$\overline{Ex}$	Exergie molaire du système (J/mol)
$\overline{H}$	Enthalpie molaire du système (J/mol)
T_0	Température de référence (298,15K)
$\overline{S}$	Entropie molaire du système (J/mol.K)
C_p	Chaleur spécifique à pression constante (J/mol.K)
T	Température du système (K)
V	Volume du système (m^3)
P	Pression du système (Pa)

Pour un gaz parfait la relation devient :

$$d\overline{Ex}=C_p dT-T_0(C_p\frac{dT}{T}-R\frac{dP}{P})=C_p(1-\frac{T_0}{T})dT+RT_0\frac{dP}{P} \quad (41)$$

Pour un solide incompressible, on obtient :

$$d\overline{Ex}=C_p dT+VdP-T_0C_p\frac{dT}{T}=C_p(1-\frac{T_0}{T})dT+VdP \quad (42)$$

Lors de l'intégration de ces équations, on prendra comme référence dans un premier temps $\overline{Ex_i}^0=\overline{PEx_i}$, pouvoir exergétique du constituant i. Le pouvoir exergétique est tabulé [162], il est calculé à partir des exergies chimiques standards en écrivant l'équation de combustion suivante :

$$\text{Combustible} + b\ O_2 \rightarrow m\ CO_2 + n\ H_2O + p\ SO_2\ldots \quad (43)$$

et

$$\overline{Ex}^0_{\text{combustible}}=\overline{PEx}_{\text{combustible}}=(m\overline{Ex}^0_{CO2}+\overline{nEx}^0_{H2O}+...)-b\overline{Ex}^0_{O2}-\Delta_r\overline{G}^0_{T0} \quad (44)$$

avec

$\overline{Ex_i}^0$ l'exergie chimique standard molaire du composé i (J/mol)

$\Delta_r\overline{G}^0_{T0}$ l'enthalpie libre standard de la réaction de combustion (J/mol).

Exergie entrante :

Exergie solaire : on suppose que 93% de l'énergie solaire directe peut être converti en travail [163],[164], ce résultat plus précis que le modèle d'émission du corps noir à 5762K, prend en compte notamment la distribution spectrale du rayonnement solaire terrestre. On obtient :

$$Ex_{\text{solaire}} = Q_{\text{solaire}} * 0.93 = 13.6\,\text{MW} \quad (45)$$

Exergie du méthane : en supposant que le méthane se comporte comme un gaz parfait à T_0, on peut écrire :

$$Ex_{CH4} = F_{0,CH4}(\overline{Ex}^{0}_{CH4} + RT_0 \ln(P_{CH4}/P_0) + \int_{T0}^{T}(1-\frac{T_0}{T})C_p dT) = 25{,}0\ \text{MW} \quad (46)$$

avec R la constante des gaz parfaits (8.3145 J/mol/K), P_{CH4}=120000 Pa, P_0=101325 Pa, $\overline{Ex}^{0}_{CH4}$=830 300 J/mol et $F_{0,CH4}$=30.07 mol/s . Tous les courants du procédé sont tels que T=T_0 donc le dernier terme est omis dans la suite.

Exergie électrique : elle correspond à la consommation du compresseur uniquement (les autres postes ne sont pas quantifiés). Elle est déterminée à partir du modèle de compression isentropique qui permet de remonter au travail réel sur chaque étage de compression pour un gaz idéal :

$$\overline{W} = \frac{1}{\eta_{\text{is,comp}}} \times \frac{\gamma}{\gamma - 1} RT_e \left(\left(\frac{P_s}{P_e} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \quad (47)$$

avec

$\eta_{\text{is,comp}}$ Rendement isentropique de compression (fixé à 0,7)

$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\text{chaleur spécifique à Pression constante}}{\text{chaleur spécifique à Volume constant}}$

R Constante des gaz parfaits 8,3145 J/mol.K

T_e Température d'entrée (K)

P_e Pression d'entrée (Pa)

P_s Pression de sortie (Pa)

Avec les données de Prosim sur les deux étages de compression, on obtient :

$$Ex_{\text{compresseur}} = 0{,}92\ \text{MW} \quad (48)$$

Exergie sortante :

Exergie de l'hydrogène :

$$Ex_{H2} = F_{H2}(\overline{Ex}^{0}_{H2} + RT_0 \ln(P_{H2}/P_0)) = 14{,}5\text{MW} \quad (49)$$

avec P_{H2}=0,95 MPa, $\overline{Ex}^{0}_{H2}$=235 300 J/mol et $F_{0,CH4}$ =60.14 mol/s

Exergie du carbone :

$$Ex_C = F_C(\overline{Ex}^{0}_{C} + V(P_C - P_0)) = 12{,}3\text{MW} \quad (50)$$

avec $\overline{Ex}^{0}_{C}$=410 500 J/mol, P_c=P_0 et F_C=30.04mol/s

Exergie chaleur :

Il y a différentes sources de chaleur valorisables : au niveau du refroidissement des produits (H13-H11) à T_1=1229K, le refroidissement après le premier et le second étage du compresseur à T_2=452 K (920 000 W) :

$$Ex_{\text{chaleur des produits}} = (H_{13}-H_{11})*(1-T_0/T_1) = 2{,}6\text{ MW} \quad (51)$$

$$Ex_{\text{chaleur compresseur}} = 920000*(1-T_0/T_2) = 0{,}31\text{ MW} \quad (52)$$

On constate que le travail récupérable à partir de la chaleur issue du procédé peut couvrir largement la demande électrique au niveau du compresseur et pourra être utilisé sur d'autres utilités non considérées notamment la demande électrique pour le contrôle du champ d'héliostats (estimé à 3 Wh/jour/m² de miroir pour un champ autonome [165], dans notre cas il faut collecter 14,6 MW soit une surface idéale de miroir de 14600 m² pour un flux direct normal de 1000 W/m², cela représenterait 44 kWh/jour, en puissance moyennée sur une journée de 5,48 h (2000/365) cela représente environ 8 kW) ou la purification PSA (9,17 kJ/mol H_2 [166], soit 550 kW moyens). Dans la mesure où la demande électrique n'est pas clairement définie, on supposera que toute l'exergie chaleur récupérable est dédiée au fonctionnement de l'installation donc qu'elle n'est pas valorisable à l'extérieur du système, ni pour son contenu exergétique puisqu'on suppose qu'il est consommé par l'installation, ni pour sa valeur économique (voir étude économique section 4.3.2).
On peut donc illustrer le bilan exergétique simplifié comme suit :

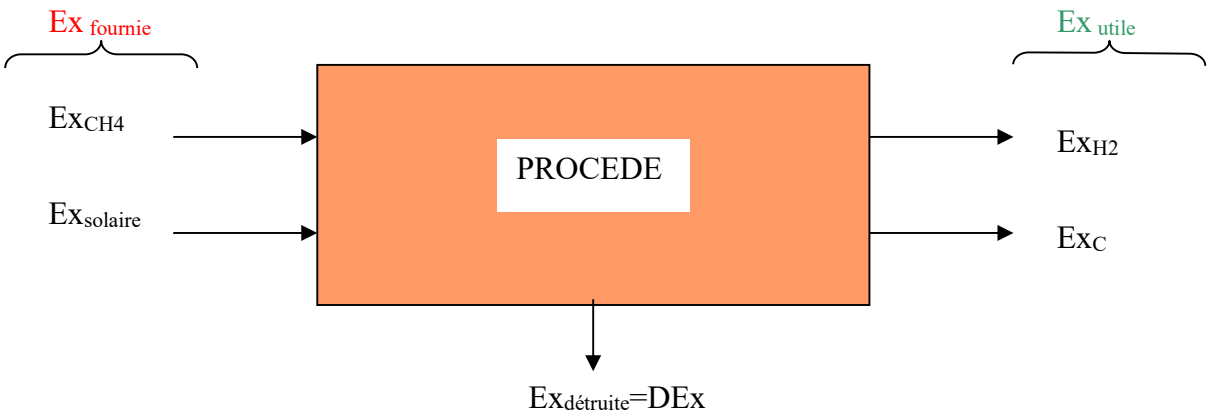

Figure 90 : Bilan exergétique simplifié

L'écriture générale du bilan exergétique est la suivante :

$$dG_0+dE_c+dE_p+\delta DEx=\sum_{j\neq 0}\delta Q_j\left(1-\frac{T_0}{T_j}\right)+\delta W+\sum_{i=1}^{p}\left(\overline{\overline{Ex_i}}+\frac{V_i^2}{2}+g(z_i-z_0)\right)dm_i \qquad (53)$$

G_0	Energie utilisable (J)
E_c	Energie cinétique (J)
E_p	Energie potentielle (J)
DEx	Destruction d'exergie (J)
Q_j	Quantité de chaleur échangée avec la source à T_j (J)
T_0	Température de l'environnement (K)
T_j	Température de la source j (K)
W	Travaux mis en jeu dans le système (J)
$\overline{\overline{Ex_i}}$	Exergie massique du composé i (J/kg)
V_i	Vitesse du composé i (m/s)
g	Constante gravitationnelle (9,81 $m.s^{-2}$)
z_i	Altitude du composé i (m)
m_i	Masse du composé i (kg)

Pour un système ouvert stationnaire la relation devient :

$$\delta DEx=\sum_{j\neq 0}\delta Q_j\left(1-\frac{T_0}{T_j}\right)+\delta W+\sum_{i=1}^{p}\left(\overline{\overline{Ex_i}}+\frac{V_i^2}{2}+g(z_i-z_0)\right)dm_i \qquad (54)$$

En appliquant cette relation au système de la Figure 90, on obtient, en négligeant les termes d'énergie cinétique et potentielle :

$$DEx=Ex_{\text{solaire}}+Ex_{CH4}-Ex_{H2}-Ex_C \qquad (55)$$

Ceci nous permet de déterminer un rendement exergétique du procédé sous la forme :

$$\eta_{ex}=\frac{Ex_C+Ex_{H2}}{Ex_{\text{solaire}}+Ex_{\text{CH4}}}=0{,}70 \qquad (56)$$

Ce rendement permet de comparer l'exergie sortante par rapport à l'exergie entrante. Il est défini par rapport à la référence $\overline{Ex_i}^0=\overline{PEx_i}$, on peut aussi prendre comme référence $\overline{Ex_i}^0=\Delta_f^0\overline{G_i}$, l'enthalpie libre de formation du composé i.

On écrit alors :

$$DEx=Ex_{\text{solaire}}+Ex_{CH4}'-Ex_{H2}'-Ex_C' \qquad (57)$$

$$DEx=Ex_{\text{solaire}}+F_{0,\text{CH4}}\left(\Delta_f^0\overline{G_{\text{CH4}}}+RT_0\ln(P_{CH4}/P_0)\right)-F_{\text{H2}}\left(\Delta_f^0\overline{G_{\text{H2}}}+RT_0\ln(P_{H2}/P_0)\right)-F_C\Delta_f^0\overline{G_C} \qquad (58)$$

On peut ainsi faire apparaître l'enthalpie libre de la réaction de dissociation du méthane (étant donné que la réaction est totale pour le système défini sur la Figure 90). (Rq : Par définition les enthalpies libres de formation de C et H_2 sont nulles, d'autre part on peut remarquer que le terme DEx garde la même valeur quelle que soit la référence car la différence entre les pouvoirs exergétiques des produits et des réactifs est égale à l'enthalpie libre de la réaction).

$$DEx = Ex_{solaire} + F_{0,CH4}\Delta_f^0\overline{G}_{CH4} - F_{H2}\Delta_f^0\overline{G}_{H2} - F_C\Delta_f^0\overline{G}_C + F_{0,CH4}RT_0\ln(P_{CH4}/P_0) - F_{H2}RT_0\ln(P_{H2}/P_0) \quad (59)$$

$$DEx = Ex_{solaire} + F_{0,CH4}RT_0\ln(P_{CH4}/P_0) - F_{0,CH4}\Delta_r^0\overline{G}_{CH4\rightarrow 2H2+C} - F_{H2}RT_0\ln(P_{H2}/P_0) \quad (60)$$

On définit ainsi un nouveau rendement exergétique :

$$\eta_{ex}' = \frac{F_{0,CH4}\Delta_r^0\overline{G}_{CH4\rightarrow 2H2+C} + F_{H2}RT_0\ln(P_{H2}/P_0)}{Ex_{solaire} + F_{0,CH4}RT_0\ln(P_{CH4}/P_0)} = 0,14 \quad (61)$$

Ce rendement définit le pourcentage d'exergie solaire qui a été valorisé dans le procédé (le terme $F_{0,CH4}RT_0\ln(P_{CH4}/P_0)$ représente l'exergie physique associée à la différence de pression entre le courant de méthane entrant et l'environnement, cette grandeur est négligeable devant le terme d'exergie solaire). Sa valeur est nettement plus faible que pour la définition précédente mais ne rend bien sûr pas compte de la même chose. Dans le premier cas on considère l'exergie que peuvent fournir les courants de matière sur la base de leur combustion (on évalue la qualité du procédé à transformer l'énergie). Dans le second cas, l'exergie de combustion n'est pas considérée et on tient compte uniquement du processus de transformation de la matière, plus adapté dans la mesure où l'hydrogène et le noir de carbone ne sont pas forcément destinés à produire de l'énergie, mais sont plutôt voués à une valorisation matière.

Sur la même base, on peut définir deux rendements énergétiques différents :

$$\eta_{en} = \frac{F_C.\overline{PCSc} + F_{H2}.\overline{PCS_{H2}}}{Q_{solaire} + F_{CH4}.\overline{PCS_{CH4}}} = 0,70 \quad (62)$$

$$\eta_{en}' = \frac{F_{0,CH4}\Delta_r^0\overline{H}_{CH4\rightarrow 2H2+C}}{Q_{solaire}} = 0,15 \quad (63)$$

On retrouve des valeurs très proches car il y a peu d'écart entre les exergies et énergies des différents courants (le PCS (Pouvoir Calorifique Supérieur) est très proche du PEx, $Q_{solaire}$ est presque homogène à une exergie compte tenu de la température élevée de la source, l'enthalpie et l'enthalpie libre de la réaction sont aussi relativement proches et les écarts en pression avec l'environnement (qui ne sont pas valorisés pour l'enthalpie d'un gaz parfait qui ne dépend que de T) sont faibles).

Même si l'analyse exergétique globale utilisée ici ne permet pas de remonter aux éléments les plus destructeurs d'exergie, on peut identifier dans la bibliographie l'élément le moins performant qui est le capteur solaire (concentrateur et récepteur) qui peut représenter jusqu'à

75% de la destruction d'exergie d'une centrale solaire thermodynamique [167]. Une étude exergétique d'un procédé conventionnel de reformage montre que le rendement exergétique de l'unité optimisée est de 69% (référence PEx) [168]. La plus grande partie de l'exergie détruite est localisée dans le reformeur, ce qui est attribué essentiellement aux irréversibilités de la combustion. L'ordre de grandeur estimé sur le procédé solaire est tout à fait comparable. D'ailleurs les irréversibilités ont une origine similaire et concernent l'apport de l'énergie thermique soit par combustion d'une énergie fossile ou par concentration de l'énergie solaire.

Le modèle de référence proposé a une production linéaire en fonction de la puissance, c'est à dire que si on multiplie par 10 la puissance, le production est multiplié par 10. Ceci n'est pas vrai dans la réalité, il y aura notamment un impact important sur le design du champ d'héliostat, de la tour et du récepteur. 10 MW_{el} (55 MW_{th}) représente l'ordre de grandeur des centrales à tour existantes (ex : centrales solaires PS10 et PS20 à Séville). Une extrapolation à plus grande échelle reste difficile, une approche par module est actuellement favorisée pour accéder à de plus fortes puissances (par exemple la société eSolar propose des unités de 46 MW_{el}, elles-mêmes constituées de 16 tours). De même, une modification du rendement global de l'installation solaire sera répercutée linéairement sur la production. La sensibilité à ces paramètres est donc connue. En revanche, une étude peut être menée sur d'autres paramètres tels que la température de réaction, la température de préchauffage, les taux de réaction ou encore le taux de dilution.

4.3.1.2. Sensibilité à la température de réaction

Le modèle ne prend pas en compte de cinétique chimique en fonction de la température, les taux de dissociation sont fixés. La réaction de craquage est totale à l'équilibre thermodynamique pour des températures supérieures à 1100°C (Figure 8), on peut donc supposer que si on travaille au delà on peut obtenir des taux de dissociations similaires quelle que soit la température de travail, moyennant un design de récepteur différent permettant d'ajuster le temps de séjour. Dans ce cas, l'influence de la température se répercute sur l'efficacité du réacteur (Eq. (38)) dont l'expression montre qu'elle est fonction de la température à la puissance quatrième ; un gain d'énergie est aussi réalisé sur le chauffage des réactifs. Pour un réacteur travaillant à 1100°C, la production d'hydrogène et de noir de carbone serait multipliée par deux par rapport au cas de référence (1600 °C). En revanche, les propriétés des noirs de carbone seraient modifiées. Ainsi, l'optimisation de la température du récepteur est primordiale et a un impact important sur les performances du procédé. Même s'il semble possible de conserver des performances constantes en terme de taux de dissociation quelle que soit la température, il n'en est pas de même pour les propriétés des noirs de carbone desquelles dépend leur prix. L'optimisation de ce type de procédé passe par une analyse multicritères très poussée qui vont de simples considérations de procédés à des modèles économiques. Quoi qu'il en soit, le paramètre le plus important dans ce procédé est la température qui va conditionner les propriétés des noirs de carbone mais aussi le dimensionnement du système de concentration et les performances thermiques du réacteurs (notamment les pertes radiatives [169]).

4.3.1.3. Sensibilité à la température de préchauffage

La température de préchauffage est un paramètre important qui permet de valoriser le potentiel thermique des produits pour le préchauffage des réactifs. Dans le cas idéal

(échangeur idéal, système adiabatique) envisagé sur le flowsheet, on peut tracer la capacité de production en fonction de la température de préchauffage (Figure 91). Evidemment, plus on récupèrera cette énergie sensible, plus on augmentera l'efficacité et la production du procédé. Pour le procédé de référence (préchauffage à 900°C), la production d'hydrogène est de 436 kg/h et 1299 kg/h de noir de carbone. Si aucun préchauffage n'était utilisé, la production serait de 295 kg/h et 877 kg/h respectivement, ce qui représente une baisse de plus de 30%. La dérivée de la courbe montre que l'influence de la préchauffe sur la production est d'autant plus importante que la température de préchauffe augmente (la capacité calorifique augmente avec la température). On constate que théoriquement les produits contiennent l'énergie nécessaire au préchauffage des réactifs jusqu'à la température de réaction (1600°C). Il s'en suit que dans ce cas, l'apport d'énergie solaire correspond à l'apport de l'enthalpie de la réaction seulement et la production est maximale (913 kg/h de H_2 et 2717 kg/h de C). Dans un cas concret, un échangeur permettant le préchauffage des réactifs jusqu'à 900°C est apparu comme la limite technologique actuellement disponible [170]. La récupération de la chaleur des procédés de noirs de carbone est aujourd'hui une priorité pour les industriels du secteur. Le problème majeur est la présence de particules qui peuvent se déposer dans les échangeurs tubes-calandres. L'utilisation d'un lit fluidisé de particules (sable) a été proposée pour maintenir les tubes propres [171].

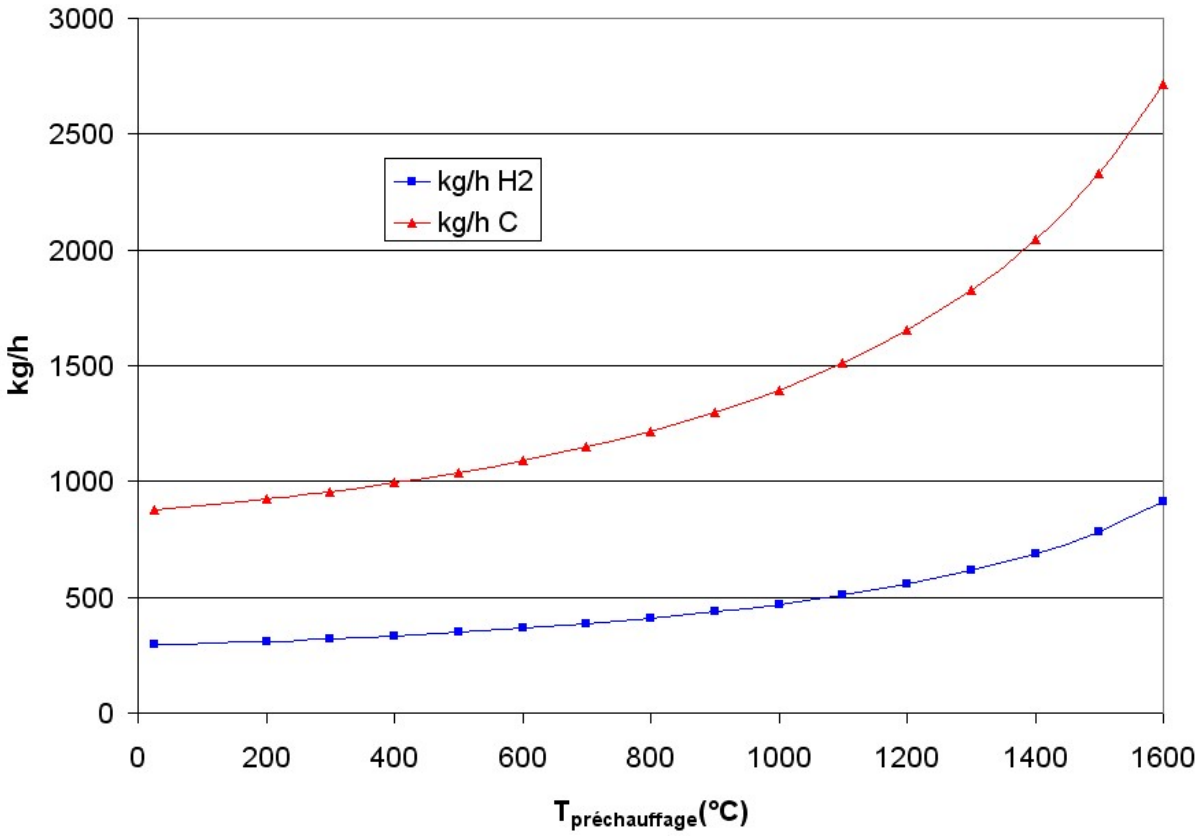

Figure 91 : Influence de la température de préchauffage sur la production d'hydrogène et de noir de carbone

4.3.1.4. Sensibilité aux taux de réactions

Deux réactions successives sont simulées (couplage du méthane en acétylène (réaction (27)) et dissociation de l'acétylène (réaction (28))). La première a un taux de réaction X, la seconde

un taux de réaction Y, fixés. Dans le cas de référence, ces taux sont fixés à 0,9. Le comportement du procédé autour de ce point est illustré sur la Figure 92. La production en H_2 et C est donnée en fonction de X pour Y fixé (Y=0,9 ou 1) et en fonction de Y pour X fixé (X=0,9). On remarque que pour X donné, augmenter Y permet d'accroître la production ; de même à Y donné, augmenter X améliore la production. Augmenter les taux de réaction revient à produire plus tout en diminuant la recirculation nécessaire à la dissociation totale. En effet, le taux de réaction caractérise directement le taux de recirculation : plus les taux de réactions sont faibles, plus la recirculation devra être importante. On observe que les courbes de production d'hydrogène et de noir de carbone suivent fidèlement les mêmes tendances étant donné que le procédé global transforme le méthane en hydrogène et noir de carbone seulement. Même si dans tous les cas le procédé permet la dissociation totale du méthane, le coût énergétique n'est pas le même en fonction des taux de réactions ; dans le cas de réactions non totales, les produits non convertis doivent être recirculés dans le réacteur et donc chauffés à nouveau, ce qui représente une fuite d'énergie. La production maximale est obtenue pour X=Y=1 et représente 470 kg/h d'hydrogène et 1400 kg/h de noir de carbone. La production pour le cas de référence (X=Y=0,9) est de 436 kg/h d'hydrogène et 1299 kg/h de noir de carbone. Si X=0,7 et Y=0,9, on produit alors 382 kg/h d'hydrogène et 1137 kg/h de noir de carbone. Si inversement X=0,9 et Y=0,7, on produit alors 410 kg/h d'hydrogène et 1221 kg/h de noir de carbone. Il existe ainsi une quantité infinie de point de fonctionnement en fonction de X et Y. La notation sera la suivante : les points de fonctionnement sont notés sous la forme (X,Y), les courbes sous la forme (X,Y=constante) ou (X=constante,Y) suivant que l'on veut donner une représentation à Y constant ou X constant. La courbe de production de carbone (X=0,9, Y) coupe la courbe de production de carbone (X, Y=0,9) pour X=Y=0,9, ce qui est normal, cela correspond à deux points de fonctionnement identiques. En revanche, cette même courbe (X=0,9, Y) coupe la courbe de production (X, Y=1) lorsque X=Y=0,8329. On a ici deux points de fonctionnement différents qui permettent une même production (429 kg/h d'hydrogène). Seul un modèle énergétique plus poussé peut permettre de sélectionner le point de fonctionnement optimal. En effet, la production n'est basée que sur l'énergie fournie au niveau du réacteur (constante et égale à celle du cas de référence), on ne se rapporte pas à la consommation totale de l'installation, qui à ce stade de développement est difficile à définir. Néanmoins, pour départager les deux points de fonctionnement précédent on peut tout de même s'attarder sur le travail de compression engendré par chacun d'eux. On observe que pour le point de fonctionnement (0,9, 0,8329), la demande énergétique au compresseur est de 926,0 kW alors qu'elle est de 921,6 kW pour le point (0,8329, 1). Ainsi, le travail de compression permet de donner l'avantage à ce dernier. Un modèle plus complet permettrait une analyse plus approfondie, pour cela il faudrait notamment évaluer les consommations annexes du compresseur, du module de purification,… en fonction des débits. Le procédé n'a pas une maturité suffisante pour ce genre d'exercice.

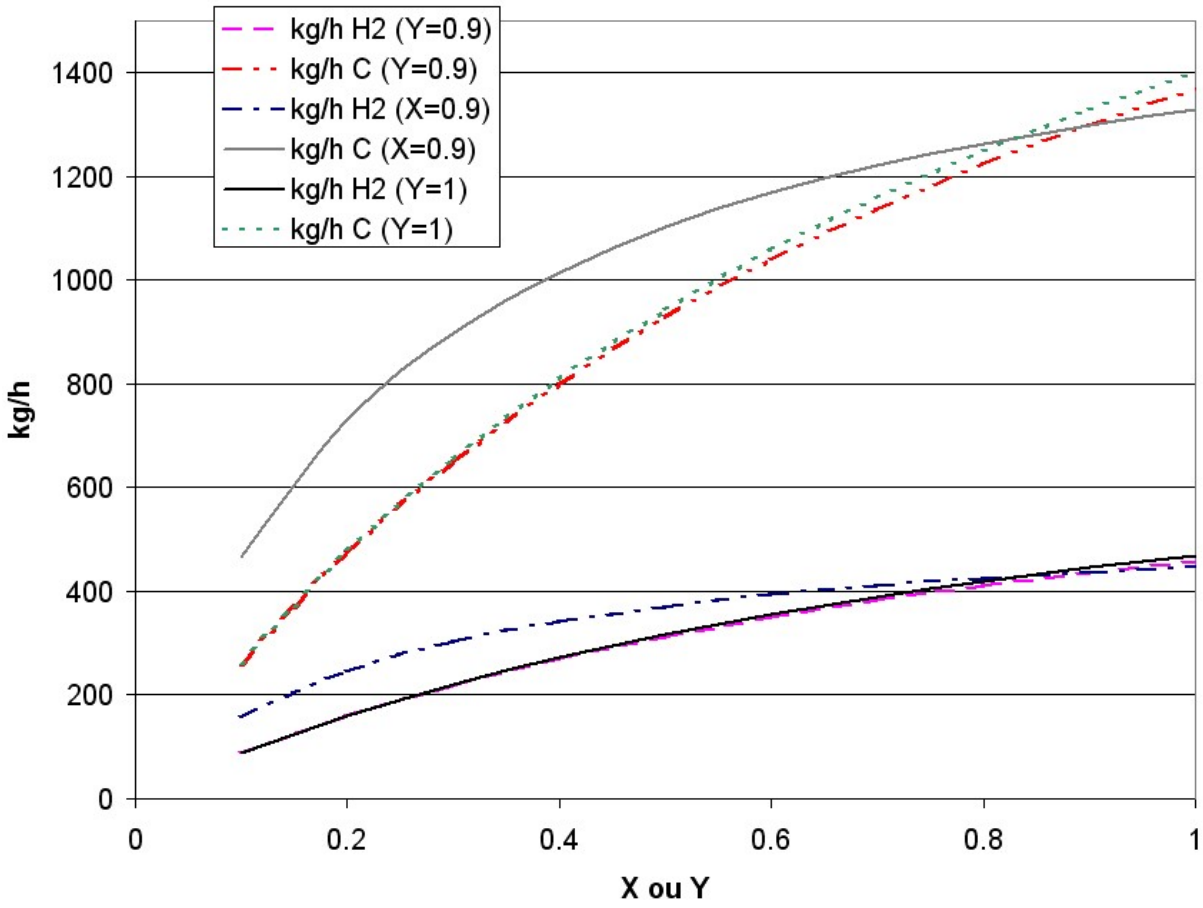

Figure 92 : Evolution de la production en H_2 et C en fonction de X pour Y fixé (Y=0,9 ou 1) et en fonction de Y pour X fixé (X=0,9)

4.3.1.5. Sensibilité au taux de dilution (H_2)

Les expériences ont montré qu'il était nécessaire de diluer le méthane afin d'améliorer le transport des particules. Expérimentalement, nous avons utilisé de l'argon pour la dilution ; au niveau industriel, il semble plus intéressant de réutiliser l'hydrogène produit sur le site. La séparation de l'argon demanderait un surcoût d'équipement. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que cette dilution affecte négativement les équilibres chimiques [172] et la cinétique. Les résultats sont présentés sur la Figure 93. Tout d'abord, on remarque qu'augmenter la dilution à l'hydrogène grève l'efficacité du procédé. La production chute de 474 kg/h d'hydrogène à 436 kg/h d'hydrogène (-8%) pour une fraction molaire en H_2 en entrée de réacteur de 0,3 et 0,5, respectivement. Il n'est pas possible d'avoir une dilution plus faible que 0,3 compte tenu des gaz recirculés en tête de colonne PSA. En effet, de l'hydrogène se retrouve systématiquement recyclé. D'autre part, une dilution totale entraîne évidemment une production nulle, toute l'énergie étant dédiée au chauffage de l'hydrogène qui tourne en boucle.

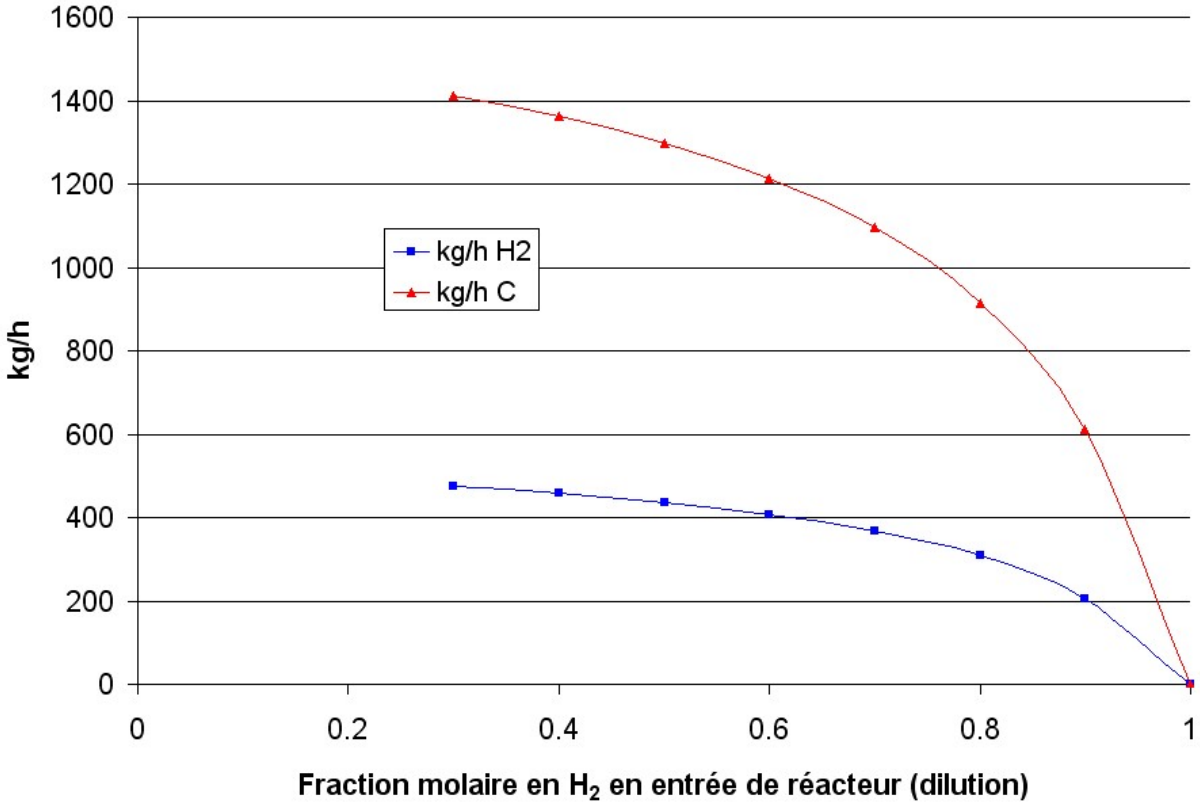

Figure 94 : Evolution de la production en H_2 et C en fonction du taux de dilution à l'hydrogène à l'entrée du réacteur

L'étude de sensibilité permet de montrer l'impact de la variation d'un paramètre qui n'est pas parfaitement maîtrisé et permet de mettre en avant les facteurs importants de dimensionnement du procédé.
Le bilan exergétique est une approche afin d'évaluer le procédé d'un point de vue thermodynamique, mais une approche économique est nécessaire afin d'évaluer la compétitivité du procédé. Ceci est d'autant plus important que le carbone n'est pas destiné à être valorisé énergétiquement mais plutôt économiquement.

4.3.2. Analyse économique

Afin d'évaluer la pertinence d'une production de masse d'hydrogène par dissociation solaire du méthane, une analyse économique est nécessaire. Cette étude se base sur le modèle proposé par le DOE (Department of Energy-USA), version 1 [173]. Il utilise la méthode du taux de rentabilité interne (Discounted cash flow rate of return) [174]. Le Taux de Rentabilité Interne (TRI) est le taux d'actualisation qui annule la Valeur Actuelle Nette (VAN). Le calcul de la VAN convertit tous les futurs flux monétaires prévus d'un projet en leur « valeur actuelle », c'est à dire, leur valeur à l'instant initial, au tout début du projet. Puis, toutes les valeurs actuelles sont additionnées ensemble pour calculer un seul chiffre qui peut caractériser la valeur générale du projet de l'entreprise, autrement dit, la rentabilité du projet. La VAN correspond au flux de trésorerie généré à la fin du projet.

$$VAN = -I + \sum_{p=1}^{p=N} \frac{F_p}{(1+i)^p} \quad (64)$$

avec I, l'investissement, F_p, le flux de trésorerie pour l'année p (cash flow), N, durée totale du projet (années), i, le taux d'actualisation (il reflète le coût du capital, il pourra donc prendre la valeur du taux d'intérêt du marché pour une durée comparable même si cette valeur est souvent très discutée).
Si le TRI est supérieur au taux d'actualisation, il est alors plus intéressant d'investir l'argent que de le placer dans un établissement bancaire. Dans le modèle économique utilisé, le TRI est fixé et le modèle va calculer le prix minimum de production de l'hydrogène tel que la VAN s'annule. Si la VAN est positive, le projet sera alors d'autant plus rentable.

L'évaluation économique de ce type de procédé n'est pas chose aisée tant la technologie est nouvelle. Les principales hypothèses faîtes sont récapitulées dans le Tableau 11, elles se basent sur le procédé de référence. L'objectif est d'étudier la répercussion du prix de vente du carbone sur le coût de production de l'hydrogène.

Tableau 11 : Hypothèses de référence pour l'analyse économique

Année de démarrage	2030
Taux de rentabilité interne	10%
Modèle de dépréciation	MACR considéré sur 20 ans
Durée de vie de l'installation	40 ans
Taux d'inflation	1,90%
Taxes de l'état sur les revenus	33% (législation française)
Production d'hydrogène	436 kg/h
Durée annuelle de fonctionnement	2000 h
Mode de financement	actions
Période de construction	2 ans
Investissement total (estimation DLR)	base 12,5 M$
Héliostats (donnée Abengoa)	200 $/m²
Surface d'héliostats (14.6 MW à 850 W/m²)	17200 m²
Terrain	1 $/m²
Surface (taux de couverture : 20% [175])	86 000 m²
Employés	5
Coût de la main d'œuvre	25 $/h
Coût d'opération et maintenance	562000 $
Consommation de gaz naturel industriel	1737 kg/h
Coût du gaz en début d'opération (2030)	0,24 $/Nm^3
kg C / kg H_2	2.98
Coût de C (vente) [42]	base 0,9 $/kg
Subventions (crédits CO_2)	Non inclues dans le cas de référence

D'après les hypothèses faites, le coût de production de l'hydrogène est de 1,42 $/kg. Le coût de référence de l'hydrogène produit par reformage du méthane est évalué à 1,03 $/kg sans séquestration du CO_2 et 1,22 $/kg avec séquestration [43] ; le prix de référence est souvent pris à 1 $/kg [176] même si on peut trouver des coûts allant jusqu'à 2,6 €/kg [177]. A titre de comparaison, le coût de l'hydrogène par reformage solaire est estimé autour de 2 $/kg [177].

On peut donc voir que le procédé par dissociation du méthane est potentiellement compétitif. Si on fait varier le prix de vente du carbone pour les conditions économiques de référence, on obtient finalement la Figure 95. On observe évidemment que le coût de production de l'hydrogène diminue lorsque l'on augmente la valeur commerciale du noir de carbone. Le procédé de dissociation est compétitif avec le reformage solaire dès lors que le prix de vente du carbone dépasse 0,7 $/kg ; en revanche, il devient compétitif avec le procédé de reformage (à 1 $/kg) seulement pour un prix de vente du noir de carbone supérieur à 1,05 $/kg. Les résultats de l'analyse économique de Dahl et al. [178] sont reportés à titre de comparaison (investissement total 12,7 M$, IRR 15%, 500 kg/h H_2, 3300 h/an). Les conclusions sont proches, le coût de l'hydrogène est inférieur essentiellement en raison d'une production plus élevée dû à un facteur de capacité de 0,38 contre 0,23 (rapport entre le nombre d'heures d'opération et le nombre d'heures dans une année).

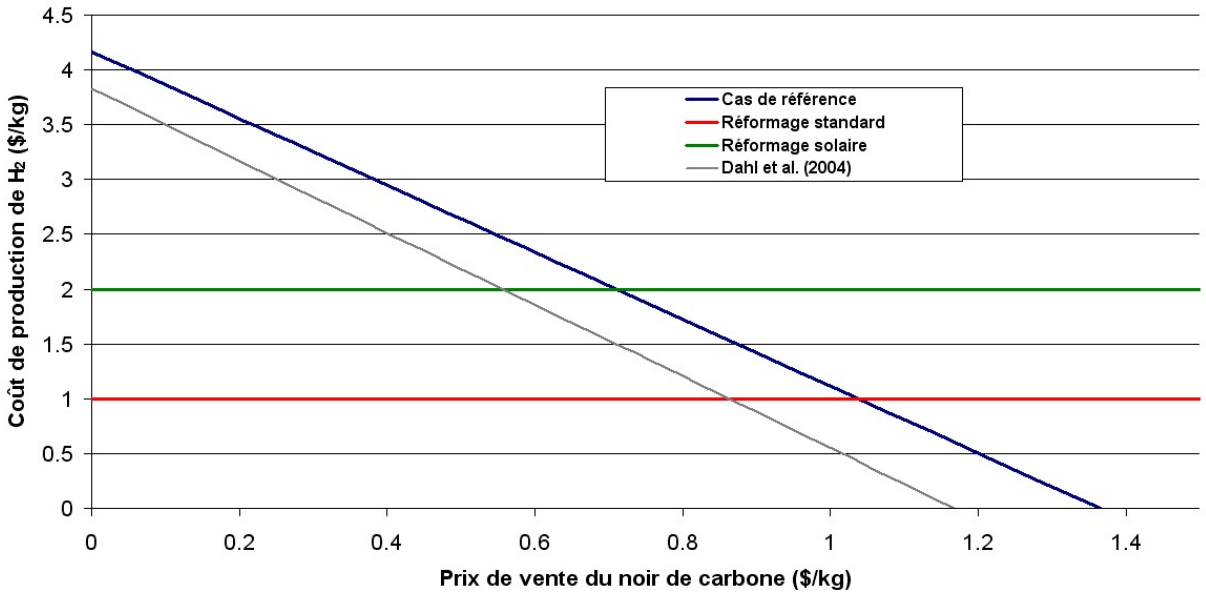

Figure 95 : Coût de production de l'hydrogène pour les hypothèses du cas de référence en fonction du prix de vente du noir de carbone

Afin de palier les incertitudes sur les hypothèses faites dans le cas de référence, une étude de sensibilité est menée sur différents paramètres (à partir du cas de référence) (Figure 96).

- Le rendement du procédé : une amélioration de l'efficacité globale de l'installation Eq. (39) de 20% conduit à une production 20% supérieure (soit 524 kg/h d'hydrogène pour 2084 kg/h de méthane consommé), son impact sur le prix de l'hydrogène est ainsi déterminé.
- La possibilité de mesures incitatives sur la réduction des émissions de CO_2 : une valeur de 100 €/tonne de CO_2 est préconisée par le rapport Quinet [179] pour 2030, le coût de capture et stockage est évalué entre 30 et 45 €/tonne pour la même période [180]. Il est alors difficile de savoir à quelle hauteur le procédé de craquage pourrait être subventionné et sur quelles quantités de crédits de CO_2 sachant que le procédé permet d'éviter 13,9 kg CO_2/kg H_2 vis-à-vis des procédés standards [178]. Toutefois, sur la base d'une subvention de 30 $/tonne de CO_2, le coût de production de l'hydrogène est réévalué. On se base sur une subvention de la quantité de CO_2 qui

aurait été émise par les procédés conventionnels soit 13,9x436x2000=12121 tonnes/an, soit une remise de 364000 $.

Ces deux mesures permettent de mettre le procédé au niveau du reformage du méthane (pour un prix de vente du noir de carbone de 0,9 $/kg), soit en le rendant plus performant, soit en subventionnant son atout environnemental.

- L'investissement total : un calcul est mené avec un investissement total augmenté de 50% soit 18,75 M€.
- Le coût du gaz naturel : ce paramètre rend compte de la dépendance du procédé vis-à-vis de la ressource fossile, une augmentation de 50% de ce poste est également étudiée.
- Un taux de rentabilité interne de 10% est conseillé par le DOE, mais sur ce type de projet très innovant, il est probable que les investisseurs exigeront une rémunération plus haute et un taux de rentabilité interne de 15% est aussi envisagé.
- Le nombre d'employés : le nombre d'employés est multiplié par deux par rapport au cas de référence (5*2=10 employés).

Ces mesures permettent d'évaluer l'incertitude et l'impact d'une révision des coûts à la hausse. Dans le cas de ces hypothèses, on ne pourra pas être compétitif avec les solutions conventionnelles pour le prix de vente d'un noir de carbone équivalent à un noir de carbone de grade standard. En revanche, sachant que le prix des noirs de carbone spéciaux peut aisément atteindre les 2 à 3,5 $/kg [178], il y a encore la possibilité de rentabiliser le procédé moyennant un effort sur le débouché noir de carbone. Dans le cas d'une production de noirs de carbone spéciaux, l'analyse de sensibilité montre une certaine robustesse, puisque dans le cas d'hypothèses assez pessimistes (ex : prix de gaz naturel augmenté de 50%), le procédé peut s'avérer encore très rentable.

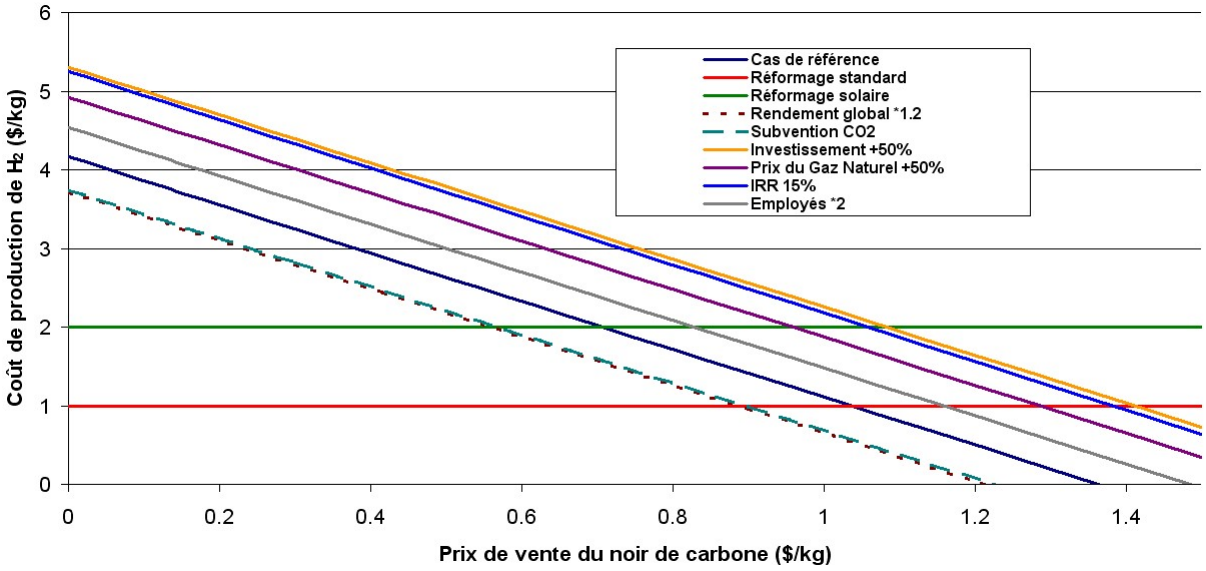

Figure 96 : Etude de sensibilité du coût de production de l'hydrogène en fonction du prix de vente du noir de carbone pour un rendement global augmenté de 20%, pour une subvention carbone de 30 $/tonne CO_2, pour un investissement total augmenté de 50%, pour un prix du gaz naturel augmenté de 50%, pour un taux de rentabilité interne de 15% et pour le doublement du nombre d'employés.

Il faut noter que cette étude économique ne prend en compte que le coût de production de l'hydrogène. Dans l'état (sortie du procédé de référence), l'hydrogène pourrait être utilisé comme matière première pour un procédé annexe. Sinon son transport et son conditionnement sont à envisager. Actuellement, différentes options sont envisagées : transport par camion ou par pipe sous forme cryogénique ou compressée. En ce qui concerne l'application automobile, le stockage à 350 bars est couramment utilisé. Le stockage à 700 bars et le stockage cryogénique (20 K, 10 bars) sont les solutions en développement. Ils permettent d'atteindre des densités énergétiques et volumiques proches, en revanche le stockage cryogénique est plus gourmand en énergie que la compression mais les réservoirs cryogéniques semblent meilleur marché. Une dernière option est à l'étude : le stockage solide (hydrures métalliques) [181]. L'objectif de prix de l'hydrogène fixé par le DOE le 14 juillet 2005 est de 2 à 3 $/kg (à la pompe, hors taxe, en 2015). Si au prix de l'hydrogène obtenu pour le cas de référence (1,42 $/kg ou 11,8 $/GJ (LHV)) on ajoute le coût moyen estimé pour le transport, le stockage et la distribution (autour de 2,3 $/kg pour de l'hydrogène comprimé à 575 bars et 3,2 $/kg pour de l'hydrogène cryogénique [182]), on obtient un coût de l'hydrogène de 3,72 $/kg à 4,6 $/kg, soit près de 31 à 38 $/GJ (LHV) ; ceci le place malgré tout moins cher que le prix public de l'essence TTC (70 $/GJ contre 18 $/GJ sortie raffinerie, pour cause de TIPP (Taxe Intérieure sur les Produits Pétroliers)). Ceci prouve que l'économie de l'hydrogène n'est pas utopique et dépend simplement d'une volonté politique et fiscale.

Pour des noirs de carbone spéciaux, l'hydrogène peut devenir un sous-produit gratuit. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que si tout l'hydrogène était produit par craquage, les quantités de noir de carbone seraient telles que son prix deviendrait insignifiant. De nouveaux débouchés seraient alors à trouver, comme par exemple l'utilisation en métallurgie (carburation (SiC), additif carboné (fonte),…) [183]. En effet, la consommation mondiale d'hydrogène en 2006 était de 56 millions de tonnes, ce qui représenterait 169 millions de tonnes de noir de carbone s'il était entièrement produit par craquage. Le marché du noir de carbone en 2006 était de 10 millions de tonnes… Néanmoins, tout le noir de carbone mondial pourrait être fourni à partir de la dissociation de méthane sans que le marché de l'hydrogène ne soit saturé et cela permettrait d'éviter 0,1% des émissions mondiales de CO_2 que représente à elle seule la production de noirs de carbone. Pour cela, il faudrait construire 3850 installations solaires comme celle proposée précédemment.

4.3.3. Eléments d'analyse de cycle de vie

L'optimisation des procédés ne passe pas seulement par l'efficacité énergétique et la rentabilité économique, elle doit aussi prendre en compte des critères écologiques. L'intégration de paramètres environnementaux sous forme de taxe ou de crédit dans l'analyse économique nous a permis de considérer l'aspect environnemental. Petit à petit ce dernier prend de l'importance, mais il représente encore trop souvent un rôle secondaire dans le choix d'un procédé. Seules les considérations d'émissions de CO_2 sont aujourd'hui sur la voie d'une régulation. Néanmoins, il est important de considérer l'impact environnemental d'un procédé dans son ensemble via l'analyse de cycle de vie. Elle permet de quantifier les impacts d'un produit sur l'ensemble de son parcours, depuis l'extraction des matières premières qu'il nécessite, jusqu'à son élimination en fin de vie, en passant par les phases de distribution et d'utilisation. Dans cette optique, un projet d'étudiants a été lancé avec l'INSA (Institut National des Sciences Appliquées) de Toulouse pour faire ce travail d'analyse avec le logiciel Umberto ; ce projet n'ayant pas fourni de conclusions présentables à ce jour, seuls les travaux que l'on peut trouver dans la bibliographie seront discutés. Dans un premier travail, Dufour et

al. [184] ont montré l'avantage des procédés de craquage (procédé thermal black) et de craquage auto-catalytique (un catalyseur carboné est utilisé initialement dans un lit fluidisé et les noirs de carbone produits catalysent ensuite la réaction en continu par recirculation) vis à vis du reformage avec ou sans séquestration du CO_2. Cette étude montre clairement que se restreindre au seul paramètre « émission de CO_2 » peut conduire à de mauvaises interprétations. En effet, les auteurs montrent que le reformage avec séquestration du CO_2, émet évidemment moins de CO_2 que le reformage standard, mais il présente finalement un impact environnemental global supérieur. La méthode Eco-indicator 95 est utilisée. C'est une approche orientée « dommages » qui permet de considérer les effets de la déplétion de la couche d'ozone, des métaux lourds, des risques cancérigènes, du smog estival (ozone), du smog hivernal (particules), des pesticides, des gaz à effet de serre, de l'eutrophisation et de l'acidification dans un score unique appelé Eco-indicator [185]. Ce score est donné en milli Points (mPt). Il est normalisé par rapport à l'impact environnemental moyen d'un européen pendant un an ; néanmoins, la valeur absolue a peu de signification, l'indicateur servant plutôt de base de comparaison. Les résultats mettent nettement en évidence que l'étude environnementale ne peut pas se contenter d'évaluer les émissions de CO_2, bien d'autres facteurs sont à considérer. La Figure 97 compare les résultats obtenus pour les procédés de reformage (SR), décomposition thermique (TC) et décomposition auto-catalytique pour 100% de conversion du méthane (AD100) ou 50% (AD50). L'unité fonctionnelle est la production de 1 Nm^3 d'hydrogène (le procédé de production de noir de carbone n'est pas considéré, le carbone est considéré comme un déchet solide). La décomposition thermique présente un avantage face au reformage et a un score comparable avec AD50. AD100 est le procédé le plus favorable mais nécessite des avancées technologiques pour atteindre une conversion totale. L'étude montre que l'évolution du mix énergétique d'ici 2030 ne changera pas la tendance.

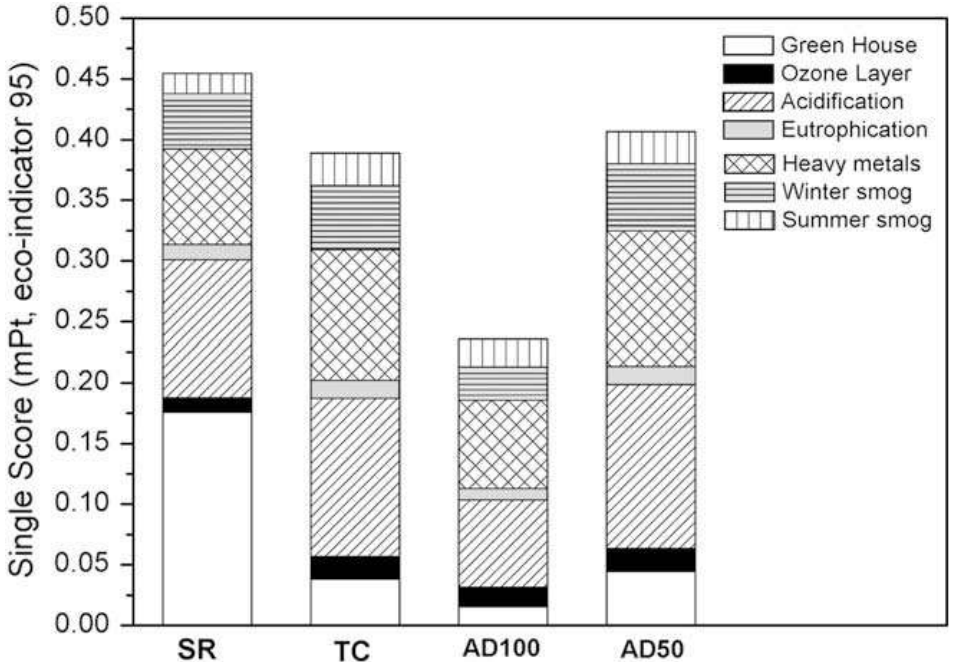

Figure 97 : Performances environnementales pour les procédés de reformage (SR), décomposition thermique (TC) et décomposition auto-catalytique pour 100% de conversion du méthane (AD100) ou 50% (AD50) (mPt=millipoint)

Dans un second temps, Dufour et al. [186] analysent plus en détail les voies par dissociation du méthane. Le procédé de dissociation thermique directe est comparé au procédé auto-catalytique et à la dissociation sur catalyseurs métalliques. Toutefois, la définition du système prise par les auteurs ne permet pas de comparer clairement le procédé de dissociation avec les méthodes conventionnelles. L'unité fonctionnelle choisie est toujours la production de 1 Nm^3 de H_2 avec un carbone considéré comme un déchet solide. La valorisation du carbone est ensuite considérée en déduisant l'impact qui serait associé à la production du noir de carbone par le procédé conventionnel. L'apport solaire n'est pas envisagé. Le procédé auto-catalytique serait le moins impactant si une conversion du méthane de 65% peut être atteinte. Les travaux de Spath et al. [187] comparent clairement les deux voies (dissociation solaire du méthane et [reformage + procédé au four]). L'unité fonctionnelle est la production de 1 kg de H_2 et 3 kg de C. Ils montrent que sur une étude du berceau à la tombe, la dissociation solaire du méthane permet d'éviter 17 kg CO_2-eq/ kg H_2 et la consommation de ressources fossiles est quasiment diminuée de moitié. L'analyse de Felder [188] sur des procédés de production d'hydrogène solaires révèle que l'impact environnemental de l'installation est essentiellement lié à son importante structure métallique. Finalement, les analyses de cycle de vie donnent un avis favorable à la dissociation du méthane par énergie solaire vis-à-vis des méthodes conventionnelles.
Afin de prolonger la réflexion, il est intéressant de s'attarder un peu sur la provenance du méthane et le devenir du carbone. En effet, le procédé de dissociation du méthane par énergie solaire peut potentiellement servir de « pompe » à CO_2 atmosphérique. Pour cela, il suffit de prolonger les travaux de Fowles [189] qui propose de faire de la séquestration de carbone par pyrolyse de la biomasse. La pyrolyse de la biomasse n'est pas notre sujet ici mais la dissociation du biogaz pourrait offrir une option non investiguée à ce jour. Le carbone contenu dans le biogaz est un carbone atmosphérique captée par la matière organique. Si on est capable de séquestrer ce carbone, alors on aura un système de « pompage » du CO_2 atmosphérique. La pyrolyse apparaît comme le procédé le plus direct afin de convertir la biomasse en carbone mais seulement 30% du carbone initial est récupérable. Afin d'améliorer ce rendement on pourrait envisager la dissociation du méthane du gaz de pyrolyse suivant sa teneur. Il semble aussi possible de travailler sur la ressource en biogaz. La conversion de la biomasse en méthane dépend de son potentiel de méthanisation (ex. [190]: 300 à 400 Nm^3 de biogaz par tonne de matière organique, le biogaz étant composé de 55 à 70 % de méthane, soit 200 kg de méthane par tonne de matière organique dans le cas le plus favorable). Selon l'ADEME [191], la quantité de biogaz maximale valorisable dans le monde est de 300 Mtep. Ce chiffre prend en compte les sites économiquement valorisables et la disponibilité réelle du gaz. La production totale pourrait quant à elle atteindre 1800 Mtep par an, soit la consommation mondiale de gaz naturel fossile. En supposant que tout le biogaz récupérable soit dissocié sous forme de carbone et hydrogène, on peut alors stocker 190 millions de tonnes de C, soit l'équivalent de 690 millions de tonnes de CO_2 (près de 3% de la production mondiale (25 milliards de tonnes de CO_2 [43])). Le calcul à l'échelle de la France montre que l'on pourrait séquestrer 2% de nos émissions annuelles de CO_2 par dissociation de la capacité nationale en biogaz. Le carbone pourrait servir de fertilisant au niveau des sols et permettre des gains additionnels d'émissions de CO_2 (rétention des nutriments, fertilisation, rétention d'eau, développement de microorganismes,…[189]).

Le principe du procédé à bilan carbone négatif est ainsi posé et il est évident qu'une étude plus approfondie devra être menée afin d'optimiser la stratégie et la meilleure technologie à mettre en œuvre. Toutefois, la séquestration de carbone solide issu de carbone atmosphérique

pourrait contribuer favorablement dans le bilan global des émissions de CO_2. Peu d'informations sont disponibles et des travaux dans cette optique semblent souhaitables.

Conclusion du chapitre 4 :

Suite aux nombreuses données expérimentales obtenues, un procédé industriel qui pourrait mettre en œuvre la réaction de dissociation du méthane est envisagé dans ce dernier chapitre. Ainsi, une réflexion sur l'intégration du réacteur dans un procédé industriel est développée. Etant donné que l'hydrogène n'est pas le seul produit gazeux de la réaction (les expériences ont notamment montré la présence substantielle de C_2H_2), les procédés de purification de l'hydrogène sont répertoriés. Le procédé PSA semble être le plus approprié et le plus facile d'utilisation pour le cas considéré. Ensuite, une étude détaillée des propriétés des noirs de carbone est réalisée. Ainsi, l'analyse par microscopie électronique en transmission des échantillons expérimentaux a clairement montré une structure typique de noirs de carbone. Le degré de graphitisation a aussi été analysé par spectroscopie RAMAN. L'analyse BET montre que la surface spécifique est comprise entre 60 et 100 m^2/g et est maximale pour les plus hautes températures. Ainsi, ce dernier paramètre permet un contrôle des propriétés des noirs de carbone par le procédé. Enfin, la conductivité et la structure des échantillons ont aussi montré un comportement proche des noirs de carbone commerciaux conducteurs. L'ensemble du procédé est intégré dans un flowsheet développé avec le logiciel commercial Prosim®. Une analyse exergétique globale est menée. Une étude de sensibilité est également proposée afin de palier aux incertitudes qui subsistent sur différents aspects du procédé. Enfin, le coût de production de l'hydrogène est évalué et montre que même pour les hypothèses les plus défavorables, le procédé est compétitif sur le marché des noirs de carbone spéciaux. Ainsi une attention particulière doit être apportée à la production des noirs de carbone. D'ailleurs, ce chapitre fait l'objet d'un projet de publication sur les propriétés des noirs de carbone dans la revue Carbon. Une publication rédigée en collaboration avec le laboratoire suisse PSI a été acceptée dans International Journal of Hydrogen Energy. Elle permet de comparer le modèle de réacteur développé par PSI aux données expérimentales du réacteur de 20 kW. Le modèle est ensuite utilisé pour l'étude du récepteur à l'échelle 10 MW_{th}.