
Pyrolyse du Méthane par Plasma Thermique pour la production d'hydrogène Turquoise

le début d'une nouvelle ère pour
la décarbonation de l'industrie

Laurent FULCHERI
Mines Paris

laurent.fulcheri@minesparis.psl.eu

Contexte

H₂ aujourd'hui

- 110 Mt / an (200 Mt 2030 !)
- 95 % production dédiée : SMR
- Gaz Naturel
- Très forte intensité CO₂
- **Ammoniac**



10 t CO₂ / t H₂
2 % émissions CO₂

Electrolyse de l'eau (green H₂) ? ... oui
mais **60 kWh / kg H₂**

Carbon Black

- 15 Mt / an
- Matériau stratégique
- Top 50 *chemical*
- Hydrocarbures lourds
- Procédé très polluant



2.5 t CO₂ / t CB
0.1 % émissions CO₂

Pyrolyse du Méthane



7 fois moins énergivore que l'électrolyse de l'eau pour la production d'H₂ : 38 kJ vs 285 kJ par mole H₂

~ Zéro CO₂

Une tonne de méthane = ...

- 250 kg H₂
- **750 kg de Carbone solide !!**

Key challenge : Création de valeur pour le carbone coproduit

Options pour la Pyrolyse du Méthane

Métal liquide Sel fondu	Décomposition Thermo-catalytique	Plasma
Catalytique / non catalytique • Czero (CA, USA) • PARC (USA) • UCSB (USA) • Ember-TNO (The Netherlands) • KIT (Karlsruhe) • IASS (Posdam) • TNO (The Netherlands) • BNL (USA) • TRL = 5	Most R&D in Germany Fixed bed / Fluidized Bed • BASF • Hazer (Aus) • Linde Group • ThyssenKrupp • TUD (Dortmund) • TU Bergakademie (Freiberg) • RUB (Bochum) • TRL = 6	Thermique / Non thermique • MONOLITH Corp (US) • MPT (FR) • <i>Kvaerner (No)</i> LEADERSHIP POSITION TRL = 8-9

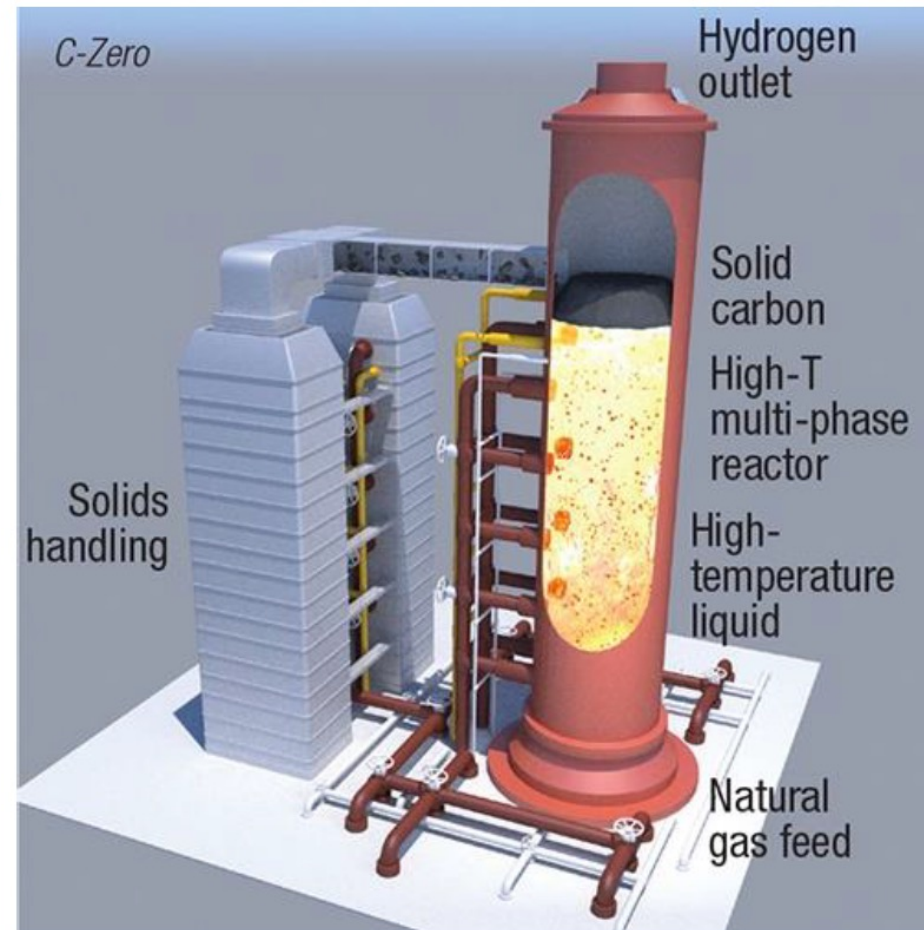
Molten salt methane pyrolysis - C-Zero, USA



APVentures
ADVANCE & PIONEER



Breakthrough
Energy



12 December 2021

Image copyright C-Zero

10

Iron oxide catalysed methane pyrolysis - Hazer Group, Australia

sbh4
consulting



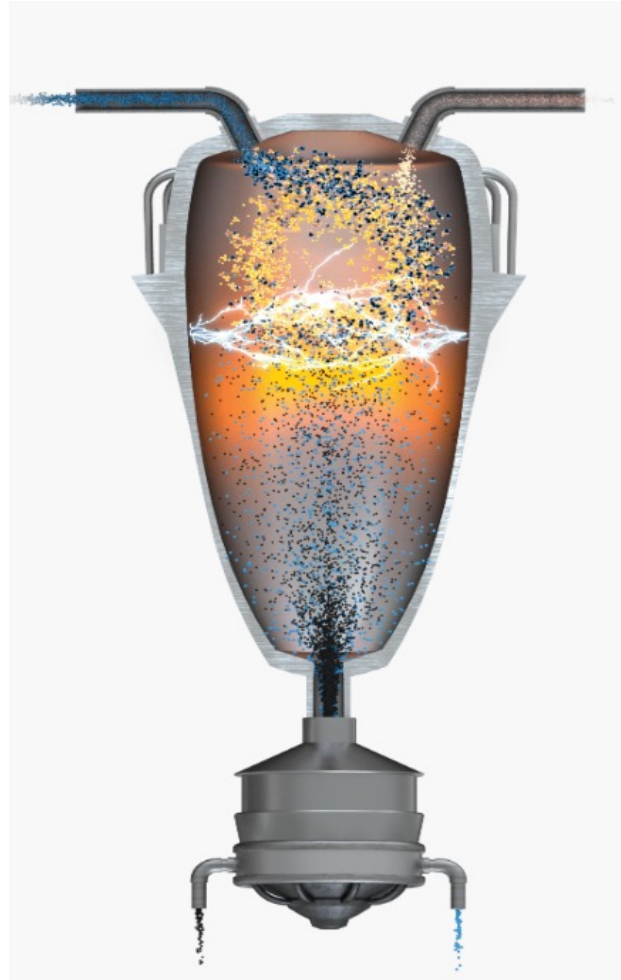
13 December 2021

Image copyright Hazer Group Pty

9

Pyrolyse Plasma

$\text{CH}_4 + \text{énergie}$

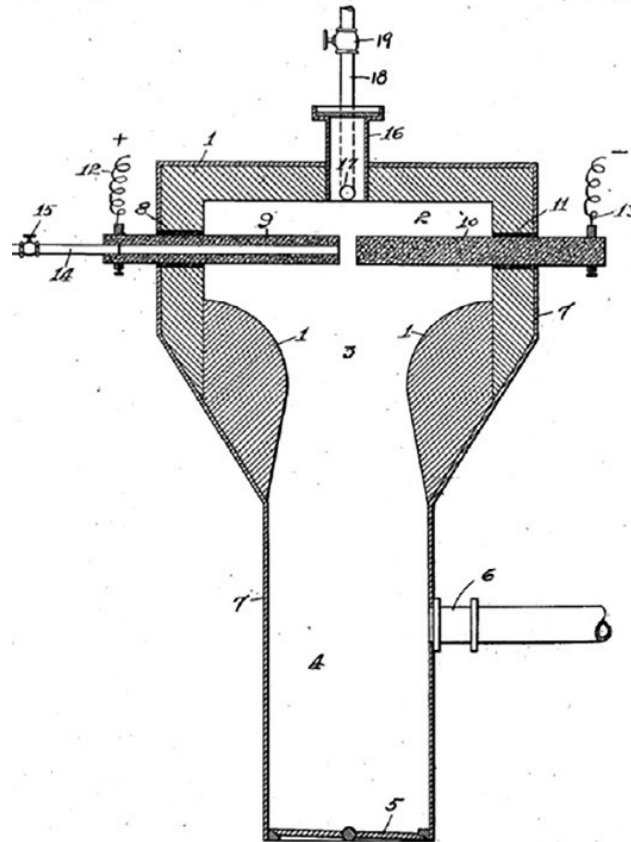


$\rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2$

Histoire

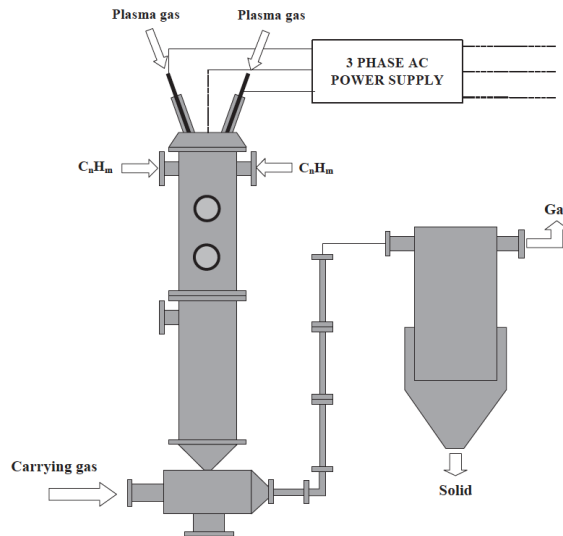
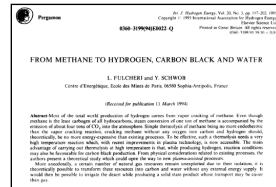
Rose, 1920

J. R. ROSE.
PROCESS OF MANUFACTURING GASEOUS FUEL.
APPLICATION FILED APR. 25, 1918.
1,339,225. Patented May 4, 1920.



Inventor
James R. Rose,
By H. H. Smith, Brock & West,
Attys.

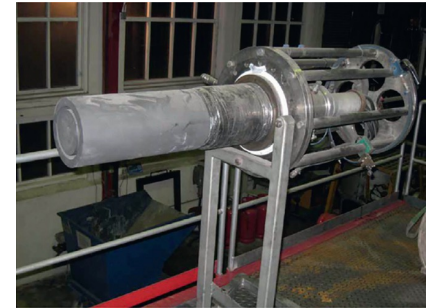
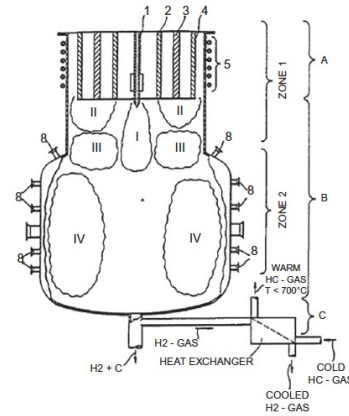
1990's: Technologies plasma AC et DC à électrodes haute température en graphite



1993 démarrage des recherches sur la
pyrolyse du méthane
3-phase AC arc plasma

FULCHERI Laurent, et al Three Phase AC Arc Plasma Systems: A
Review, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Volume 35, 2015

SINTEF-Kvaerner DC technologie



300 kW plasma torch développée
à SINTEF NTNU – Courtesy JA
BAKKEN

1989 SINTEF torche plasma
1992 pilote 3MW ScanArc (Sweeden)
1998-2001 a 6 MW 20.000-ton/an CB plant en
opération au Canada (Karbomont)

Method for decomposition of hydrocarbons, US Patent Lynum 1996

Histoire MONOLITH



Rob HANSON



Pete JOHNSON

- 2012: création MONOLITH
- 2013: première levée de fonds
- 2013-2018: pilote de démonstration (Seaport, CA)
- 2019-2020: démarrage construction OC1
- 2021-2023: début de fourniture de produit et accord de prêt conditionnel 1 Milliard du DOE pour OC2
- 2024: démarrage construction OC2 (Q4)

Seaport pilote (CA): 2013-2018





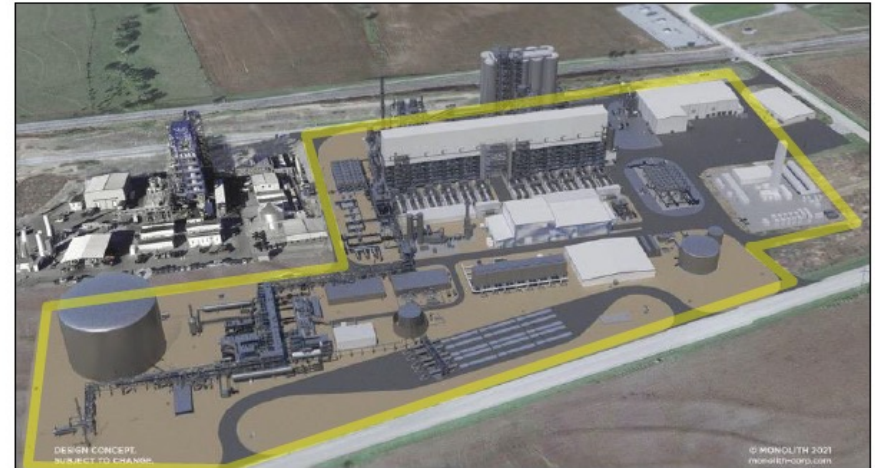


$$OC2 = OC1 \times 12$$

Olive Creek I (OC1)	
Production Capacity	Hydrogen: ~4 ktpa Valuable Carbon: ~13 ktpa
Completion	June 2020
Location	Nebraska, United States
Technology	Full, commercial-scale reactor



Olive Creek II (OC2)	
Production Capacity	Hydrogen: ~50 ktpa Valuable Carbon: ~180 ktpa
Completion	2025 (expected)
Location	Nebraska, United States
Technology	Two 6-reactor trains (each reactor same scale as OC1)



Etude ACV

Etude ACV H2 Turquoise

ARTICLE IN PRESS

INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY XXX (XXXX) XXX

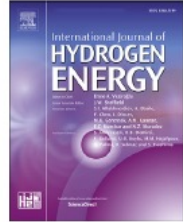


ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he



Why turquoise hydrogen will Be a game changer for the energy transition

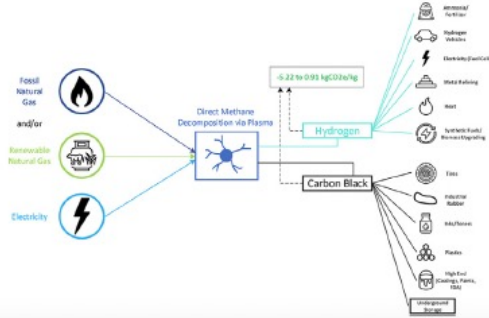
Jad Diab ^a, Laurent Fulcheri ^{a,*}, Volker Hessel ^b, Vandad Rohani ^a, Michael Frenklach ^c

^a PSL Research University, MINES ParisTech, PERSEE - Centre Procédés, Énergies Renouvelables et Systèmes énergétiques, 1 Rue Claude Daunesse, 06904, Sophia Antipolis, France
^b School of Chemical Engineering, The University of Adelaide, North Terrace Campus, Adelaide, 5005, Australia
^c Department of Mechanical Engineering, University of California at Berkeley, Berkeley, CA, USA

HIGHLIGHTS

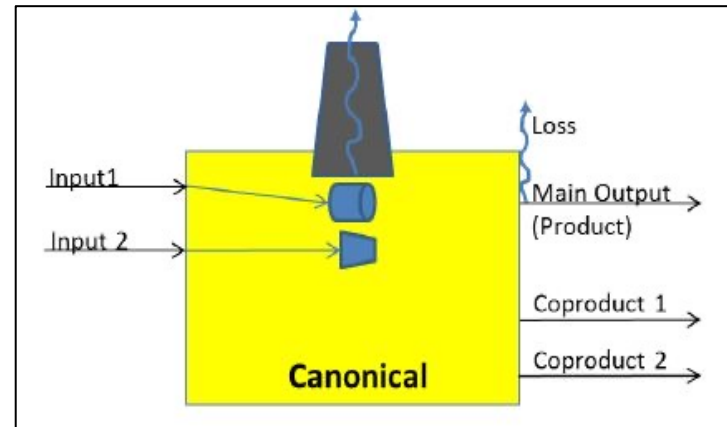
- Hydrogen produced by methane pyrolysis via thermal plasma has a very low carbon intensity of 0.91 kgCO₂e/kg.
- Sourcing of natural gas is the main factor impacting the carbon intensity.
- Improving natural gas sourcing up to grade A (MiQ) reduces the carbon intensity of hydrogen to 0.45 kgCO₂e/kg.
- Replacing the natural gas feed-

GRAPHICAL ABSTRACT



Etude ACV : Méthodologie

- L'ACV est réalisée à l'aide du modèle « Gaz à effet de serre, émissions réglementées et utilisation de l'énergie dans les technologies » **GREET** (ARGONNE)
- Le modèle **GREET** est largement reconnu dans le domaine de l'ACV par plusieurs organismes de réglementation tels que l'EPA des États-Unis et le California Air Resources Board...
- **Un procédé : deux produits**
- **Méthode d'allocation des émissions**
 - Economique
 - Massique
 - Substitution



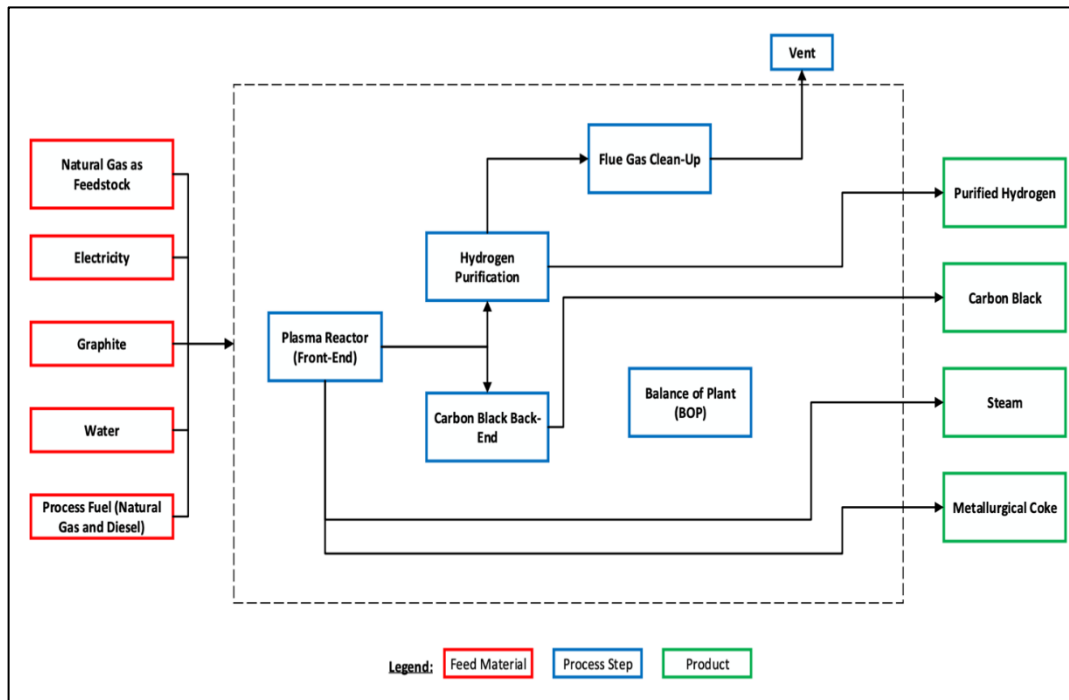
modèle canonique GREET

ACV: Process et Data

Olive Creek Plant Data (From Monolith Materials)

180 000 t/y CB

48 000 t/y H₂



Process Stage	Consumption
Plasma Reactor (Front-End)	Natural Gas: 259 kT/y
	Various Consumables: 803 T/y
	Electricity: 1077 GWh/y
	Water: 22 Mgal/y
Carbon Black Back-End	Electricity: 34 GWh/y
	Water: 65 Mgal/y
Hydrogen Purification	Electricity: 96 GWh/y
Flue Gas Clean-Up	Fuel: 626 mmbtu/y Natural Gas
Balance of Plant (BOP)	Electricity: 43.2 GWh/y
	Water: 277.6 Mgal/h
	Fuel: 545.6 mmbtu/y natural gas and 85.6 mmbtu/y Diesel

ACV : Hypothèses

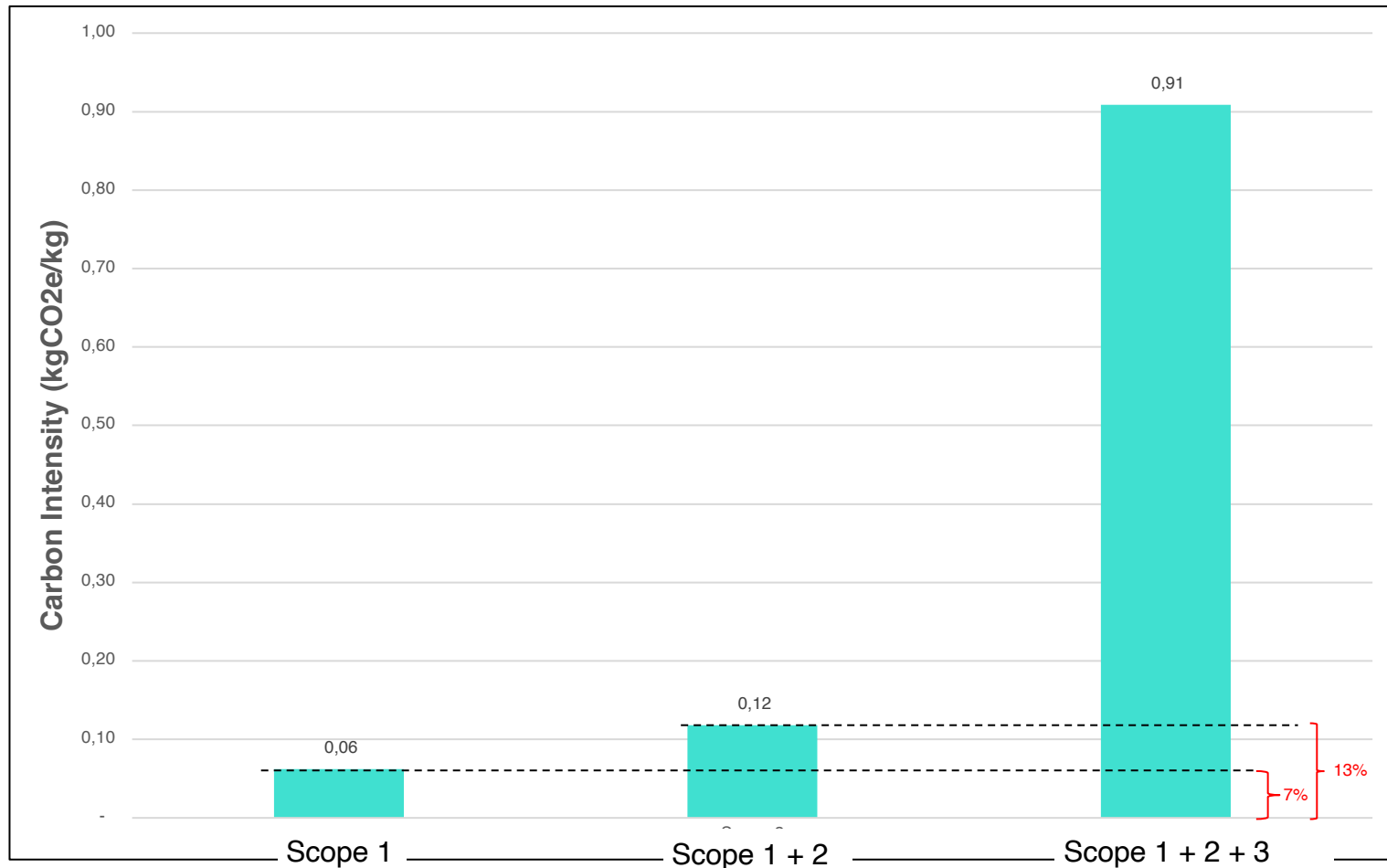
1- Chaîne d'approvisionnement en gaz naturel :

- La distance moyenne de transport présumée par pipeline est de 575 milles
- La part du carburant pour le transport par gazoduc est de 98 % de gaz naturel et de 2 % d'électricité.
- La teneur en méthane du gaz : 92 %
- Taux de fuite : 1,5 % du méthane émis à partir de la quantité totale de méthane produite
- Le GWP-100 est utilisé comme cas de référence

2- Electricité

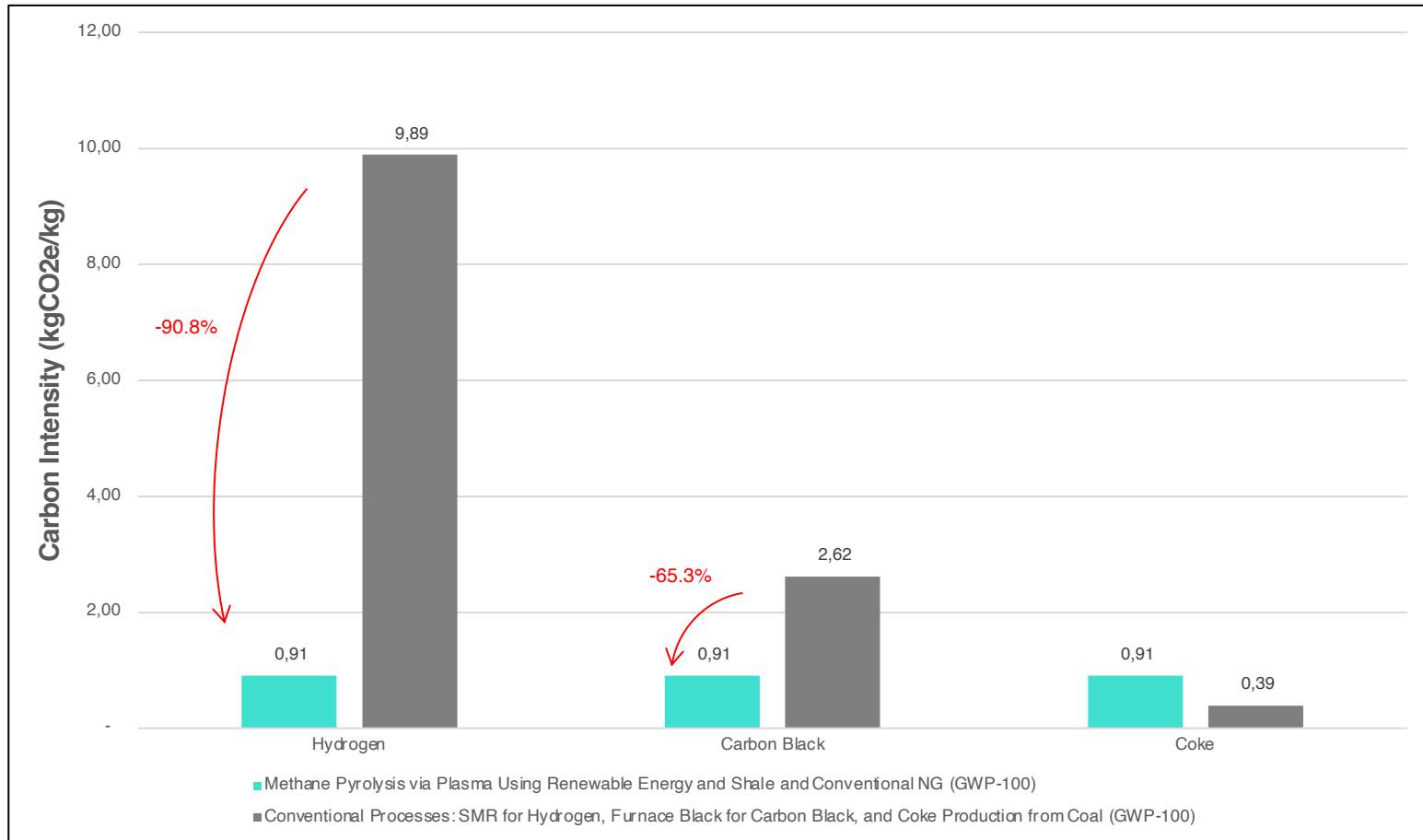
- Pour toutes les étapes du processus, l'électricité utilisée dans l'usine est considérée comme une électricité renouvelable à faible émission de carbone, notamment « l'énergie éolienne », avec **10 gCO₂e/kWh**

ACV : scopes



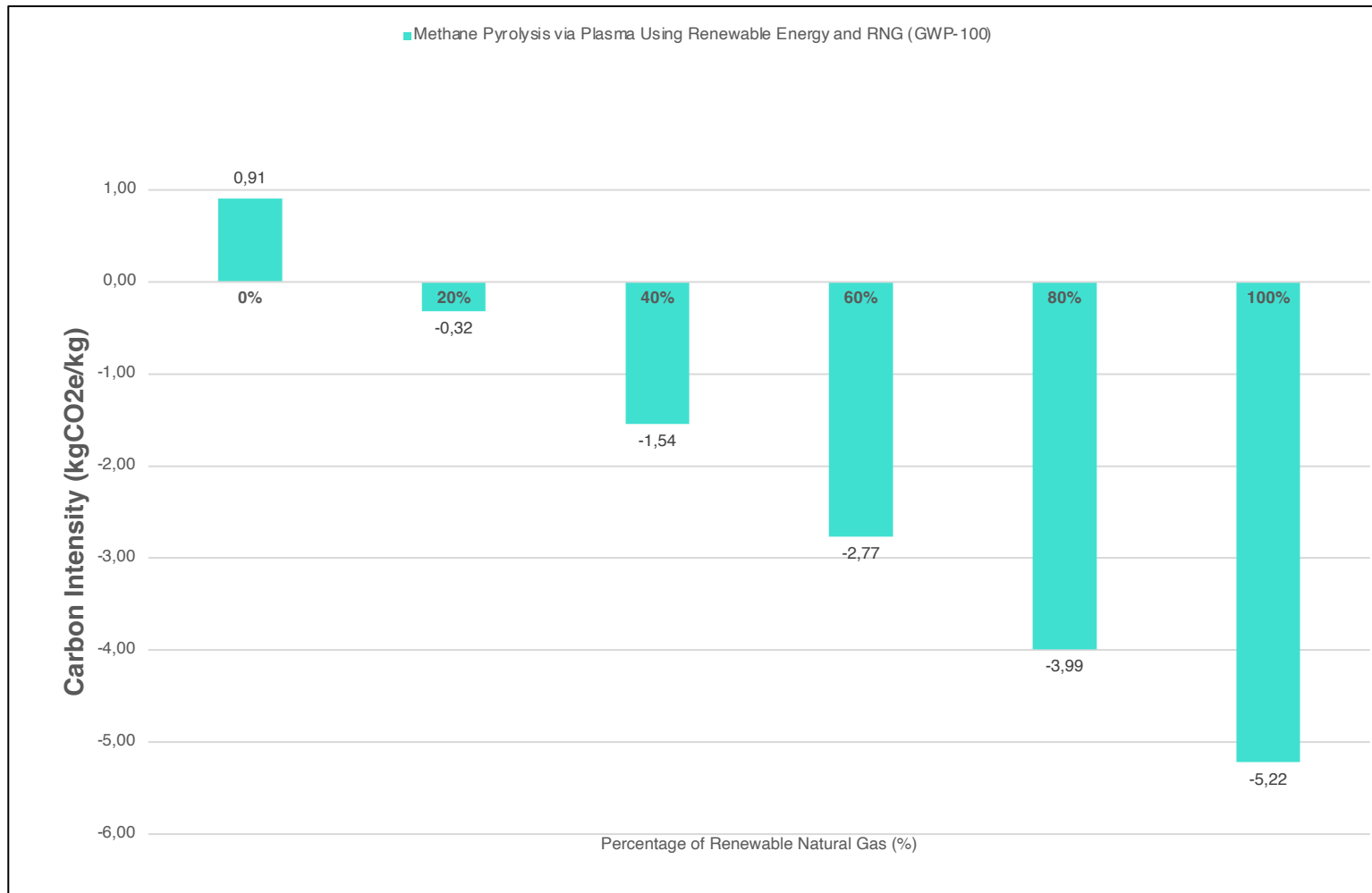
Carbon Intensity of Hydrogen, Carbon-Black, and Coke, for Methane Pyrolysis via Thermal Plasma and for Conventional Processes Using the Mass Allocation Method for Scopes 1, 2 and 3

LCA of Turquoise Hydrogen: Results (2)



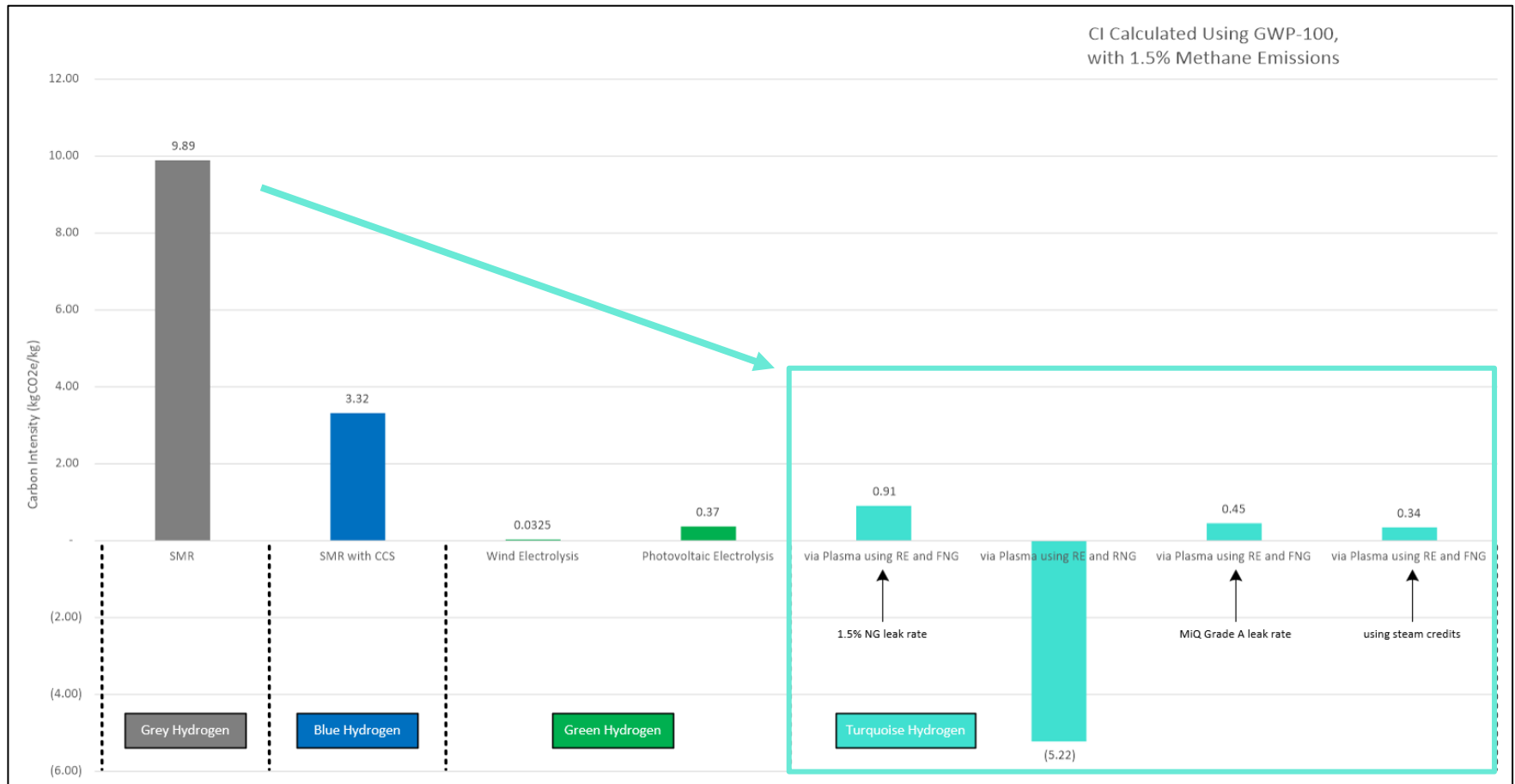
Carbon Intensity of Hydrogen, Carbon-Black, and Coke, for Methane Pyrolysis via Thermal Plasma and for Conventional Processes Using the Mass Allocation Method

ACV : mix avec Biogaz



Variation of Carbon Intensity of Methane Pyrolysis via Thermal Plasma Products with The Variation of Renewable Natural Gas Percentage (Mass Allocation)

Intensité carbone



J. Diab, L. Fulcheri, V. Hessel, V. Rohani, et M. Frenklach, « Why turquoise hydrogen will Be a game changer for the energy transition », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 47, n° 61, p. 25831-25848, juill. 2022

Carbon Black

What is carbon black ?

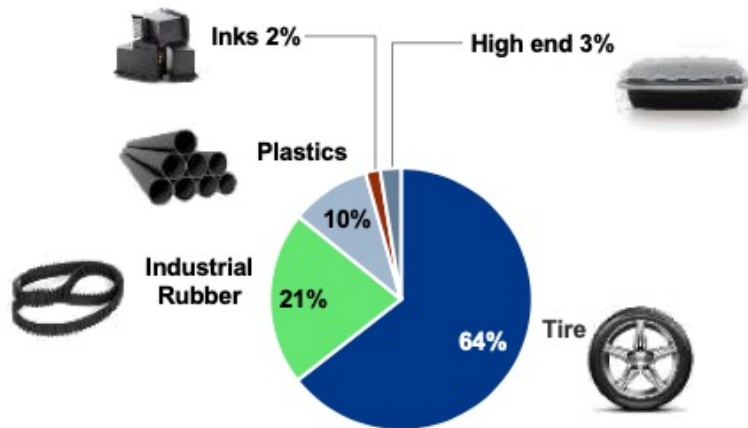
... not just a scientific name for soot

What is Carbon black ?

- Among the top 50 industrial chemicals worldwide
 - 100 year-old commodity product with ubiquitous and diverse end-uses
- Powder of 98.0-99.5% pure carbon
 - Consists of grape-like structure particles
- Unique properties ideal for rubber and plastics applications
 - Structure and surface properties help reinforce and color rubbers and plastics
 - 1/3 of tire made of carbon black



Market Breakdown by Application (by \$ value)



Tires



~\$8.1 bn/yr

Industrial Rubber



~\$2.7 bn/yr

Specialty



Inks/Toners

~\$0.2 bn/yr



Plastics

~\$1.2 bn/yr

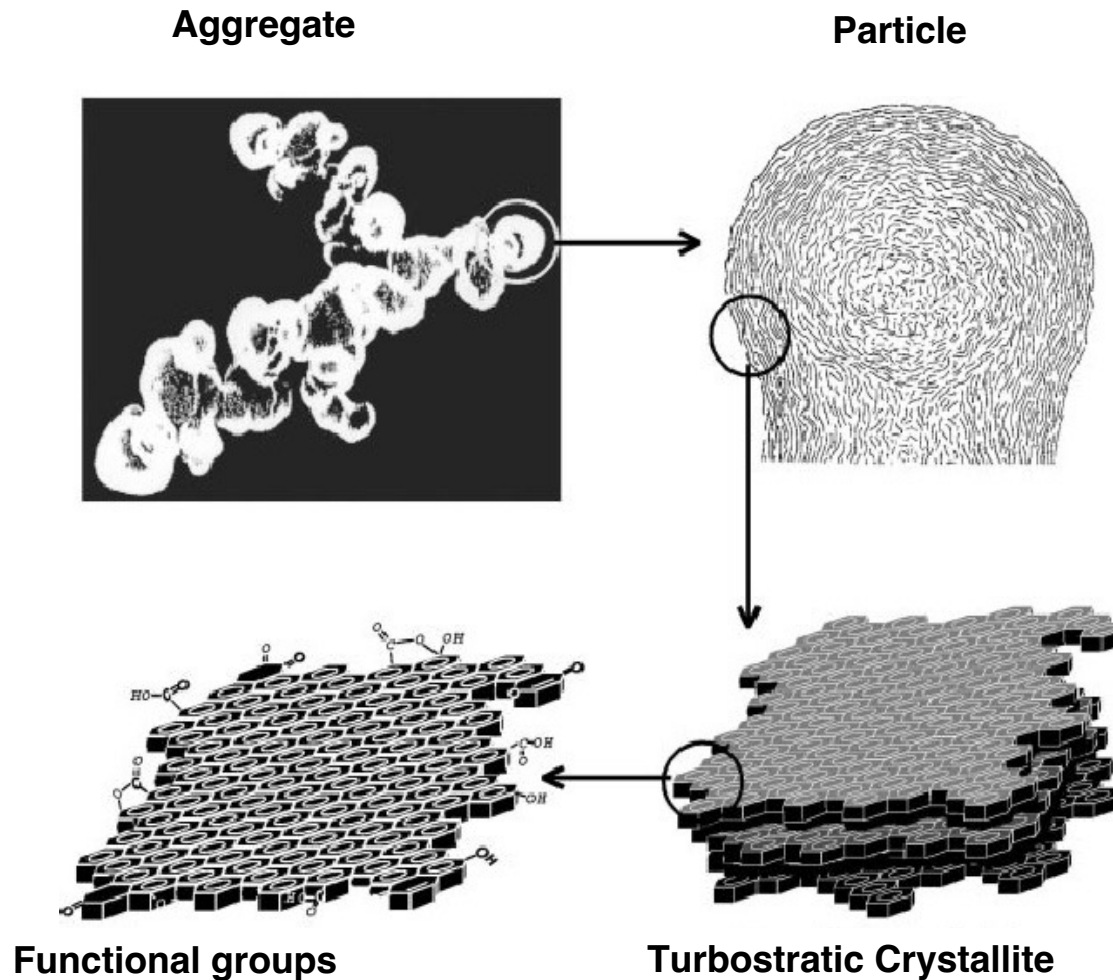


High End (Coatings, Paints, FDA)

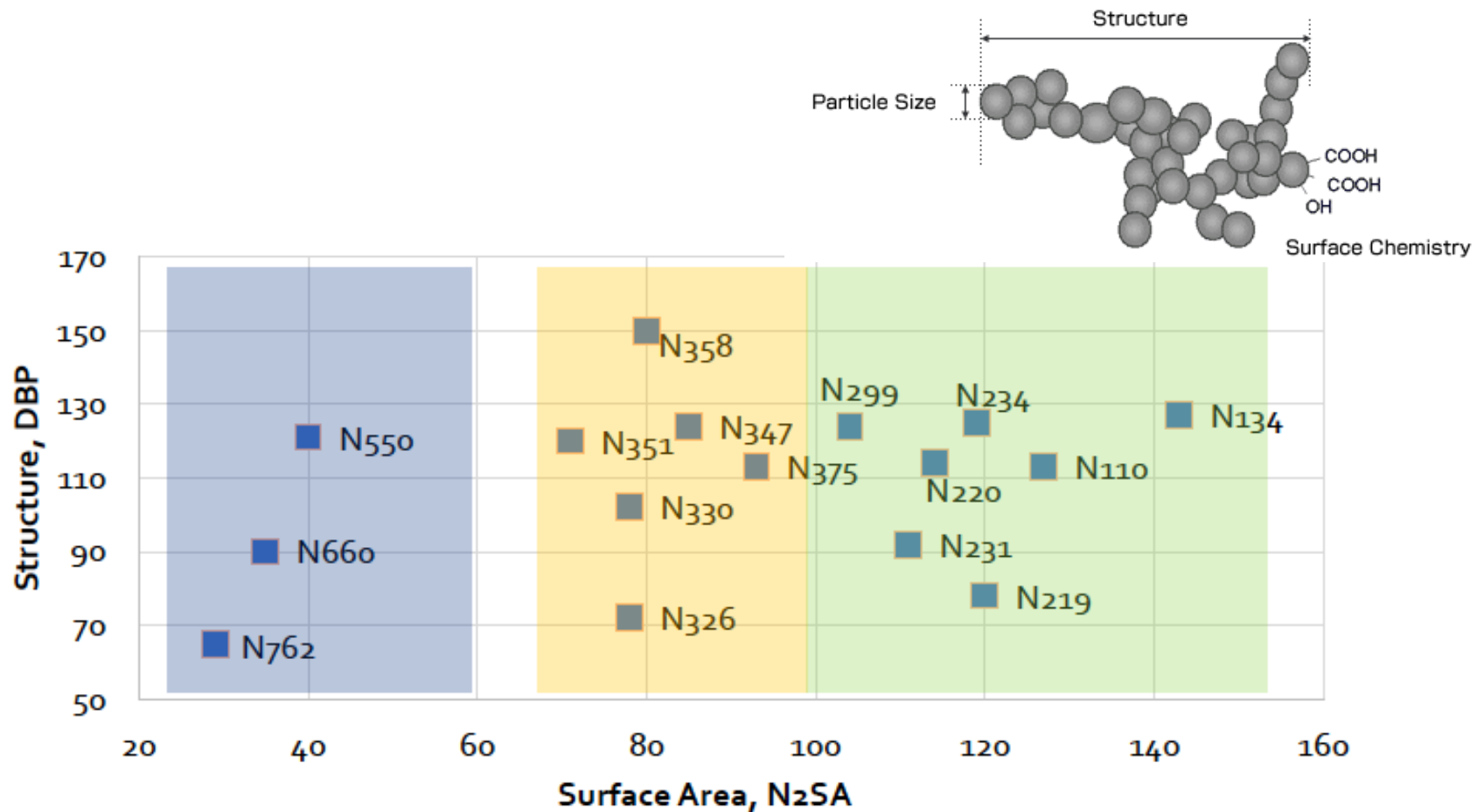
~\$0.3 bn/yr

~\$13bn global market with prevalent and diverse end-uses

...What is carbon black ?



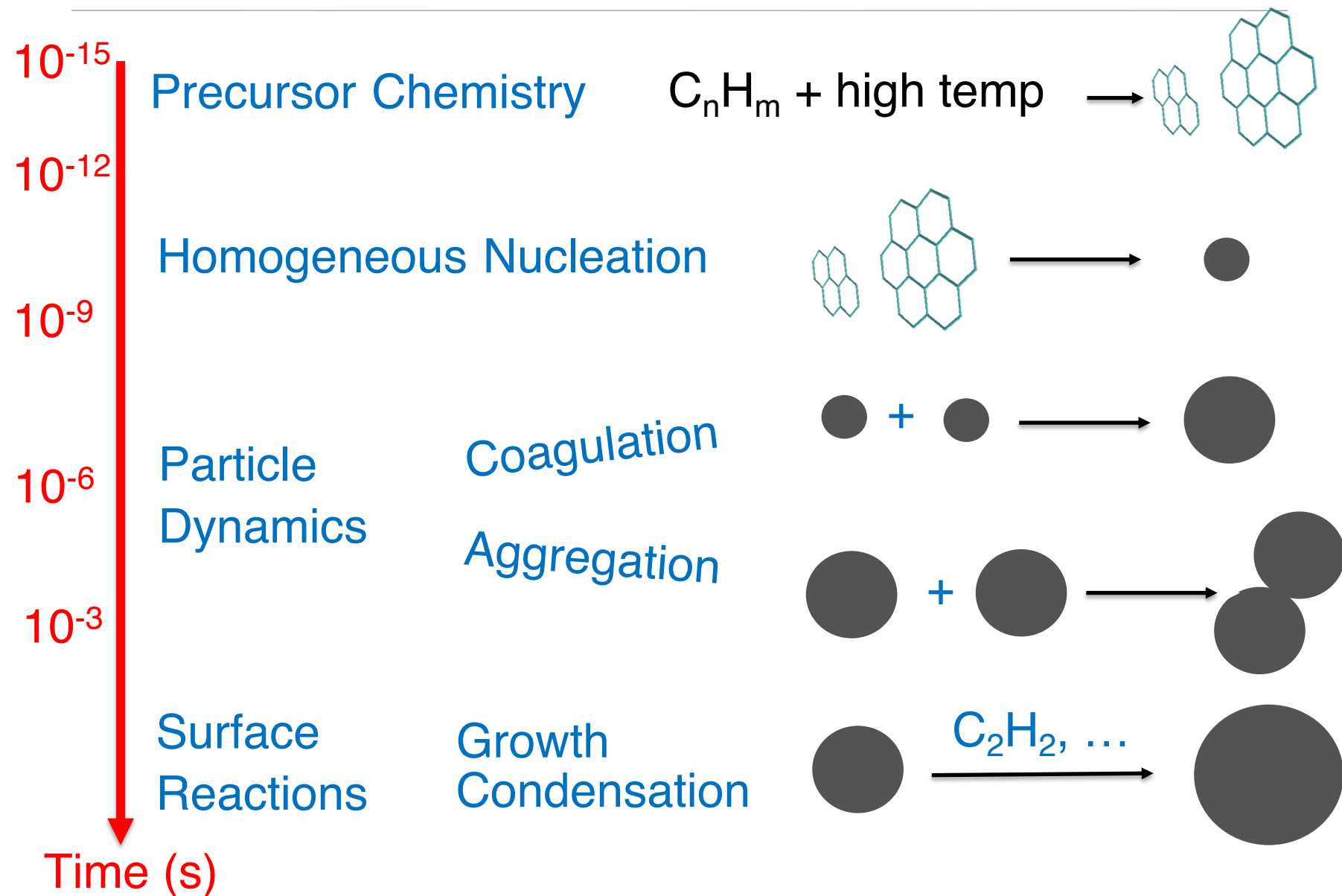
Carbon black grades - ASTM



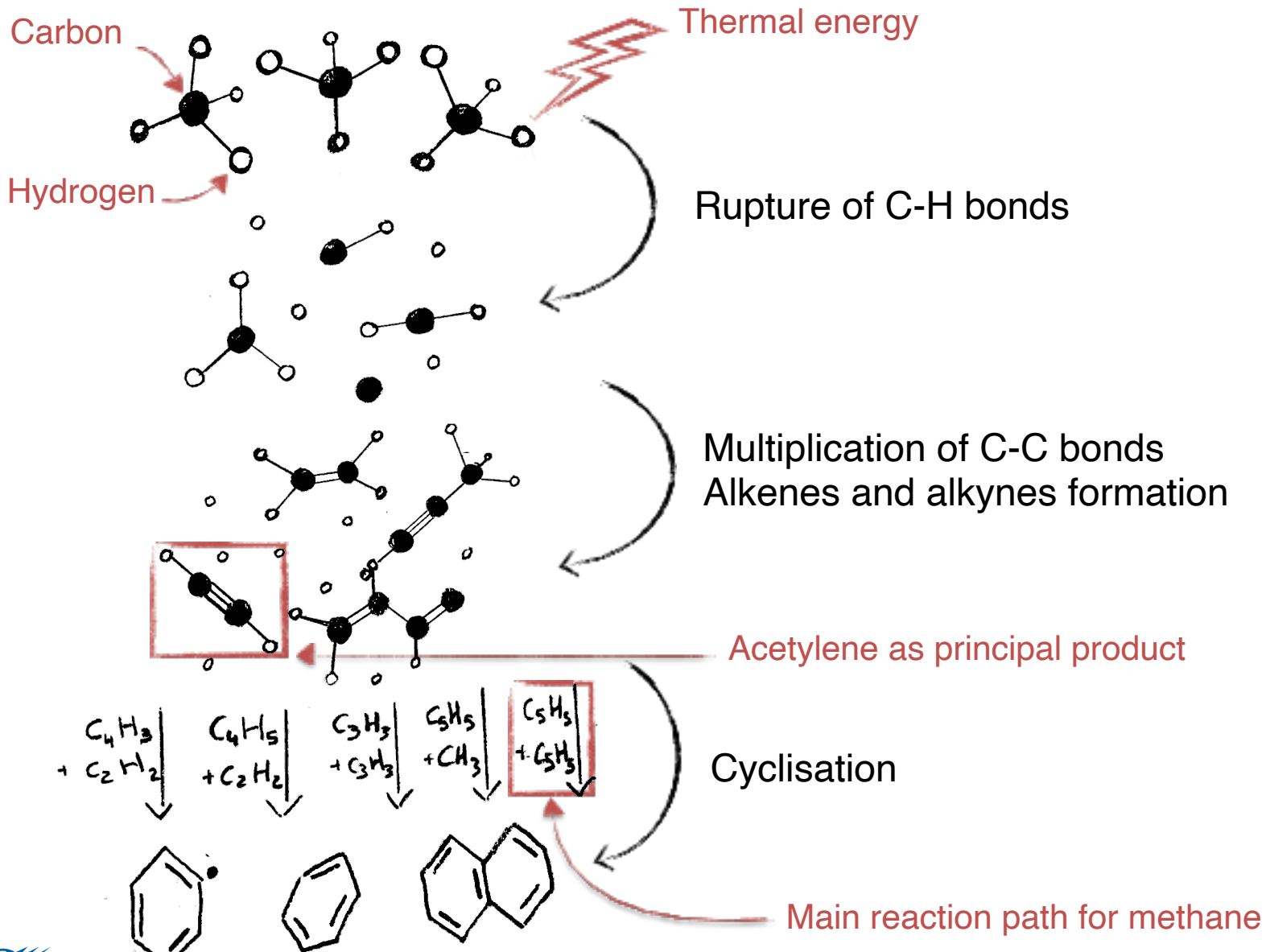
70% market
12 Billions USD

Carbon Particle Formation

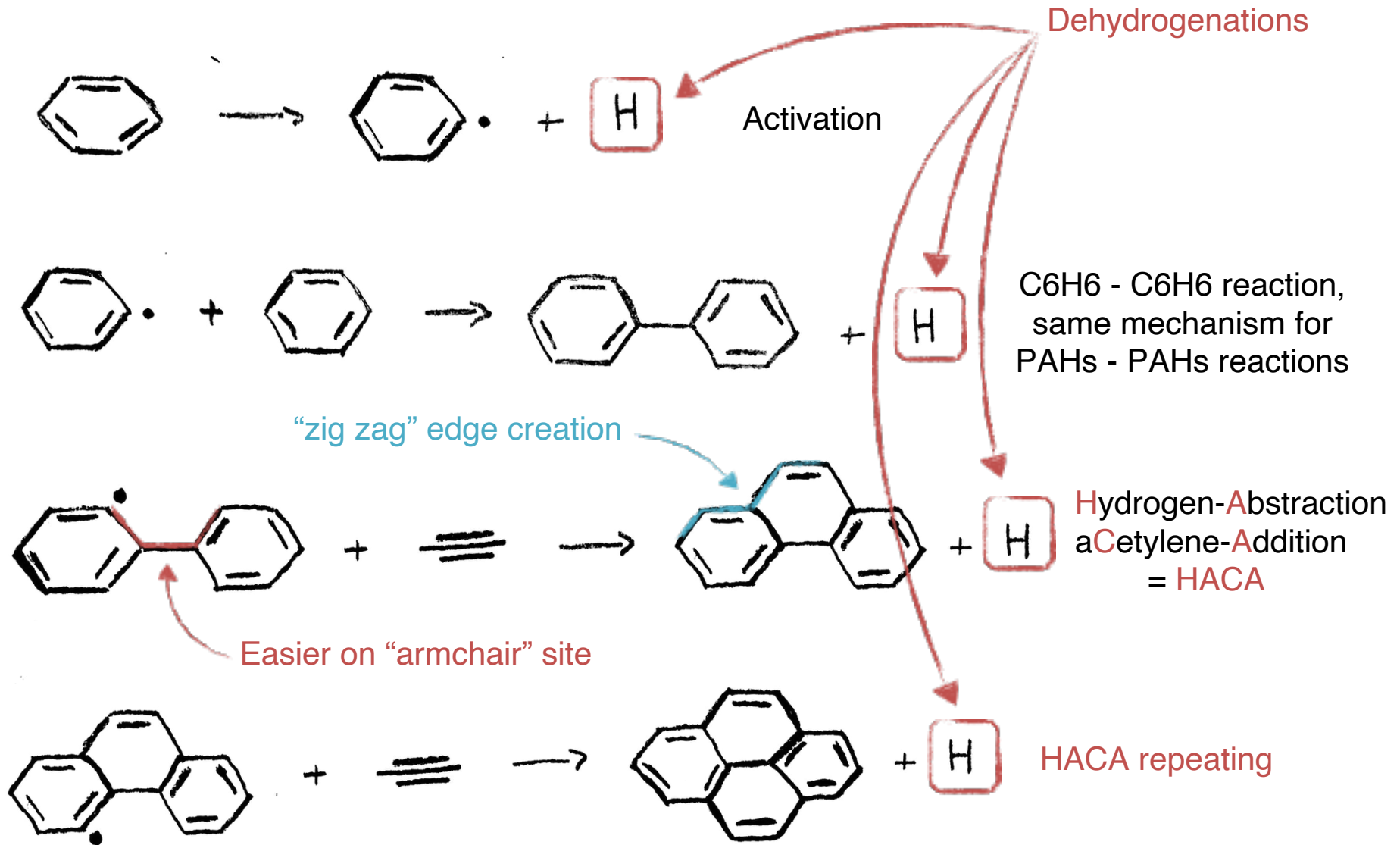
Particle formation: main steps



Precursors formation (Aliphatic fuel)



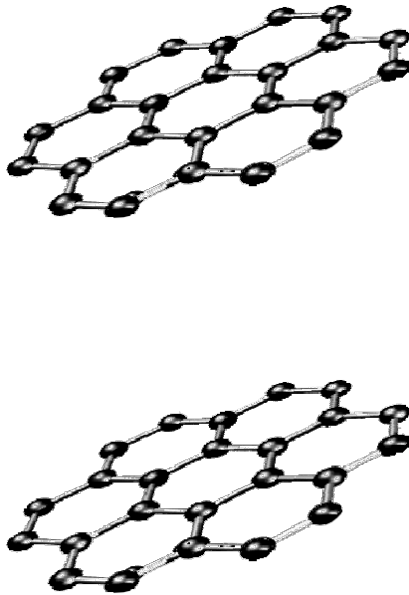
PAHs* growth: the HACA mechanism (Frenklach)



*PAHs : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Nucleation : solid phase inception

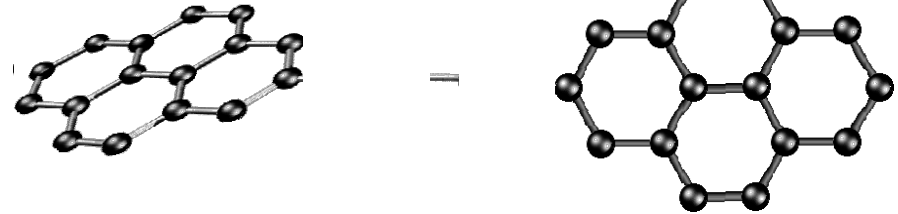
Physical Nucleation



Van der Waals forces

Low temperature
< 1600 K

Chemical Nucleation

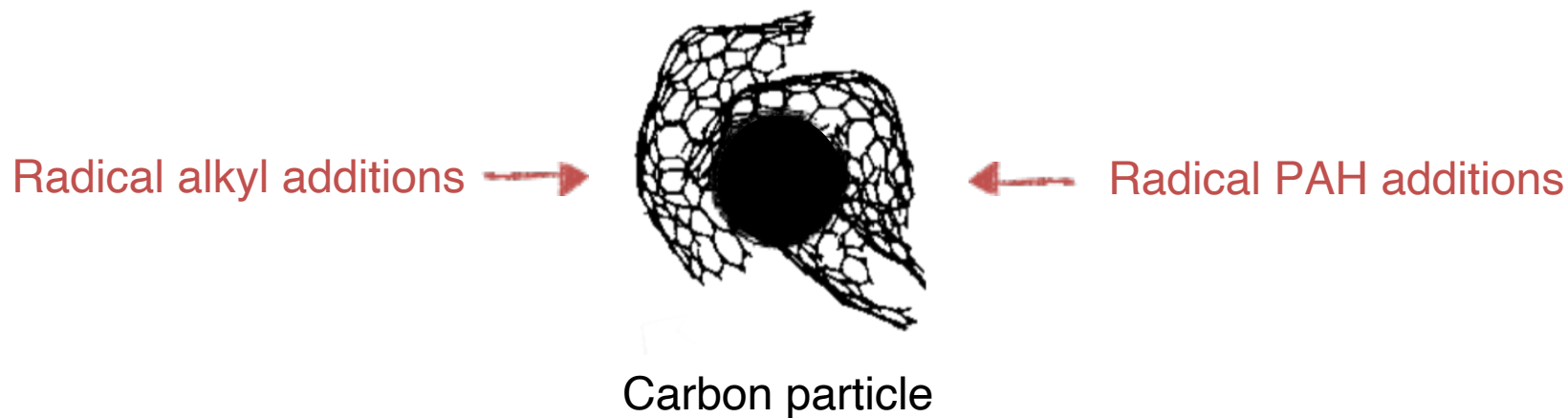


Chemical bonding

High temperature
> 2000 K

Surface growth

- Main path of solid carbon formation (90% for Carbon Black)
- Take place on the surface of carbon particles
- Occurs continuously until reactant depletion

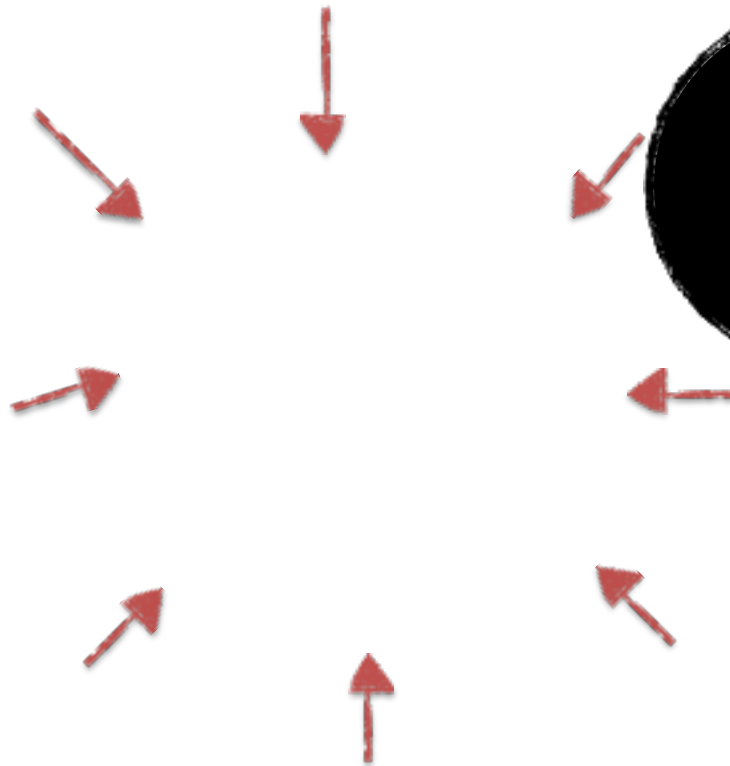


Coagulation-Coalescence

Emergent particle = liquid like



Coagulation



Coalescence

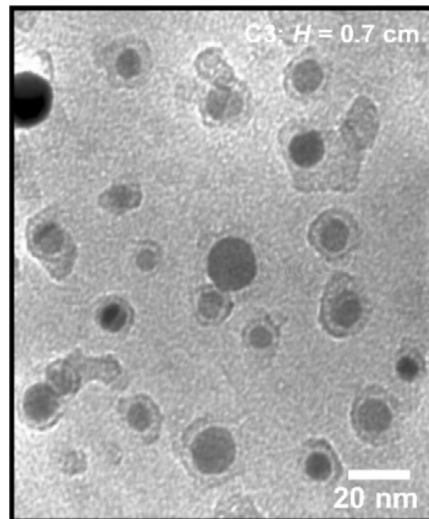
Pressure constraints

Maturation



PAHs length increases (process is easier at particle periphery)
Progressive change toward solid phase

- Densification
- Solidification

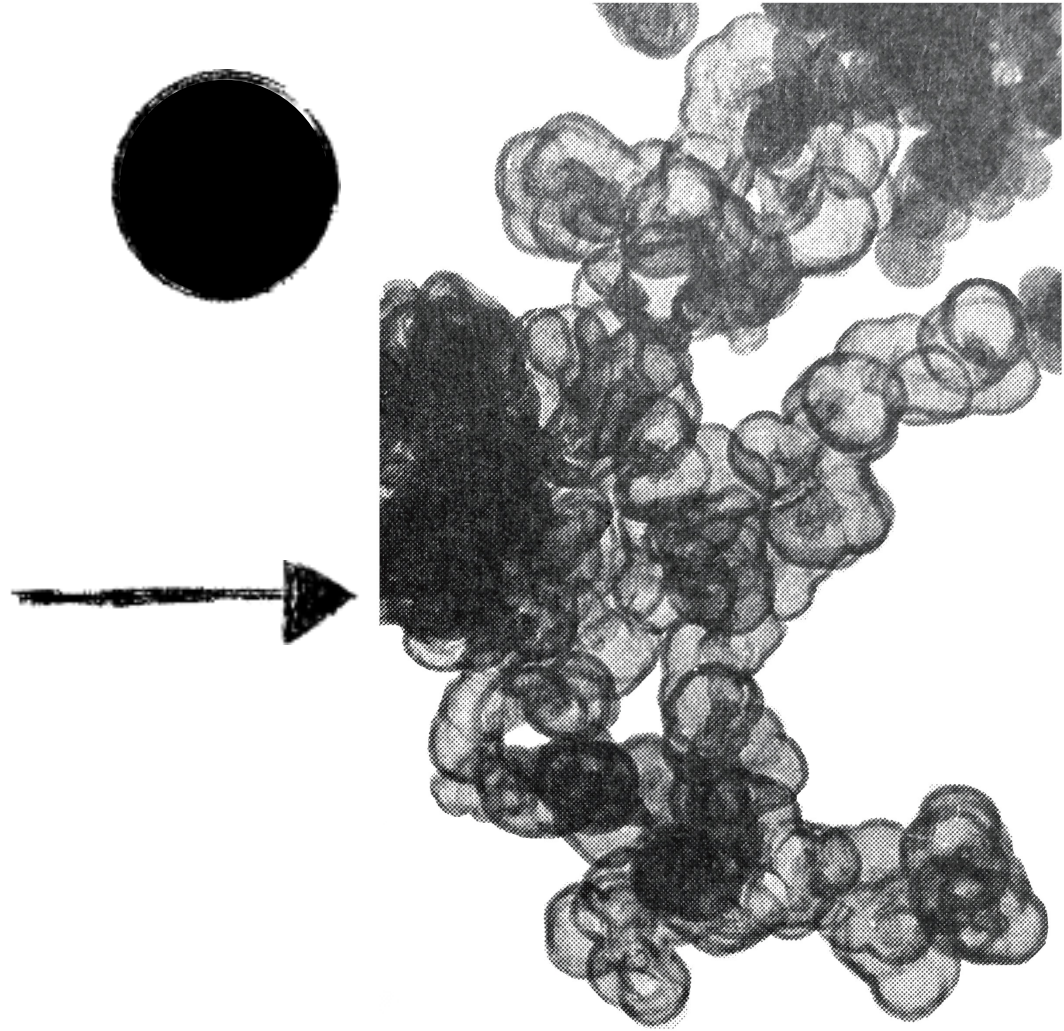


Coalescence
reduction

Mohammad Reza Kholghy et al, Carbon,, 2016.

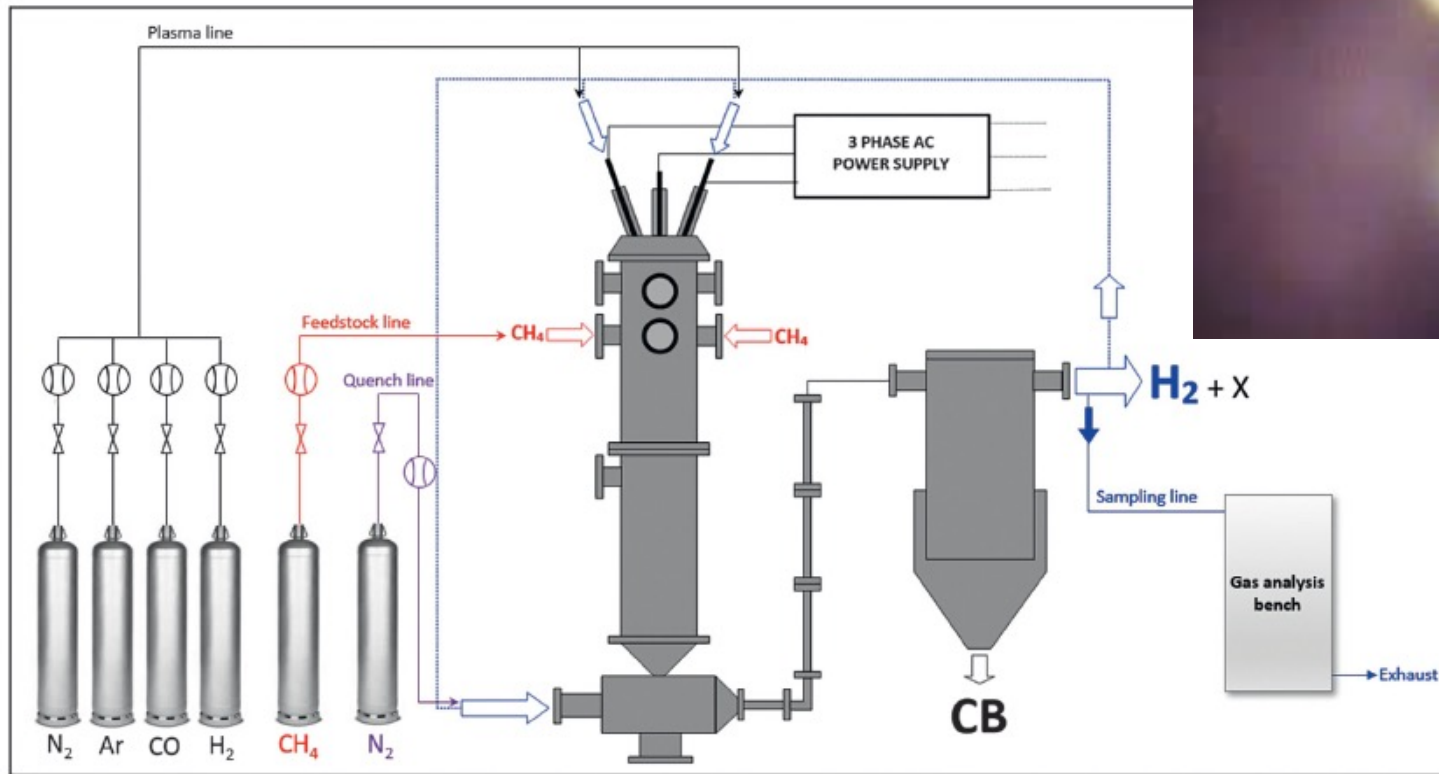
Aamir D. Abid, et al.,. Combustion and Flame, 154(4) :775{788, 2008.

Agregation



Banc expérimental MINES-MONOLITH

Réacteur de Recherche



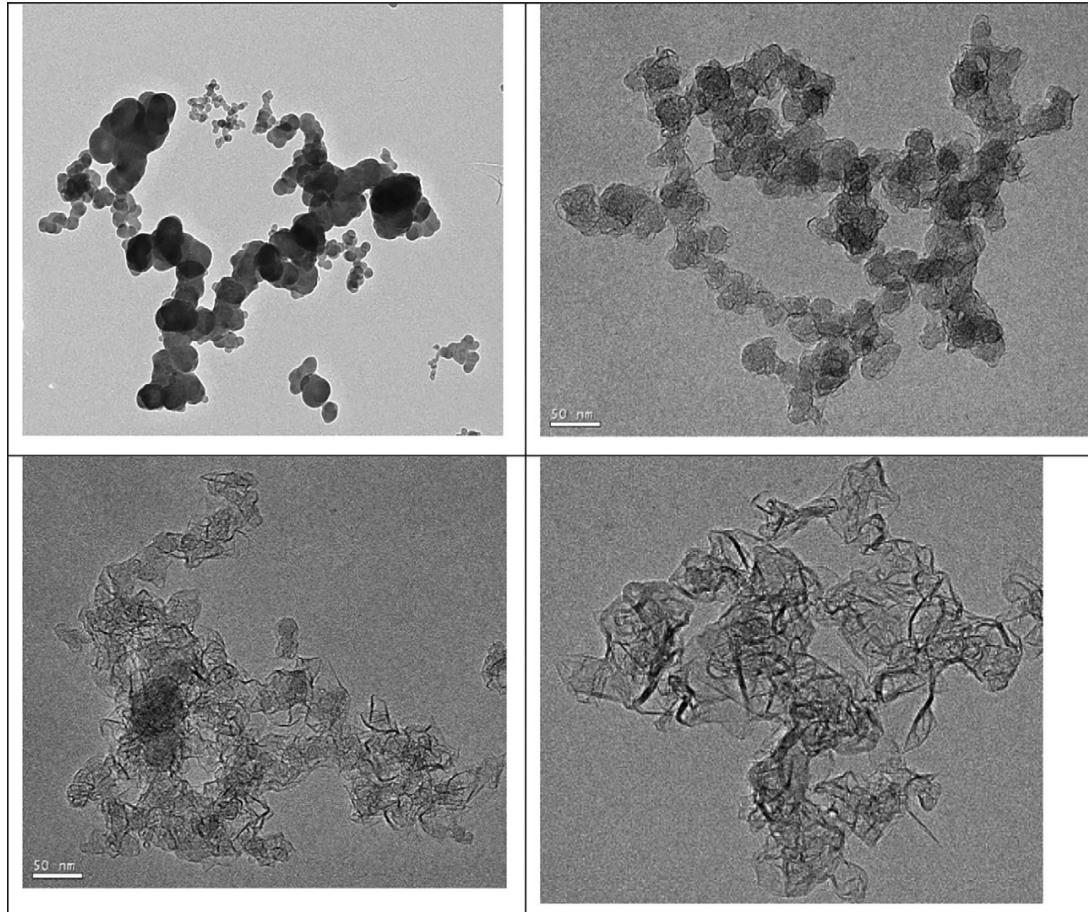
250 kW
3-Phase AC - 50 Hz

1-10 kg_C/h
Carbon yields: 95-98%

Analyse gaz
NDIR + QCL

50+ mesures températures
NDIR + QCL

Différentes morphologies de Carbon Black



Enoch Dames et al., Advances in Chemical Engineering, 2023

Modélisation

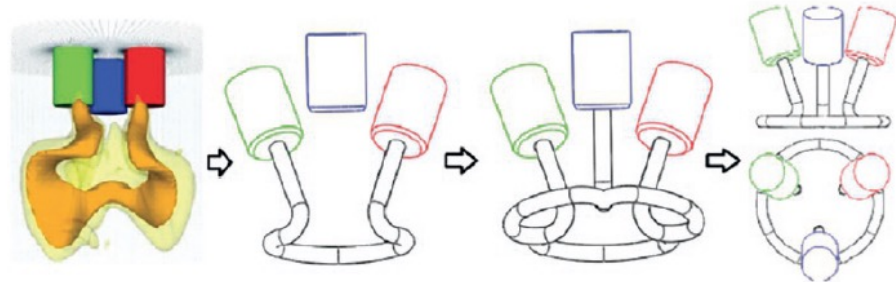
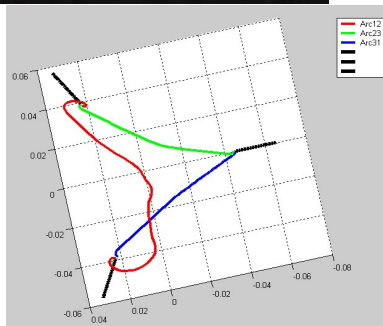
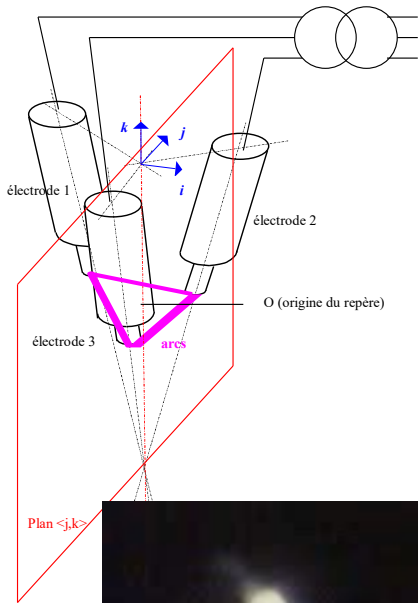
Modélisation

Domaine Scientifique	Sous-domaines	Enjeux
Arc	Caractéristique V/I	Conception et design source électrique
		Source d'Energie
	Dynamique	Source de mommentum
Particle formation	Cinétique	Contrôle des propriétés du CB
	Nucléation-croissance en phase Gaz	
	Dynamique des particules	
Divers transferts de chaleur et de masse - transport	Rayonnement des particules Rayonnement gaz	Optimisation énergétique
	Cinétique couplée CFD	Contrôle des propriétés CB (histoire thermique temps-température)
	Mélange ultra rapide	

Zone d'arc : Domaine source

Approche

- Estimation des forces électromagnétiques auto-induites sur les arcs (approche simplifiée)
- Intégration temporelle et spatiale
- Intégration d'un sous-modèle d'arc dans un modèle d'écoulement stationnaire 2D et 3D (Domaine Source)



J. Gonzalez-Aguilar et al. ISPC'16, 2003.

B. Ravary et al. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1999.

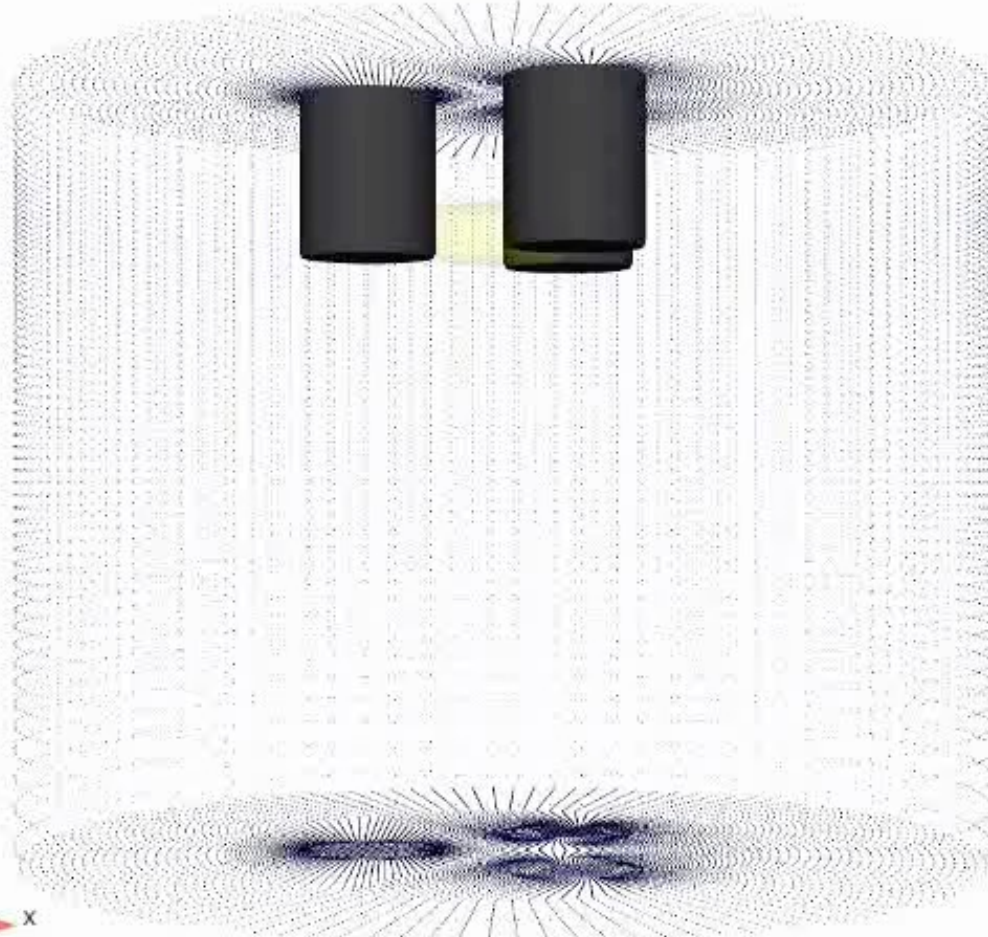
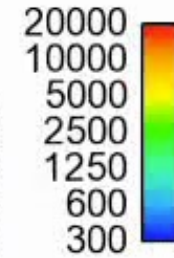
B. Ravary et al. Analysis of a 3-Phase AC Plasma Process, Journal of High Temperature Material Processes, 1998

B. Ravary, PhD, 1998

Zone d'arc zone : modélisation MDH



Temperature (K)



Time = 2.000e-005 s



C Rehmet et al., *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2013.

C Rehmet et al., *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2014.

C Rehmet et al., *Plasma Sources Science and Technology*, 2014.

Rayonnement des particules

Particules sphériques monodispersées :

$$m = n - i k = m(T)$$

Petites particules :

$$\pi d_p / \lambda \ll 1 \text{ approx. L Rayleigh}$$

Diffusion négligée, absorption seulement

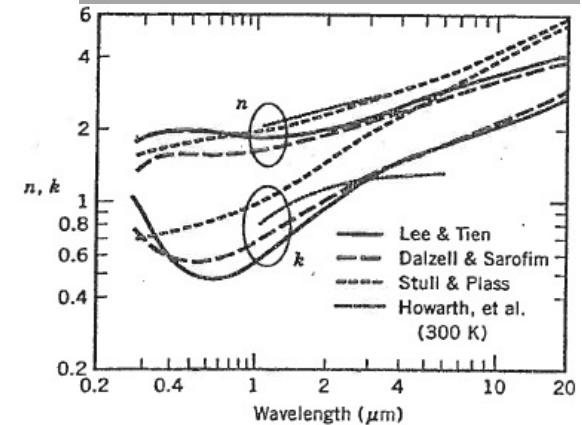
f_v = fraction volumique de particules (nombre sans dimension)

Coefficient d'absorption

$$a = \frac{3}{2} \frac{f_v \pi F(\bar{m})}{\lambda}$$

$$F(\bar{m}) = -4 \operatorname{Im} \left[\frac{\bar{m}^2 - 1}{\bar{m}^2 + 1} \right] = \frac{24 n_\lambda^2 k_\lambda^2}{(n_\lambda^2 - k_\lambda^2 + 2)^2 + 4 n_\lambda^2 k_\lambda^2}$$

M.Q. Brewster, Thermal radiative transfer and properties, Wiley 1992



G. Flamant, propriétés radiatives des suies, 2000

J. Gonzalez-Aguilar et al., Plasma Chemistry and Plasma processing, Vol 24, N° 4, 2004.

J. Gonzalez-Aguilar et al., E-EMRS, TPP7, Strasbourg 2002.

I. Deme, Ph. D. thesis, June 2002.

J. Gonzalez-Aguilar et al., HTMP, vol. 10, n°1, 2007

Conclusion

Conclusion

La Pyrolyse Plasma du Méthane nécessite **10 - 30 kWh** par kg H₂ , ce qui est beaucoup plus faible que l'électrolyse de l'eau qui nécessite environ **50 kWh** par kg H₂

Technologie **Mature**. La plus grande installation de plasma développée pour les produits chimiques depuis (Hüls, Birkeland) : **(15 MW / torche: 180 MW / total)**

H₂ : l'une des alternatives les plus crédibles pour la production d'H₂ décarboné à < 2 \$/kg H₂

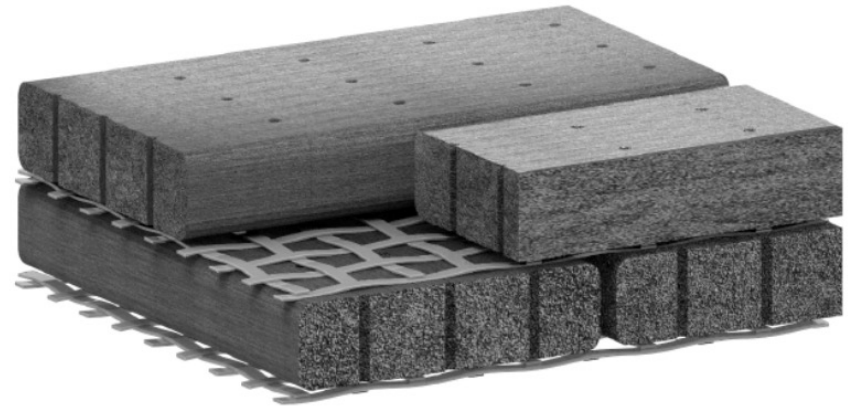
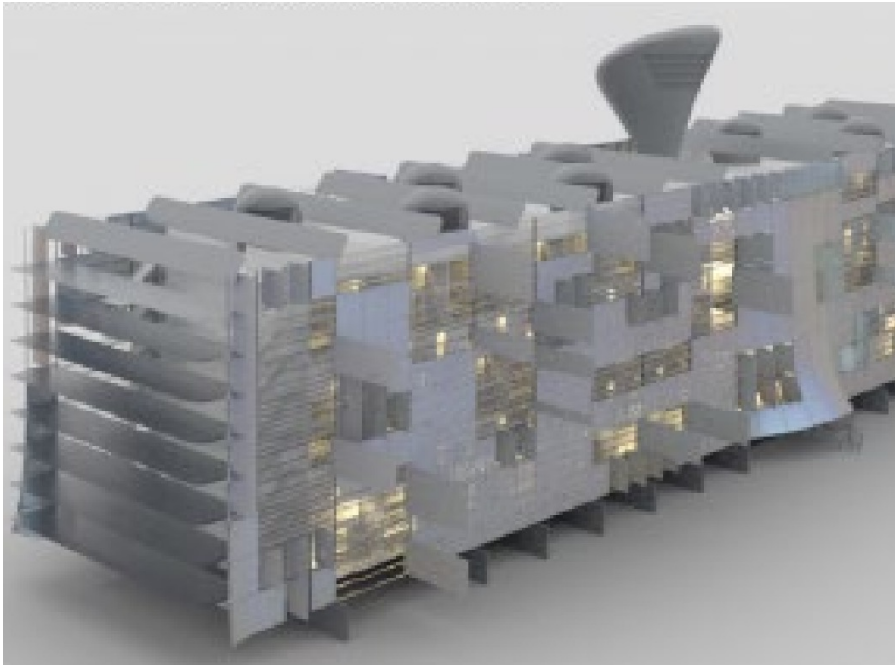
CB : Remplacement d'un procédé très polluant vieux de plus de 100 ans, nouveaux grades de CB.

Dans le sillage de Monolith

- Dans le sillage de Monolith : émergence de très nombreuses startups... plus ou moins sérieuses
 - Ekona (CA)
 - Aurora Hydrogen (CA)
 - Graforce (GE)
 - Hiirac (UK)
 - Maat Energy (US)
 - Materia Nova (BE)
 - Nanoplazz (US-TX)
 - Nu-IONIC (CA)
 - Sakowin (FR)
 - Pyogenesis (CA)
 - Spark (FR)
 - Modern Electron (US)
 - SEID AS (NO)
 - LYTEN
 - LEVIDIAN-Cambridge Nanosystems (UK)
 - ...

- Court terme - **GEN 1** : Focus sur le carbone à forte VA (noir de carbone = prix premium), nouvelles nanostructures à forte VA, H_2 = sous-produit
- Moyen terme - **GEN2** : focus sur H_2 , Carbone = sous-produit (optimisation énergétique, Biogaz)
- Key (GEN2): **Trouver/développer de nouvelles applications du carbone solide à très grande échelle**

MIT Carbon House – Carbon based composite building



Marc von Keitz Program Director @ ARPA-E, Methane Pyrolysis for Hydrogen - Opportunities and Challenges, Hydrogen Shot Summit Thermal Conversion with Carbon Capture & Storage, August 31, 2021

La communauté **plasma** possède une expérience approfondie des méthodes expérimentales et des cinétiques plasma, tandis que la communauté du domaine de la **combustion** possède l'expérience la plus complète et détaillée des cinétiques complexes lors de la décomposition des hydrocarbures et à la formation des produits solides.

À cette fin, l'interaction des chercheurs des deux domaines sera décisive

Merci !

Mines Paris



Pr. Laurent Fulcheri



Pr. Vanda Rohani



Meysam Godini



Marcelo Cardenas



Saif Zerrouk

Monolith Team



Dr. Enoch Dames



Elliott Wyse



Robert Lawson



Sarah Alamolhoda

Scientific Advisory Board

Greg Gaudet
Matthew Neville
Laurent Fulcheri

Michael Frenklach
Pete Johnson
Chris Mesrobian

Monolith Technical Center (MTC)

