





## **Couplage plasma-catalyse pour la production de gaz synthèse**

**Catherine BATIOT-DUPEYRAT** 



**Production de gaz de synthèse :** 

 $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO$ 

ΔH<sup>°</sup><sub>r 298K</sub> = +27 kJ.mol<sup>-1</sup>

réaction effectuée à haute temperature (800-1000°C) en présence d'un catalyseur (métal noble: **Rh, Ru, Pd, Ir, Pt**; métal non noble: **Fe, Co, Ni, Cu** ) → dépôt de carbone

Intérêt d'une approche non-conventionnelle





Plasma pour la conversion de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>

#### Chimie dans un mélange CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> sous plasma: "cocktail d'espèces réactives"

#### Aperçu des espèces\*

molecules	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> OH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, CH <sub>3</sub> CHO, CH <sub>2</sub> CO, CH <sub>3</sub> OOH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOH
ions	CH <sub>5</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CH <sup>+</sup> , C <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> <sup>+</sup> , H <sub>3</sub> <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , H <sup>+</sup> , O <sub>4</sub> <sup>+</sup> , O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , O <sup>+</sup> , O <sub>4</sub> <sup>-</sup> , O <sub>3</sub> <sup>-</sup> , O <sub>2</sub> <sup>-</sup> , O <sup>-</sup> , CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CO <sup>+</sup> , H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> , OH <sup>+</sup> , H <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup>
radicals	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , CH, C, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> , H, O, OH, HO <sub>2</sub> , CHO, CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>3</sub> O, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O, C <sub>2</sub> HO, CH <sub>3</sub> CO, CH <sub>2</sub> CHO, CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>





Plasma pour la conversion de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>

Chimie dans un mélange CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> sous plasma: "cocktail d'espèces réactives"



Couplage du plasma et de la catalyse pour augmenter la sélectivité

Combiner la réactivité du plasma avec la sélectivité du catalyseur

Complexité du système plasma-catalyse



### Plasma non-thermique



# Catalyse hétérogène

#### **Intéraction Gaz-solide**

#### Étapes en catalyse hétérogène

#### 

7 diffusion externe
6 diffusion interne
adsorption des réactifs
réaction
désorption des produits



### Plasma non-thermique



# Catalyse hétérogène **Intéraction Gaz-solide** Étapes en catalyse hétérogène *\** pore **1**, **7** diffusion externe produit 2, 6 diffusion interne **3** adsorption des réactifs 4 réaction réactif **5** désorption des produits

# En catalyse thermique classique: recherche d'une surface catalytique maximale

→ Porosité des catalyseurs et forme des pores sont des paramètres critiques



#### Mécanismes réactionnels pour la conversion de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> à la surface du catalyseur (T>700°C)\*



- a) chimie-sorption et dissociation de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>
- **b)** Désorption rapide de H<sub>2</sub> et CO

**c)** Formation d'espèces hydroxyle à la surface par saut d'oxygène et hydrogène (spillover)

d) oxydation des espèces CHx pour générer CO et H<sub>2</sub>



#### **Couplage plasma-catalyse pour la production de gaz synthèse**

IOP Publishing	Journal of Physics D: Applied Physics
J. Phys. D: Appl. Phys. 49 (2016) 243001 (24pp)	doi:10.1088/0022-3727/49/24/243001

**Topical Review** 

# Plasma–catalysis: the known knowns, the known unknowns and the unknown unknowns

#### J Christopher Whitehead

School of Chemistry, The University of Manchester, Oxford Road, Manchester M13 9PL, UK

E-mail: j.c.whitehead@manchester.ac.uk



#### Couplage plasma-catalyse pour la production de gaz synthèse

Journal of Energy Chemistry 85 (2023) 501-533



Review

Is a catalyst always beneficial in plasma catalysis? Insights from the many physical and chemical interactions

Björn Loenders\*, Roel Michiels, Annemie Bogaerts

Research group PLASMANT, Department of Chemistry, University of Antwerp, Universiteitsplein 1, B-2610 Wilrijk-Antwerp, Belgium



#### **Couplage plasma-catalyse pour la production de gaz synthèse: quelques résultats\***

	Entry	Entry CH <sub>4</sub> conv. (%)	CO <sub>2</sub> conv. (%)	EE (mmol/kJ)	The yields of products (%)				
					H <sub>2</sub>	CO	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	Liquid	Coke
Catalyst only	1	0	0	N/A	0	0	0	0	0
Plasma only	2	25.4	14.7	0.23	40.8	22.9	19.4	0.0	57.7
CZSM5	3	24.2	15.3	0.24	38.9	18.4	12.3	34.4	34.9
y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	19.4	10.7	0.17	50.3	21.1	21.2	25.8	31.9
SIO <sub>2</sub>	5	17.0	10.9	0.14	49.4	26.5	24.5	0.0	49.0
Ag/CZSM5	6	18.7	13.6	0.19	44.4	19.5	13.6	33.1	33.7
Pt/CZSM5	7	21.5	12.6	0.21	32.7	18.2	11.8	60.7	9.3
Pd/CZSM5	8	20.4	14.9	0.19	41.3	27.7	16.0	39.9	16.3
Re/CZSM5	9	23.1	16.0	0.21	43.5	22.7	15.2	31.8	30.3
Ir/CZSM5	10	21.2	12.8	0.19	43.6	23.2	14.6	25.0	37.2
UZSM5	11	23.9	13.7	0.21	38.4	19.1	14.5	51.2	15.2
Pt/UZSM5	12	22.1	16.2	0.23	37.8	20.2	15.7	59.0	5.1

Conditions expérimentales: DBD, signal AC, 17kHz, 9.25 kV, Ar comme diluant





**Non**: analyse de l'ensemble des produits en phase gazeuse? présence de dépôt sur l'électrode, parois du réacteur?



#### **Couplage plasma-catalyse pour la production de gaz synthèse: quelques résultats\***

	Entry	Entry CH <sub>4</sub> conv. (%)	CO <sub>2</sub> conv. (%)	EE (mmol/kJ)	The yields of products (%)				
					H <sub>2</sub>	со	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	Liquid	Coke
Catalyst only	1	0	0	N/A	0	0	0	0	0
Fiasma only	2	25.4	14.7	0.23	40.8	22.9	19.4	0.0	51.1
CZSM5	3	24.2	15.3	0.24	38.9	18.4	12.3	34.4	34.9
ALC3	4	10.4	10.7	0.17	50.3	21.1	21.2	25.8	21.0
SIO	5	17.0	10.0	0.14	49.4	26.5	24.5	0.0	19.0
Ag/CZSM5	6	18.7	13.6	0.19	44.4	19.5	13.6	33.1	33.7
Pt/CZSM5	7	21.5	12.6	0.21	32.7	18.2	11.8	60.7	9.3
Pd/CZSM5	8	20.4	14.9	0.19	41.3	27.7	16.0	39.9	16.3
Re/CZSM5	9	23.1	16.0	0.21	43.5	22.7	15.2	31.8	30.3
Ir/CZSM5	10	21.2	12.8	0.19	43.6	23.2	14.6	25.0	37.2
UZSM5	11	2009	15./	0.21	38.4	19.1	14.5	51.2	15.2
Pt/UZSM5	12	22.1	16.2	0.23	37.8	20.2	15.7	59.0	5.1

Conditions expérimentales: DBD, signal AC, 17kHz, 9.25 kV , Ar comme diluant

#### Support seul plus actif que Me/support

\*Wang A, Harrhy J, Meng S, He P, Liu L, Song H En. Conv. Management 191, 2019, 93-101



Couplage plasma-catalyse pour la production de gaz synthèse: quelques résultats\*



Conditions expérimentales: réacteur DBD, signal AC, 3kHz, P=45W, pas de diluant

\*Andersen JA, Christensen JM, Ostberg M, Bogaerts A Jensen AD, Chem Eng J, 397, 2020, 125519





Conditions expérimentales: réacteur DBD, signal AC, 3kHz, P=45W, pas de diluant

Cu favorise la production de méthanol

\*Andersen JA, Christensen JM, Ostberg M, Bogaerts A Jensen AD, Chem Eng J, 397, 2020, 125519



#### Couplage plasma-catalyse pour la production de gaz synthèse: quelques résultats\*



#### Faible effet du catalyseur sur la conversion de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>



**Rôle des sites acides pour l'activation du CO<sub>2</sub>** 

Conditions expérimentales: réacteur DBD, signal AC, 10kHz, P=30W, pas de diluant

\*Zeng YX, Wang L, Wu CF, Wang JQ, Shen BX, Tu X, Appl. Catal. B: Env, 224, 2018, 469-478



#### Couplage plasma-catalyse pour la production de gaz synthèse: quelques résultats\*



Conditions expérimentales: réacteur DBD, signal AC, 10kHz, P=30W , pas de diluant

\*Zeng YX, Wang L, Wu CF, Wang JQ, Shen BX, Tu X, Appl. Catal. B: Env, 224, 2018, 469-478



#### Couplage plasma-catalyse pour la production de gaz synthèse: complexité\*



\*Loenders B, Michiels R, Bogaerts A, J. EN. Chem. 85, 2023, 501-533



Couplage plasma-catalyse pour la production de gaz synthèse: complexité\*





Couplage plasma-catalyse pour la production de gaz synthèse: effet de la taille des grains\*



Conditions expérimentales: DBD, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>= 2/1 He (75%), debit total : 40mL.min<sup>-1</sup>, P= 8W, T amb., CaO calcine à 800°C

\* Yap D, Fourré E, Tatibouët JM, Batiot-Dupeyrat C, Catal. Today, 299, 2018, 263-271



#### Couplage plasma-catalyse pour la production de gaz synthèse: effet de la taille des grains\*



Conditions expérimentales: DBD, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>= 2/1 He (75%), débit total : 40mL.min<sup>-1</sup>, P= 8W, T amb., CaO calciné à 800°C

Formation d'éthane en phase gaz par couplage de CH<sub>3</sub>.



Couplage plasma-catalyse pour la production de gaz synthèse: effet de la taille des grains\*



Conditions expérimentales: DBD, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>= 2/1 He (75%), débit total : 40mL.min<sup>-1</sup>, P= 8W, T amb., CaO calciné à 800°C

Faible quantité de composés oxygénés





#### Série d'oxydes commerciaux de différente permittivité : de 4.1 à 2903

Conditions opératoires: DBD, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>= 2/1 He (75%), debit total : 40mL.min<sup>-1</sup>, P= 8W, T amb. Taille de grains: 350-650μm \* Bouchoul N, Fourré E, Duarte A, Tanchoux N, Louste C, Batiot-Dupeyrat C, Catal. Today, 369, 2021, 62-68





#### Série d'oxydes commerciaux de différente permittivité : de 4.1 à 2903



Série d'oxydes commerciaux de différente permittivité : de 4.1 à 2903



Conditions opératoires: DBD, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>= 2/1 He (75%), debit total : 40mL.min<sup>-1</sup>, P= 8W, T amb. Taille de grains: 350-650µm

La sélectivité en CO dépend légèrement des valeurs des constantes diélectriques





Caméra ICCD rapide, emission de lumière visible sans décharge (à gauche) avec décharge (au centre) densité électronique calculée par simulation (droite)

\*W. Wang, H.-H. Kim, K. Van Laer, A. Bogaerts, Chem. Eng. J. 334 (2018) 2467–2479





Pt: matériau conducteur conduisant à un champ électrique plus faible d'où une diminution de la conversion du méthane

Importance d'utiliser un catalyseur non-conducteur

\*J. Sungkwon, T. Kim, L. Dae Hoon, K. Woo Seok, S. Young-Hoon, Plasma Chem. Plasma Process 34 (2014) 175-186



Série de  $Al_2O_3$ : commerciale  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , alumine meso-macroporeuse préparée au laboratoire (CTMABr: cetyltrimethylammonium bromide)\*

Alumine (T calcination)	S BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume poreux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Taille des pores (Å)
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	0.2	142
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (400)	313	0.6	61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (600)	301	0.7	72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (800)	261	0.3	42

\* Z.Y. Yuan, Chem. Mater. 16,2004, 5096-5106



#### Série de $Al_2O_3$ : commerciale $\gamma$ - $Al_2O_3$ , alumine meso-macroporeuse



Conditions opératoires: DBD, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>= 2/1 He (75%), debit total : 40mL.min<sup>-1</sup>, P= 8W, T amb., taille des grains: 350-650µm

Conversion maximale pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commerciale, de plus faible surface spécifique



#### Série de $Al_2O_3$ : commerciale $\gamma$ - $Al_2O_3$ , alumine meso-macroporeuse



 $\frac{1}{1000} = \frac{1}{1000} = \frac{1$ 

Conversion maximale pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commerciale, de plus faible surface spécifique

Contrairement à la catalyse classique





Neyts, Bogaerts, J. Phys. D: Appl. Phys. 47 (2014) 224010 Bogaerts, J. Phys. D: Appl. Phys. 53 (2020) 443001



#### Série de $Al_2O_3$ : commerciale $\gamma$ - $Al_2O_3$ , alumine meso-macroporeuse



Acidité mesurée par Désorption en Température Programmée d'ammoniac (NH<sub>3</sub>-TPD)

Conversion maximale pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commerciale, possédant le plus grand nombre de sites acide



#### Série de $Al_2O_3$ : commerciale $\gamma$ - $Al_2O_3$ , alumine meso-macroporeuse



Basicité mesurée par adsorption de CO<sub>2</sub>

Conversion maximale pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commerciale, possédant le plus grand nombre de sites basiques



#### Série de $Al_2O_3$ : commerciale $\gamma$ - $Al_2O_3$ , alumine meso-macroporeuse

	Rdt H <sub>2</sub> (%)	Selectivité (%)				* oxy. = oxygénés
Oxyde		со	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Оху.*	BC (%)	
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.0	70	8.8	2.3	83	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 400	7.8	71	6.7	0.0	78	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 600	8.4	69	8.8	0.0	77	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 800	7.8	65	6.4	0.0	72	

Conditions opératoires: DBD, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>= 2/1 He (75%), debit total : 40mL.min<sup>-1</sup>, P= 8W, T amb., taille des grains: 350-650µm

Rendement en  $H_2$  et bilan carbone maximum avec l'alumine commerciale



Couplage plasma-catalyse pour la production de syngas: chemin réactionnel proposé





# 1) Paramètre physique

Surface spécifique et taille des pores: S élevée pas nécessaire, taille des pores optimale sous plasma inconnue (macropores)?

**Constante diélectrique des matériaux doit être faible** 

# 2) Paramètres chimiques

**Basicité** : effet positif pour la conversion de  $CH_4$  et  $CO_2^*$ 

Acidité: effet positif pour la conversion de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>

\* I. Michielsen, Y. Uytdenhouwen, A. Bogaerts, V. Meynen, Catalysts. 9, 2019, 51



# 1) Paramètre physique

Surface spécifique et taille des pores: S élevée pas nécessaire, taille des pores optimale sous plasma inconnue (macropores)?

Constante diélectrique des matériaux doit être faible

# 2) Paramètres chimiques

Métaux de transition : modélisation du couplage plasma-surface\*, effet négatif de Rh, Cu, et Ag pour le DRM sous DBD là où la chimie des espèces radicalaires domine. Sur Ag recombinaison de CO et O à la surface, sur Cu recombinaison de CH<sub>3</sub> et H

\*Loenders B, Michiels R, Bogaerts A, J. EN. Chem. 85, 2023, 501-533



# 2) Paramètres chimiques

- Combinaison de faibles **températures avec un catalyseur sous plasma pour augmenter** la surface de réaction avec les espèces excitées vibrationnelles
- Utilisation de catalyseurs : oxydes, nitrures...



Nouvelles études nécessaires





Optimiser l'intéraction gaz-solide: matériaux mis en forme?

Monolithe?

Mousses céramiques?



