PRODUIRE, STOCKER ET UTILISER L'HYDROGÈNE

AVEC LES
CENTRES DE RECHERCHE
DU CARNOT M.I.N.E.S

Synthèse du projet phare HyTREND

ÉDITO 5

AVANT-PROPOS • 6

CENTRES DE RECHERCHE IMPLIQUÉS & PARTICIPANTS • 9

LISTE DE SIGLES, ACRONYMES ET ABRÉVIATIONS DE L'ANGLAIS • 10

CHAPITRE I

LA FILIÈRE HYDROGÈNE • 11

Une filière industrielle à l'aube d'un grand bouleversement • 13

Une ambition européenne soulevant de nombreux défis • 14

Une stratégie française qui s'appuie sur les territoires • 15

L'EXPERTISE DU CARNOT M.I.N.E.S POUR LA FILIÈRE HYDROGÈNE • 17

CHAPITRE II

PRODUCTION D'HYDROGÈNE BAS CARBONE • 21

Electrolyse de l'eau à basse température: nouveaux matériaux pour électrodes • 25

Production d'hydrogène à partir de déchets biomasse: nouveaux catalyseurs pour le reformage de biogaz • 29

Production d'hydrogène à partir de déchets plastiques: études de procédés de thermo conversion • 33

Contrôle des procédés de production: plateforme multi-capteurs de détection et caractérisation de gaz • 38

CHAPITRE III

STOCKAGE D'HYDROGÈNE • 43

Stockage de gaz en cavités salines: aspects thermodynamiques et géomécaniques liés au stockage de l'hydrogène • 47

Nouvelles formes de stockage pour la mobilité ou les applications stationnaires: évaluation du stockage H₂ par adsorption • 55

(CHAPITRE IV)

USAGE ET VALORISATION DE L'HYDROGÈNE ET DE SES CO-PRODUITS • 61

Captage de CO₂ dans les fumées de combustion: régénération de solvant par microondes • 65

Conversion de CO₂ en méthane par méthanation biologique • 69

Aide à la décision pour le déploiement de l'hydrogène comme vecteur énergétique à l'échelle d'un territoire • 73

Valorisation de l'oxygène co-produit par électrolyse de l'eau: couverture des besoins locaux de mobilité et des établissements hospitaliers • 79

Considérations socio-environnementales • 83

VERS DE NOUVELLES PERSPECTIVES DE COLLABORATION • 89

FORMER LES INGÉNIEURS DE DEMAIN • 91



Les laboratoires du Carnot M.I.N.E.S ont de tout temps mené des recherches dans le domaine de l'énergie. Au plus près des préoccupations de leurs partenaires privés et publics, ils développent des compétences dans des disciplines aussi variées que le génie des procédés, l'efficacité énergétique, les géosciences, les matériaux, ou encore l'économie et l'Analyse du Cycle de Vie. C'est cette approche holistique qui a permis au Carnot M.I.N.E.S de se positionner ces dix dernières années en tant qu'acteur reconnu à différents endroits de la chaîne de valeur de l'hydrogène, vecteur énergétique clé pour la décarbonation de l'industrie et des transports. C'est aussi ce qui l'a conduit dès 2019 à mobiliser un ressourcement scientifique d'ampleur au travers du projet HyTREND pour donner corps à une offre structurée de recherche et de formation au bénéfice de l'innovation des entreprises du secteur.

Car c'est bien aux utilisateurs de la recherche que s'adresse le Carnot M.I.N.E.S.

Ce livre blanc en est l'illustration. Il vient compléter les publications et conférences de ses chercheurs, ainsi que les journées d'échanges avec ses partenaires industriels. Il vise à présenter aux parties prenantes de la filière les sujets sur lesquels se penchent les équipes de recherche et les réponses qu'elles y apportent, au regard des enjeux technologiques, économiques et de souveraineté nationale qui sous-tendent le déploiement de l'hydrogène.

Nouveau format de dissémination des recherches du Carnot M.I.N.E.S, cet ouvrage est construit sur la base des productions scientifiques, d'entretiens et d'ateliers collectifs. Les experts de Dowel Innovation ont orchestré le recueil et la structuration de l'information pour en restituer les résultats saillants et les perspectives de poursuite. Autant d'éléments qui, nous l'espérons, vous donneront envie de consulter les publications source et de contacter les équipes à l'origine des résultats pour initier de nouvelles collaborations de recherche partenariale.

Agnès Laboudigue
Professeur à Mines Paris – PSL
Directrice opérationnelle du Carnot M.I.N.E.S

AVANT-PROPOS

Le label Carnot, créé en 2006, est un label d'excellence décerné par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche à des établissements de recherche en France. Il est destiné à favoriser la recherche partenariale. Les établissements labellisés, appelés instituts Carnot, reçoivent des financements destinés à renforcer leur offre de recherche. Ces instituts favorisent ainsi le rapprochement des acteurs de la recherche publique et du monde socio-économique, notamment des entreprises, afin d'accélérer le passage de la recherche à l'innovation et d'accroître le transfert de technologies vers les acteurs économiques.¹

L'institut Carnot M.I.N.E.S, labellisé depuis 2006, regroupe les équipes de recherche de Mines Paris – PSL et de cinq écoles de l'Institut Mines Télécom (IMT: IMT Atlantique, IMT Mines Albi, IMT Mines Alès, IMT Nord Europe et MINES Saint-Etienne) auxquelles s'ajoutent des laboratoires de l'École Polytechnique, de l'ENSTA Paris et de Clermont Auvergne INP, dont de nombreuses UMR CNRS. L'association Armines et la Fondation Mines Paris sont également membres du Carnot M.I.N.E.S.

Au sein du groupe H₂MINES, l'institut rassemble les expertises R&D et les activités de formation pour la filière hydrogène. À travers cette initiative, ce sont les compétences pluridisciplinaires et complémentaires de 21 centres de recherche issus de 8 écoles membres qui sont mobilisées pour accompagner les acteurs industriels et institutionnels de la filière sur le développement de leurs innovations.²

Afin de fédérer le groupe, le Carnot M.I.N.E.S a soutenu le projet de recherche HyTREND – Hydrogène pour une transition énergétique décarbonée– pour une durée de 3 ans. Coordonné par le centre PERSEE de Mines Paris – PSL, le projet HyTREND a une vocation de structuration scientifique autour de la chaîne de valeur de la filière hydrogène–énergie. Alliant des compétences de recherche sur les enjeux technologiques (production, stockage, distribution, usages) allant des expertises transversales en développement durable, le projet s'est achevé en 2023.

Le présent livre blanc s'adresse aux industriels du secteur et aux décideurs et se veut donc accessible aux publics avertis mais non spécialistes de la filière hydrogène. Il vise à promouvoir les résultats marquants du projet afin de donner une impulsion au développement de nouvelles solutions pour la filière hydrogène-énergie.

Ce livre a été élaboré grâce à une série d'entretiens avec les porteurs d'actions de recherche, en collaboration avec la société de conseil en innovation, Dowel Innovation. L'objectif était d'identifier les faits marquants et les perspectives de recherche. Cette série d'entretiens s'est clôturée par un atelier collectif visant à valider les perspectives de recherche, à identifier les synergies et à explorer les opportunités de collaboration, au sein du groupe H₂MINES mais également avec les acteurs industriels de la filière hydrogène et les collectivités territoriales.

 $\underline{\texttt{www.lereseaudescarnot.fr}}$

1.

2. Les ressources du groupe Ha MINES sont disponibles sur www.carnot-mines.eu/h2mines-ressources-documentaires/

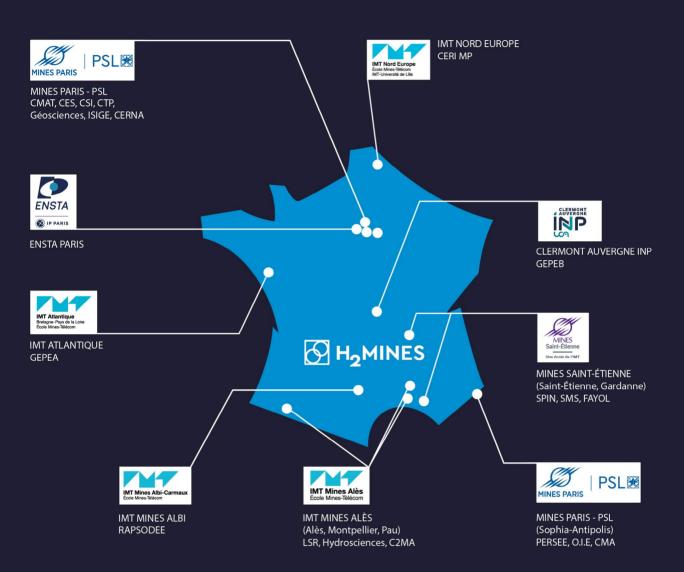
Après une présentation de la filière hydrogène et de la transformation qui s'opère sur les plans politiques et industriels, le CHAPITRE D présente de manière synthétique les problématiques étudiées et les résultats obtenus dans le cadre du projet HyTREND par les douze centres de recherche impliqués.

Le CHAPITRE II) est dédié à la production d'hydrogène bas carbone, où les chercheurs se sont intéressés au développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour l'électrolyse et aux catalyseurs pour le reformage du biogaz, à la production d'hydrogène à partir de déchets plastiques et au contrôle des procédés de production.

Le CHAPITRE III s'intéresse quant à lui au stockage d'hydrogène à différentes échelles d'intérêt selon l'application visée, dans des cavités salines ou piégé au sein de matériaux solides.

Enfin le CHAPITRE IV se concentre sur l'usage et la valorisation de l'hydrogène et de ses co-produits: intégration des énergies renouvelables grâce au vecteur H_2 , capture et conversion de CO_2 , synergies éco-industrielles. Les études menées sur les dimensions économique, sociétale et environnementale sont également présentées.

Le livre blanc se termine par une présentation des perspectives de collaborations au sein du Carnot M.I.N.E.S, des interactions avec le monde industriel et de l'offre de formation autour de la filière hydrogène à laquelle contribuent les enseignants-chercheurs du groupe.



CENTRES DE RECHERCHE IMPLIQUÉS ET PARTICIPANTS

MINES PARIS - PSL

Centre Procédés, Energies Renouvelables et Systèmes Energétiques - PERSEE

Christian Beauger Pedro Affonso Nobrega Anaëlle Jodry

Centre Géosciences

Faouzi Hadj Hassen

Centre Thermodynamique des Procédés - CTP (nouvellement Centre Energie, Environnement, Procédés)

Elise El Ahmar

Centre Observation, Impacts, Energie - O.I.E

Paula Pérez-López Joanna Schlesinger

Centre de Sociologie de l'Innovation UMR CNRS 7185 – CSI

Madeleine Akrich Alexandre Mallard

Centre des Matériaux, UMR CNRS 7633 – MAT Yazid Madi

IMT MINES ALBI

Centre de Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Énergie et de l'Environnement, UMR CNRS 5302 - RAPSODEE

> Doan Pham Minh Javier Escudero Christophe Coquelet

IMT MINES ALÈS

Equipe Eau, Ressources, Territoires, Hydrosciences Montpellier, UMR CNRS 515 - ERT

Guillaume Junqua

Laboratoire de Sciences des Risques - LSR

Frédéric Heymes, Luc Malhautier

IMT ATLANTIQUE

Laboratoire Génie des procédés, Environnement – Agroalimentaire, UMR CNRS 6144 - GEPEA

Pascaline Pré

MINES SAINT-ETIENNE

Institut Henri FAYOL, EVS UMR 5600

Valérie Laforest

Centre SPIN - UMR CNRS 5307, UMR CNRS 5600

Riadh Lakhmi

CLERMONT AUVERGNE INP

Equipe Génie des Procédés, Energétique et Biosystèmes, Institut Pascal, UMR CNRS 6602 - GEPEB

Jean-François Cornet

INSTITUT CARNOT M.I.N.E.S

Agnès Laboudigue Jean-Clément Guisiano

LISTE DE SIGLES, ACRONYMES ET ABRÉVIATIONS DE L'ANGLAIS

ACV Analyse de Cycle de Vie

AEM Anionic Exchange Membrane

(Membrane échangeuse d'anions)

AME Assemblage membrane électrodes

ANR Agence Nationale de la Recherche

CH₄ Méthane

CO₂ Dioxyde de carbone

COV Composés Organiques Volatils

CCUS Carbon Capture, utilisation and sequestration

(Capture, utilisation et stockage de carbone)

ENR Energies renouvelables

GES Gaz à effet de serre

H₂ Hydrogène

MOF Metal Organic Frameworks

(Réseaux organo-métalliques)

PEHD Polyéthylène haute densité

PEMFC Proton Exchange Membrane Fuel Cell

(Pile à combustible à membrane échangeuse de protons)

PEMWE Proton Exchange Membrane Water Electrolysis

(Électrolyse de l'eau par membrane échangeuse de protons)

R&D Recherche et développement

SAC Single Atom Catalyst

SOEC Solid Oxide Electrolysis Cell

(Cellules électrolytiques à oxyde solide)

TRL Technology Readiness Level

(Niveau de maturité technologique)



LA FILIÈRE HYDROGÈNE

Une filière industrielle à l'aube d'un grand bouleversement Une ambition européenne soulevant de nombreux défis Une stratégie française qui s'appuie sur les territoires

Une filière industrielle à l'aube d'un grand bouleversement

En 2022, la consommation mondiale d'hydrogène atteignait le chiffre record de 94 millions de tonnes³. Cette consommation sert en grande majorité au raffinage pétrolier et à la production d'ammoniac et d'engrais, et plus minoritairement à des industries comme le spatial, l'électronique ou la métallurgie.

À ce jour, l'hydrogène mondial est essentiellement produit à partir de gaz naturel (62 %) et de charbon (21 %), le reste étant issu de sous-produits pétroliers. Les procédés de fabrication sont fortement émetteurs de carbone: le vaporeformage du méthane génère 9 kg de CO₂ par kg d'hydrogène produit, et la gazéification du charbon 19 kg. Les technologies de captage de CO₂ permettent de réduire cette intensité carbone, à un certain coût cependant, qui inclut le transport et le stockage du CO₂. Si le coût moyen est estimé entre 0,5 et 1,7 \$/kg pour la production d'hydrogène à partir de gaz naturel, il monte entre 1 et 2 \$/kg quand on inclut la capture de CO₂.

D'autres voies technologiques existent pour la production d'hydrogène bas carbone, telles que l'électrolyse de l'eau ou la production à partir de biomasse ou de déchets, par des processus de gazéification et/ou traitement à très haute température, qui sont encore à de faibles niveaux de maturité.

Le panorama actuel de la production/consommation d'hydrogène est amené à fortement évoluer dans les années à venir, du fait des objectifs politiques en matière d'énergies renouvelables. En effet, l'électrolyse, qui permet entre autres de stocker l'électricité sous forme d'hydrogène, est appelée à se développer largement afin de gérer les surplus de production d'électricité renouvelable et de servir de nouveaux usages comme la mobilité hydrogène.

Si l'électrolyse représente seulement 0,1 % de l'hydrogène produit aujourd'hui, la capacité installée et les projets d'investissements connaissent une croissance très rapide (+20 % en 2022 par rapport à 2021, pour un total de 700 mégawatts (MW) installés). La Chine a récemment dépassé l'Europe en matière de déploiement d'électrolyseurs, et compte aujourd'hui la moitié de la capacité installée dans le monde. Elle est également leader dans leur fabrication. En termes de technologies, le marché a été dominé jusqu'en 2019 par l'électrolyse alcaline⁴, la plus mature, mais l'électrolyse à membrane échangeuse de protons (PEMWE) est en forte croissante depuis car plus adaptée au couplage avec des sources d'énergie intermittentes comme l'éolien ou le solaire. En termes de coût, la fabrication de l'hydrogène par électrolyse est estimée entre 3 et 8 \$/kg, bien au-dessus du coût de production à partir du gaz naturel mentionné plus haut.

- Les chiffres mentionnés dans l'ensemble de cette section proviennent des rapports de l'Agence Internationale de l'Energie:
- → IEA (2021), Global Hydrogen Review 2021, IEA, Paris
- → <u>IEA (2023), Global</u> Hydrogen Review 2023, IEA
- 4. Chatenet et al., Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments, Chem. Soc. Rev., 2022, 51, 4583
 DOI: 10.1039/d0cs01079k.

I · LA FILIÈRE HYDROGÈNE

Une ambition européenne soulevant de nombreux défis

L'hydrogène fait partie intégrante du plan 'REPowerEU' adopté en 2022 par l'Union Européenne⁵ en vue d'accroitre l'indépendance énergétique du continent. Afin de soutenir la décarbonation dans l'industrie, les transports, et la production d'électricité, ce plan vise la production sur le sol européen de 10 millions de tonnes d'hydrogène d'ici 2030. Le 'Net Zero Industry Act' approuvé par le Parlement Européen en avril 2024⁶ fixe une cible d'au moins 100 GW d'électrolyseurs installés pour produire de l'hydrogène à partir d'énergie renouvelable.

Cet objectif implique un passage à l'échelle de l'unité ou la dizaine de MW par électrolyseur actuellement, à celle du gigawatt (GW). Des projets de l'ordre de 50 à 200 MW sont en cours de préparation⁷. D'autre part, produire les 10 Millions de tonnes visés avec des électrolyseur fabriqués en Europe nécessiterait d'augmenter de 40 % par an les capacités de fabrication européennes⁸. Cela impliquerait également de résoudre les difficultés d'approvisionnement en métaux rares et chers importés d'Afrique du Sud, Russie et Chine, et les risques de stress hydrique selon les contraintes des territoires (produire 1 kg d'hydrogène nécessite 20 L d'eau dont 9 L sont réellement consommés⁹).

Cette production d'hydrogène à grande échelle nécessite également d'y associer des moyens de stockage et d'acheminement depuis les zones à fort potentiel en énergies renouvelables vers les lieux de consommation. Un projet de réseau paneuropéen (European Hydrogen Backbone¹⁰) est en cours d'élaboration afin de structurer le ravitaillement en hydrogène et son transport longue distance, en s'appuyant sur le réseau gazier existant qui pourrait être partiellement adapté à cette nouvelle utilisation.

En termes de stockage hydrogène à grande échelle, si l'Europe n'a pas encore de sites opérationnels, une cinquantaine de projets pilotes sont en préparation à l'horizon 2040¹¹, la majorité en cavités salines, considérées comme la solution la plus prometteuse, avec des capacités allant du mégawatt.heure (MWh) à plus de 30 gigawatt.heure (GWh). Cependant leur capacité cumulée est très en deçà des besoins estimés (45 TWh à 2030).

D'autre part, la Commission Européenne estime qu'atteindre l'objectif de neutralité climat nécessitera de capter 300 à 500 millions de tonnes de CO_2^{12} d'ici 2050, et de le stocker ou le revaloriser dans différentes industries. Aujourd'hui il existe une centaine de projets d'installations de capture et stockage de CO_2 en Europe¹³, à des niveaux de maturité plutôt bas.

Enfin, côté consommation, il faudra adapter des secteurs d'utilisation finale à la consommation d'hydrogène et aux combustibles dérivés de l'hydrogène (industries lourdes, transport routier, etc.)

- REPowerEU Plan,
 COM(2022) 230 final.
- 6.
 Communiqué de Presse du
 Parlement européen «Une loi
 pour stimuler la production
 de technologies à émission
 nette zéro», avril 2024.
- France Hydrogene, Newsletter Hynovations, novembre 2023.
- Hydrogen Europe, Clean
 Hydrogen Monitor, novembre
 2023.
- Dolci, F., et al. Clean Energy Technology Observatory: Water Electrolysis and Hydrogen in the European Union - 2022 Status Report on Technology Development, Trends, Value Chains and Markets, doi:10.2760/7606, JRC130683.
- 10. L'initiative European Hydrogen backbone.
- 11.

 H_s eart for Europe, The role of underground hydrogen storage in Europe, January 2024.
- 12.
 Commission Européenne,
 Sustainable Carbon Cycles,
 COM/2021/800 final.
- 13.
 Global CCS Institute, CCS
 in Europe: Regional
 Overview, November 2023.

Une stratégie française qui s'appuie sur les territoires

En 2018 puis 2020, la France présentait deux stratégies nationales successives d'ampleur pour l'hydrogène, visant à faire émerger une filière française de l'électrolyse, et à déployer l'hydrogène pour décarboner l'industrie et la mobilité via le financement de projets territoriaux, de programmes de recherche et de développements technologiques. Sur la mobilité, l'ambition est de 20.000 à 50.000 véhicules légers à hydrogène d'ici 2028, 800 à 2.000 véhicules lourds, ravitaillés par 400 à 1000 stations-service¹⁴.

Fin 2023, les nouvelles orientations stratégiques nationales fixaient un objectif de capacité d'électrolyse de 6,5 GW en 2030 (et 10 GW en 2035), le développement d'un réseau au sein de hubs hydrogène comme ceux de Fos-sur-Mer, Dunkerque, Havre-Estuaire de la Seine, et Lyon Vallée de la Chimie, et leur connexion aux infrastructures de stockage, soit 500 km de canalisations à court terme¹⁵.

La dimension territoriale se révèle donc essentielle dans le déploiement de l'hydrogène, et les régions Auvergne-Rhône-Alpes, Occitanie et Pays de la Loire ont élaboré leur propre feuille de route en la matière.

Parmi les grands projets lancés ces dernières années sur le territoire national, on peut citer, de la production au transport, stockage et à la consommation:

Jupiter 1000 à Fos-sur-Mer

Premier démonstrateur de «Power-to-Gas»¹⁶ à échelle industrielle raccordé au réseau de transport du gaz, qui vise à convertir le surplus d'électricité renouvelable en hydrogène (1 MW d'électrolyseurs) et en méthane pour l'injecter dans le réseau de GRTgaz et le stocker.

HYCAUNAIS¹⁷ à Auxerre

Couple un électrolyseur (1 MW) à une installation de stockage de déchets produisant du biogaz. Une partie de l'hydrogène produit alimente une flotte de bennes à ordures, le reste converti en gaz de synthèse alimente le réseau.

FenHYx

Plateforme de recherche pour tester l'injection d'hydrogène dans les infrastructures gazières¹⁸.

MOSAHYO

Projet franco-allemand visant à créer un réseau de transport 100 % hydrogène en adaptant 70 km de canalisations existantes entre la Sarre allemande, le Grand Est français et la frontière luxembourgeoise¹⁹.

14.
Programmation Pluriannuelle
de 1º Energie 2019-2028.

15.

Ministère de la Transition Ecologique et de la Cohésion des Territoires, Stratégie Nationale pour le développement de 1°hydrogène décarboné en France, Décembre 2023.

16.

Processus consistant à utiliser de l'électricité décarbonée (nucléaire et renouvelable) pour produire, par électrolyse de l'eau, de l'hydrogène qui lui-même peut être converti en méthane de synthèse (source CEA).

17.

www.europe-bfc.eu/
beneficiaire/hycaunais/

18.

www.grtgaz.com/medias/
actualites/3e-revolution-dugaz-est-marche-alfortville

19.

www.grande-region-hydrogen.
eu/fr/projets/mosahycfrancais/

HyPSTER

Premier projet de stockage d'hydrogène en cavité saline situé dans l'Ain, qui va d'abord tester le stockage sur 2 à 3 tonnes d'hydrogène, avant passage à l'échelle pour exploiter la capacité totale de la cavité, soit 50 tonnes²⁰.

Zero Emission Valley en Auvergne-Rhône-Alpes

Sur la mobilité hydrogène sur flottes captives, qui prévoit une vingtaine de stations, 500 véhicules et deux électrolyseurs de 2 MW (soit une capacité de production de 2 t/jour)²¹.

On notera qu'une stratégie de Capture, stockage, utilisation du ${\rm CO_2}$ (CCUS) a également été présentée par le gouvernement en 2023^{22} . Elle fixe une trajectoire de déploiement qui donne la priorité aux grands ports industriels sur le court terme.

20.

Site du projet Hypster

21.

www.auvergnerhonealpes. fr/actualites/ademe-10-millions-deurossupplementaires-pour-leprojet-mobilite-lourdehydrogene

22.

Dossier de presse - Conseil national de l'Industrie et Stratégie de capture, stockage et utilisation du carbone (CCUS). L'EXPERTISE DU CARNOT M.I.N.E.S POUR LA FILIÈRE HYDROGÈNE Le Carnot M.I.N.E.S place la recherche partenariale au service de l'innovation des entreprises et des collectivités. Il regroupe les équipes de recherche des Écoles des Mines et de l' IMT auxquelles s'ajoutent des laboratoires de l'École Polytechnique, de l'ENSTA Paris et de Clermont Auvergne INP, dont de nombreuses UMR CNRS.

Fort de son excellence académique et de sa capacité à apporter des solutions concrètes et opérables dans l'Entreprise, le Carnot M.I.N.E.S se distingue par sa pluridisciplinarité scientifique et son ouverture pluri-thématique aux filières stratégiques renforçant la compétitivité nationale.

Sous le groupe H₂MINES, l'institut rassemble les expertises R&D et les activités de formation de la filière hydrogène. À travers cette initiative, ce sont les compétences complémentaires de 21 centres de recherche issus de 8 écoles membres qui sont mobilisées pour accompagner les acteurs de la filière sur le développement de leurs innovations.

Les activités du groupe ${\rm H_2MINES}$ sont positionnées sur l'ensemble de la chaîne de valeur de la filière hydrogène: production, stockage, transport, distribution, utilisation d'hydrogène, risques et développement durable. Elles couvrent les aspects matériaux/composants, procédés/systèmes et modélisation/simulation et sont identifiées dans la cartographie ci-contre.

HYTREND HYDROGÈNE POUR UNE TRANSITION ÉNERGÉTIQUE DÉCARBONÉE, UN PROJET PHARE DU CARNOT M.I.N.E.S.

HyTREND est un projet phare du Carnot M.I.N.E.S, financé pour une durée de 3 ans (2020-2023) par le ressourcement Carnot à hauteur de 1 M€, auquel ont participé 12 des 21 centres de recherche du groupe H₂MINES sous la coordination de Christian Beauger, Directeur de Recherche au centre PERSEE de Mines Paris - PSL.

Le projet adresse les problématiques liées au développement de technologies propres et durables pour la production d'hydrogène et de méthane et leur stockage, la capture et conversion de CO₂, dans le cadre d'une application Power to Gas.

Outre l'intérêt porté aux briques technologiques, les interactions des procédés avec les réseaux électriques (en particulier électricité renouvelable), ainsi que les infrastructures souterraines de stockage des gaz produits sont également considérées.

En complément, le périmètre du projet s'étend aux dimensions sociétales, économiques et écologiques et mobilise des expertises transverses. Il intègre ainsi l'établissement de diagnostics portant sur la perception des enjeux liés au développement de ces technologies et des débats qu'il suscite au sein de la société, mais aussi l'analyse de risques et de cycles de vie des procédés. Il prend également en compte l'impact de ces nouvelles filières et de leurs interactions sur les activités industrielles à l'échelle d'un territoire, sur le développement d'applications de niche ou compétitives à grande échelle pour le déploiement de solutions de stockage d'électricité renouvelable.

«La complémentarité des expertises au sein du Carnot M.I.N.E.S nous a permis d'explorer plusieurs sujets très pointus et de couvrir l'ensemble de la chaine de valeur de la filière hydrogène. HyTREND a ouvert les portes à de nombreuses perspectives de collaboration».

Christian Beauger,
Coordinateur H₂MINES,
PERSEE, Mines Paris – PSL.

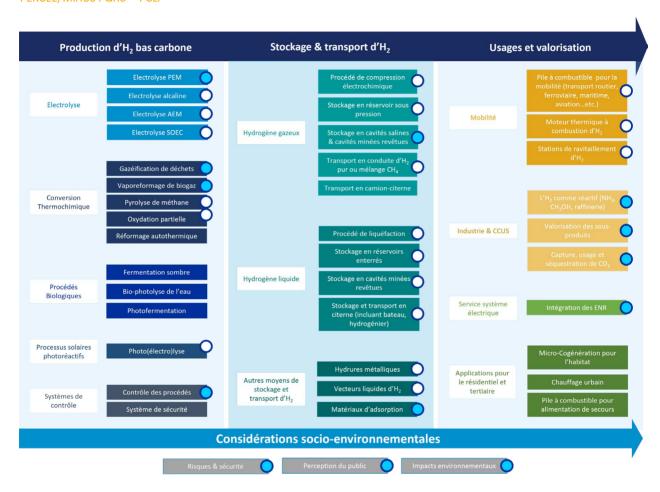


FIGURE 1
Cartographie globale de
la chaîne de valeur de
la filière hydrogène et
identification des activités
de recherche du groupe
Ha MINES et des sujets
spécifiquement étudiés
dans HyTREND.

PRODUCTION D'HYDROGÈNE BAS CARBONE

Électrolyse de l'eau à basse température : nouveaux matériaux pour électrodes Production d'hydrogène à partir de déchets biomasse: nouveaux catalyseurs pour le reformage de biogaz Production d'hydrogène à partir de déchets plastiques: études de procédés de thermo conversion

Contrôle des procédés de production: plateforme multicapteurs de détection et caractérisation de gaz

Aujourd'hui, plus de 90 % de l'hydrogène produit en Europe est fabriqué à partir de gaz naturel via le procédé de reformage, qui présente un fort impact environnemental (plus de 10 kg de CO_{2eq} généré par kg d'hydrogène produit). L'électrolyse de l'eau, qui utilise l'électricité pour décomposer l'eau en hydrogène et en oxygène, représente quant à elle 0.3 % de la capacité de production en Europe²³.

L'électrolyse alimentée par électricité renouvelable est amenée à se développer fortement dans les années à venir, à la fois pour produire de façon plus propre l'hydrogène nécessaire à l'industrie et comme vecteur énergétique. L'Union Européenne ambitionne de produire 10 millions de tonnes d'hydrogène renouvelable par an d'ici 2030. Selon Hydrogène Europe²² cela représenterait une capacité installée d'environ 100 GWel d'électrolyseur, ce qui nécessiterait que l'industrie européenne augmente ses capacités de fabrication d'électrolyseur de 40 % par an. Ce passage à grande échelle comporte de nombreux défis, liés en particulier aux coûts de production aujourd'hui très élevés – du fait notamment du coût de l'électricité et des métaux rares nécessaires – et aux problèmes d'approvisionnement concernant ces mêmes métaux.

D'autres procédés sont en développement pour fabriquer de l'hydrogène renouvelable à partir de déchets comme le biogaz ou le plastique. Le vaporeformage, utilisé pour transformer le gaz naturel en hydrogène, peut être appliqué aux biogaz, mais le procédé nécessite d'être ajusté, et il reste très consommateur d'eau et d'énergie². Le plastique peut être valorisé en hydrogène par procédé de thermo conversion, dont la rentabilité et l'innocuité restent à démontrer.

23.
Hydrogen Europe, <u>Clean</u>
<u>Hydrogen Monitor</u>, novembre 2023.

La mise en œuvre de ces technologies pose également des questions de sécurité (monoxyde de carbone toxique, hydrogène explosif) et de contrôle des procédés afin de maitriser et optimiser la fabrication à l'échelle industrielle. Le projet HyTREND s'est donc penché sur les questions suivantes:

Comment réduire la quantité de métaux rares dans les électrolyseurs?

PERSEE a étudié comment minimiser la quantité d'iridium dans les électrodes grâce à l'utilisation d'aérogels.

Comment améliorer le bilan énergétique du reformage de biogaz?

RAPSODEE a travaillé à l'amélioration du procédé de tri reformage.

Comment améliorer la thermo conversion du plastique?

RAPSODEE a étudié la décomposition thermochimique du polyéthylène.

Comment systématiser la détection de gaz pour mieux contrôler les procédés?

SPIN a développé une plateforme multi-capteurs pour détecter la présence et la concentration de plusieurs gaz dans l'air.

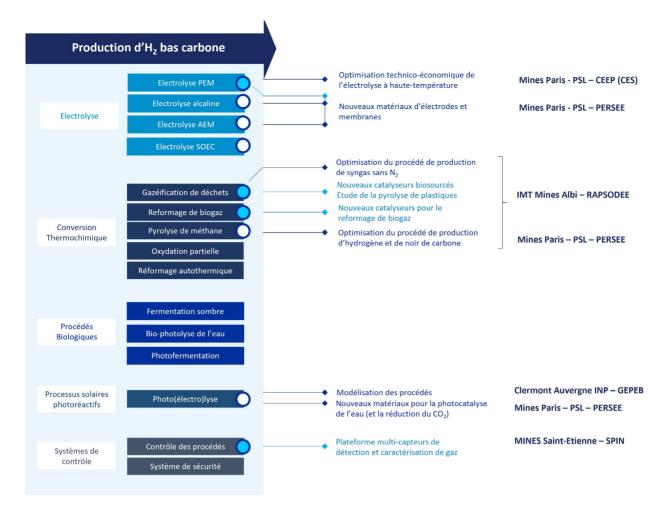


FIGURE 2
Sujets de recherche des centres du groupe Ha MINES autour de la production d'hydrogène bas carbone, spécifiquement étudiés dans HyTREND et introduits dans le présent chapitre.

Electrolyse de l'eau à basse température: nouveaux matériaux d'électrodes

Centre PERSEE, Mines Paris - PSL

RÉDUIRE NOTRE DÉPENDANCE À L'ÉGARD DES MATÉRIAUX POUR LA PRODUCTION DES ÉLECTROLYSEURS

L'électrolyse de l'eau consiste à dissocier la molécule d'eau en hydrogène et oxygène (réactions d'oxydoréduction). En utilisant de l'électricité d'origine renouvelable, ce procédé permet de produire de l'hydrogène décarboné, que ce soit comme réactif pour l'industrie ou comme vecteur énergétique.

L'Europe et la France misent sur un développement massif des électrolyseurs pour décarboner l'économie: dans cette perspective, il est crucial que cette technologie soit fabriquée à un coût maitrisé et sans problème d'approvisionnement. Or, l'élaboration des électrolyseurs fait appel à des matériaux rares et chers: c'est notamment le cas de l'iridium dont l'activité pour l'oxydation de l'eau, la résistance à la corrosion et la conductivité électrique sont essentielles à la fabrication des électrodes, composants clés de cette technologie. Cet élément est un sous-produit de l'extraction du platine présent en quantité limitée dans les mines exploitées en Afrique du Sud et en Russie principalement. Du fait de sa production mondiale limitée, il est important de réduire la quantité utilisée dans ce type de procédé. PERSEE s'est donc attelé à la question suivante:

Comment réduire la quantité d'iridium nécessaire à l'électrolyse tout en maintenant sa performance élevée et sa durabilité?

L'APPROCHE DÉVELOPPÉE DANS HYTREND ET LES RÉSULTATS OBTENUS

Dans l'électrolyse, une tension électrique est appliquée entre deux électrodes, anode et cathode, plongées dans une solution (électrolyte). Les réactions électrochimiques à la surface des électrodes produisent de l'oxygène à l'anode et de l'hydrogène à la cathode. Des catalyseurs métalliques comme le platine et l'iridium sont utilisés aux électrodes pour accélérer ces réactions. La technologie la plus prometteuse aujourd'hui pour un déploiement à grande échelle est l'électrolyse à membrane échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane PEM), dans laquelle une membrane placée entre les électrodes permet à la fois de conduire vers la cathode les protons libérés à l'anode et d'assurer la séparation entre l'hydrogène et l'oxygène produits.

PERSEE a développé, dans le cadre des projets HyTREND et MOISE²⁴, des aérogels d'oxydes métalliques comme support de catalyseur, permettant d'élaborer des anodes pour électrolyseurs PEM avec une quantité réduite d'iridium. Les aérogels sont des matériaux nanostructurés très poreux, présentant une très grande surface par unité de masse (surface spécifique): ceci permet de maximiser la répartition des particules de catalyseur en surface et de faciliter la diffusion des fluides (gaz, eau) à travers les électrodes. Ces propriétés permettent d'améliorer la performance globale du procédé.

PERSEE a donc synthétisé des aérogels à base de dioxyde d'étain comme support pour des nanoparticules d'oxyde d'iridium.

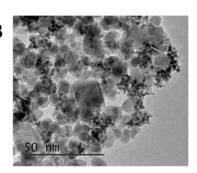
Pour synthétiser les aérogels, la méthode sol-gel a été utilisée (transformation d'une solution en gel, puis séchage et calcination pour produire un matériau solide). Les aérogels synthétisés ont montré une morphologie (tailles de pores, volume poreux et surface spécifique) adaptée à l'application visée. Après un dopage des aérogels au tantale ou à l'antimoine, leur conductivité électronique a pu être multipliée par 3 avec le tantale et gagner 4 ordres de grandeurs avec l'antimoine.

Un travail complet de caractérisation puis d'optimisation du procédé de synthèse a permis d'identifier le bon compromis entre conductivité et surface spécifique.

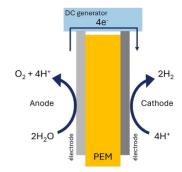
Par la suite, des nanoparticules d'oxyde d'iridium ont été déposées sur les aérogels. Leurs performances ont été évaluées et comparées à celles de nanoparticules d'oxyde d'iridium sans support aérogel d'une part et d'oxyde d'iridium commercial d'autre part.

A





Membrane échangeuse de protons



Anode: $2H_2O \leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ Cathode: $4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2$

FIGURE 3 Principes de l'électrolyse à membrane échangeuse de protons (Source: IRENA).

- FIGURE 4
 Observations d'aérogel
 de dioxyde d'étain dopé
 à l'antimoine (SnO₈:Sb).
- A. Aérogel après calcination. Texture vue au microscope électronique à balayage.
- B. Nanoparticules d'oxyde d'iridium déposées sur l'aérogel de SnO_a: Ta, vu au microscope électronique en transmission.

Les résultats ont montré que les catalyseurs ainsi développés permettent d'atteindre des activités voisines de celles rapportées dans la littérature avec 5 à 10 fois moins d'iridium.

Des activités massiques similaires ont pu être obtenues sur support SnO_2 dopé antimoine (ATO) ou tantale (TaTO) en adaptant la teneur de l'élément dopant (Figure 5).

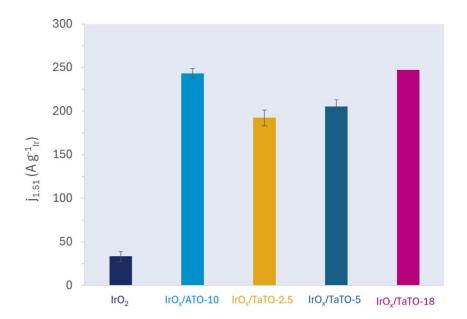
En termes de stabilité, le dopage au tantale de l'aérogel support a donné des résultats bien supérieurs à ceux obtenus avec l'antimoine, qui a tendance à quitter le matériau à l'usage, phénomène qui s'accompagne d'une perte d'iridium.

Des contre-mesures sont actuellement à l'étude afin de limiter ce phénomène. Ainsi, dans le cadre du projet PEPR-H₂ MATHYLDE (voir encadré plus bas) qui fait suite aux projets HyTREND et MOISE, deux options seront évaluées: le dépôt d'un film mince d'oxyde d'iridium à la surface d'un aérogel dioxyde de titane ou d'étain (éventuellement dopé) et la synthèse d'aérogels d'oxyde d'iridium.

FIGURE 5 Activité électrochimique de catalyseurs à base d'Ir pour l'oxydation de l'eau, mesurée sur électrode tournante à 25 °C dans Hs SOA 0.05 M.

Voltamogrammes enregistrés à 5 mV/s. ATO-10 = SnOa dopé à 10% d'antimoine, TaTO-2.5 = SnOa dopé à 2.5% de tantale, TaTO-5 = SnOa dopé à 5% de tantale, TaTO-18= SnOa dopé à 18% de tantale.

Dépôt de NPs d'IrOx sur aérogels par la méthode Polyol et mesures RDE effectuées au LEPMI, laboratoire CNRS UMR 5279. Adapté de Abbou et al., ACS Catal. 2020, 10, 13, 7283-7294.



«Les échanges scientifiques intergroupes menés lors des réunions d'avancement du projet ont nourri la réflexion et permis de tracer des pistes pour la suite de cette thématique.»

Christian Beauger

POUR ALLER PLUS LOIN Les références de PERSEE — Mines Paris - PSL

(SITE)

PERSEE

THÈSE

Nouvelles électrodes pour l'électrolyse de l'eau basse température (PEMWE) à base d'aérogels de dioxyde d'étain (SnO₂) dopé (Sb ou Ta) comme support de catalyseur.

LLUÍS SOLÀ-HERNÁNDEZ

Université PSL, 2021 tel-03235592 ARTICLES

Doped tin oxide aerogels as oxygen evolution reaction catalyst supports.

LLUÍS SOLÀ-HERNÁNDEZ FABIEN CLAUDEL FRÉDÉRIC MAILLARD CHRISTIAN BEAUGER

International Journal of Hydrogen Energy,2019, 44 (45). pp.24331-24341

DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.152

Manipulating the Corrosion Resistance of SnO₂ Aerogels through Doping for Efficient and Durable Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis in Acidic Media.

SOFYANE ABBO
RAPHAËL CHATTOT
VINCENT MARTIN
FABIEN CLAUDE
LLUÍS SOLÀ-HERNANDEZ,
CHRISTIAN BEAUGER
LAETITIA DUBAU
FRÉDÉRIC MAILLARD

ACS Catalysis 2020 10 (13) 7283-7294.

DOI: 10.1021/acscatal.0c01084

QUELLES PERSPECTIVES DE R&I POUR LES AÉROGELS?

La preuve de concept décrite ci-dessus a été réalisée au niveau du catalyseur, testé en électrolyte liquide sur une électrode spécifique de laboratoire. La prochaine étape vise à réaliser des tests au niveau de la cellule électrochimique ou assemblage membrane électrodes (AME), avant de passer au stade du stack, empilement de cellules, qui constitue le cœur de l'électrolyseur.

APERÇU DES PROJETS CONNEXES: VERS DE NOUVELLES PERSPECTIVES

Le projet MATHYLDE (ANR-22-PEHY-0011)²⁵, en partenariat avec l'ICGM, le LEP-MI, l'ICMMO, le LEMTA et Elogen, leader français de l'électrolyse, développe de nouveaux assemblages membrane-électrodes afin de réduire les coûts de production et de fonctionnement des électrolyseurs à basse température. Il bénéficie d'une aide de l'Etat géré par l'Agence Nationale de la Recherche au titre de France 2030 dans le cadre du PEPR Hydrogène.

Les aérogels décrits plus haut sont une des options explorées dans le projet pour la partie synthèse des matériaux.

25.
Programme et équipements
prioritaires de recherche
sur l'hydrogène décarboné,
Projet MATHYLDE.

Production d'hydrogène à partir de déchets biomasse: nouveaux catalyseurs pour le reformage de biogaz

CENTRE RAPSODEE, UMR CNRS 5302, IMT MINES ALBI

RENDRE LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR REFORMAGE DE BIOGAZ PLUS ÉCONOME EN ÉNERGIE

Pour décarboner la production d'hydrogène, la biomasse et les déchets ménagers représentent une source intéressante. Les centres d'enfouissement des déchets produisent en effet du biogaz en quantité importante. Ce biogaz, qui contient principalement du méthane (35-70 vol. %) et du dioxyde de carbone (30-50 vol. %), peut être utilisé comme matière première pour remplacer le gaz naturel dans la production de l'hydrogène renouvelable via le vaporeformage catalytique classique.

Dans cette optique, RAPSODEE a collaboré avec des entreprises locales en Occitanie pour développer la technologie VABHYOGAZ (procédé de conversion du biogaz issu des déchets en hydrogène)²⁶. Un pilote de cette technologie, produisant 10 kg d'hydrogène par jour, a été installé au sein de la structure de valorisation des déchets ménagers de Trifyl²⁷. Cependant, le procédé de vaporeformage classique utilise beaucoup d'énergie et un large excès de vapeur d'eau afin de protéger le catalyseur qui sert à accélérer les réactions chimiques souhaitées. Le procédé est donc encore loin d'être optimal en termes d'efficacité énergétique.

Le reformage à sec et l'oxydation partielle sont des solutions alternatives au vaporeformage. Mais malgré des résultats intéressants à l'échelle laboratoire²⁸, leur application à grande échelle industrielle est encore limitée, en raison de la désactivation des catalyseurs par un dépôt de coke (du carbone solide) qui inhibe leur fonctionnement.

Le tri-reformage est une combinaison des trois procédés mentionnés ci-dessus -vaporeformage, reformage à sec et oxydation partielle -, qui vise à optimiser la consommation d'eau et d'énergie, en particulier pour la valorisation du biogaz. RAPSODEE s'est donc concentré sur la question suivante:

Than Son Phan et al.,
Hydrogen production from
biogas: Process optimization
using ASPEN Plus*,
International Journal of
Hydrogen Energy, Volume 47,
Issue 100, 2022.

<u>ijhydene.2022.01.100</u>

Site de Trifyl

www.doi.org/10.1016/j.

28.

Thèse de Thanh Son Phan, Élaboration, caractérisation et mise en œuvre d'un catalyseur dans le reformage du biogaz en vue de la production d'hydrogène vert. Ecole nationale des Mines d'Albi-Carmaux, 2020.

Comment améliorer et optimiser l'efficacité énergétique du procédé de reformage de biogaz?

L'APPROCHE DÉVELOPPÉE DANS HYTREND ET LES RÉSULTATS OBTENUS

RAPSODEE a démontré que le tri-reformage est le procédé le plus prometteur pour optimiser l'efficacité énergétique du reformage de biogaz.

Le tri-reformage est la combinaison simultanée, dans un seul réacteur, de plusieurs réactions chimiques impliquant différents gaz contenus dans le biogaz, à savoir le méthane, l'oxygène, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. Le procédé permet de maximiser la production d'hydrogène à partir du biogaz tout en minimisant la formation de sous-produits indésirables tels que le monoxyde de carbone.

Biogaz (gaz naturel, oxygène, dioxyde de carbone, vapeur d'eau)

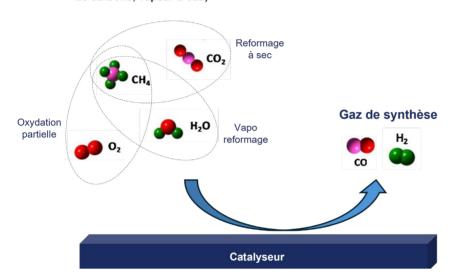


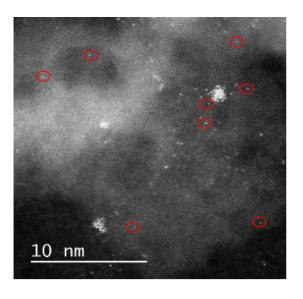
FIGURE 6
Principe du tri-reformage.

Les catalyseurs utilisés pour favoriser les réactions chimiques doivent être performants en termes d'activité (accélérer la réaction), de sélectivité (favoriser une réaction spécifique) et de stabilité (maintenir l'activité catalytique dans le temps), et ce dans des conditions sévères, c'est-à-dire avec un excès minimum d'eau et des températures élevées.

Les catalyseurs utilisés pour favoriser les réactions chimiques doivent être performants en termes d'activité (accélérer la réaction), de sélectivité (favoriser une réaction spécifique) et de stabilité (maintenir l'activité catalytique dans le temps), et ce dans des conditions sévères, c'est-à-dire avec un excès minimum d'eau et des températures élevées.

Dans le cadre du projet HyTREND, RAPSODEE a notamment développé et testé un certain nombre de catalyseurs à base d'atomes métalliques isolés (single atom catalysts - SAC). Dans ce type de catalyseur, les atomes métalliques, tels que ceux de nickel ou de platine, sont fixés sur la surface d'un support catalytique comme l'alumine ou l'hydroxyapatite (un phosphate de calcium) par des méthodes de dépôt particulières.

Comme illustré dans la Figure 7, grâce à la microscopie électronique en transmission, ces atomes métalliques isolés (les tous petits points blancs) ont pu être repérés.



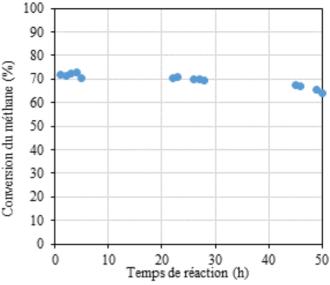


FIGURE 7

Vue microscopie (MET) d'un catalyseur du type Pt/A1203 contenant des atomes isolés de platine (cercles rouges).

FIGURE 8
Exemple d'un test
catalytique en tri-reformage
du méthane à 800°C et
1.4 bar. Mélange de gaz à
l'entrée du réacteur à lit
fixe: CHa:COa:HaO:O2=1:0,67:
0,03:0,1; débit du CHa=
45 NmL/min; 340 mg de
catalyseur Pt/Al2O3.

Comparé aux nanoparticules (association de plusieurs atomes), habituellement utilisées dans les catalyseurs solides classiques, ces atomes isolés présentent des propriétés physico-chimiques différentes, et peuvent conduire à des propriétés catalytiques particulières (par exemple en termes de stabilité et activité).

La Figure 8 montre un exemple de test catalytique sur un catalyseur à base d'alumine contenant des atomes isolés de platine. À 800 °C, soit une température relativement faible par rapport au vaporeformage industriel du méthane (900-950 °C), le catalyseur est déjà assez performant avec 70 % de conversion de méthane²⁹, et une bonne stabilité sur 50 heures consécutives de test.

«Les catalyseurs à base d'atomes métalliques isolés, mais aussi les sub-nano particules, ont un fort potentiel applicatif, du reformage de gaz à l'électrolyse en passant par l'hydrogénation directe du CO₂. Le projet HyTREND a mis en lumière ce potentiel et ouvre à la voie à des collaborations plus étroites entre les centres RAPSODEE et PERSEE au sein du Carnot M.I.N.E.S.»

Doan PHAM MINH Professeur, Directeur Adjoint, RAPSODEE

29.
Les pourcentages de conversion de méthane à 800°C, pour différents catalyseurs, varient de 33 à 99% dans la littérature. Thèse de Thanh Son PHAN.

POUR ALLER PLUS LOIN Les références du Centre RAPSODEE, IMT Mines Albi

SITE	THÈSES		
Laboratoire RAPSODEE	Élaboration, caractérisation et mise en œuvre d'un catalyseur dans le reformage du biogaz en vue de la production d'hydrogène vert	Catalytic valorization of greenhouse gases: from CO ₂ and CH ₄ to the synthesis of fine chemicals	
	THANH SON PHAN 2020	ALEJANDRO ALONSO PEREZ 2022	

QUELLES PERSPECTIVES DE R&I POUR CES NOUVEAUX CATALYSEURS?

Sur le reformage de biogaz, RAPSODEE continue à travailler avec un industriel en vue de l'adaptation de la technologie VABHYOGAZ à ses différentes sources de biogaz. La validation sera notamment réalisée avec un pilote de test catalytique dans la plateforme technologique VALTHERA à l'échelle TRL 4-5.

Les catalyseurs à base d'atomes métalliques isolés font également l'objet d'autres études au sein de RAPSODEE, notamment pour l'hydrogénation directe et en une seule étape du dioxyde de carbone en carburants liquides.

D'autres discussions avec le centre PERSEE ont été initiées autour de ces atomes isolés afin de concevoir de nouvelles électrodes pour l'électrolyse de l'eau.

APERÇU DES PROJETS CONNEXES : VERS DE NOUVELLES PERSPECTIVES

Le réacteur BEGREEN: un pilote polyvalent pour le reformage du méthane, la méthanation catalytique, ou encore la synthèse de carburants liquides à partir du CO₂: valthera.wp.imt.fr/tag/catalytique

Production d'hydrogène à partir de déchets de plastiques: études de procédés de thermo conversion

CENTRE RAPSODEE, UMR CNRS 5302, IMT MINES ALBI

VALORISER DES DÉCHETS PLASTIQUES CONTAMINÉS PAR LA VOIE THERMOCHIMIQUE

Tout comme la biomasse, les déchets plastiques présentent un potentiel de valorisation en hydrogène, via des procédés de thermo conversion, qui utilisent des températures élevées pour décomposer les matériaux en divers produits.

Les procédés en question sont à des stades préindustriels (démonstrateurs de petite échelle) et font face à de nombreux défis qui grèvent leur rentabilité et leur acceptabilité socio-environnementale: un coût d'investissement élevé dans les équipements nécessaires, une grande consommation d'énergie, un traitement complexe des sous-produits générés qui peuvent être dangereux pour l'homme ou l'environnement, et une qualité variable de l'hydrogène produit à la sortie. RAPSODEE a donc étudié la question suivante:

Comment améliorer la thermo conversion du plastique en vue de sa valorisation en hydrogène?

L'APPROCHE DÉVELOPPÉE DANS HYTREND ET LES RÉSULTATS OBTENUS

RAPSODEE a développé un équipement expérimental pour caractériser l'ensemble des composés issus de différents procédés de thermo conversion plastique, et analyser l'impact des paramètres: température, atmosphère réactive et temps de séjour.

Les plastiques sont constitués de molécules organiques de grande taille, composées d'un grand nombre d'atomes, essentiellement de carbone et d'hydrogène, reliés entre eux par des liaisons chimiques.

«Casser» ces grandes molécules en plus petites jusqu'à obtenir de l'hydrogène est complexe: il faut fournir beaucoup d'énergie pour rompre les liaisons chimiques, être sélectif dans ces ruptures de liaisons et le processus de décomposition peut entrainer des réactions secondaires formant des sous-produits indésirables tels que des goudrons et des composés aromatiques qui peuvent être dangereux pour la santé humaine et l'environnement.

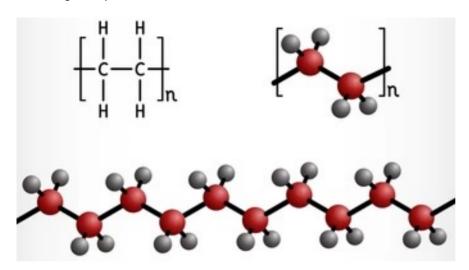


FIGURE 9
Formule chimique du
polyéthylène (le plastique
le plus utilisé): une
longue chaine de molécules
d'éthylène (Source MDPI).

Le laboratoire s'est focalisé sur trois procédés de thermo conversion proches de la pyrolyse, opérés à 1000 °C. Ces processus provoquent la décomposition du plastique en des molécules plus petites et plus légères, dans des états gazeux, liquide et solide. Ces molécules incluent notamment des hydrocarbures gazeux (méthane, butane, ...), des hydrocarbures liquides, des composés aromatiques (benzène, toluène, etc.) couramment appelés goudrons et du char (carbone solide avec des impuretés).

RAPSODEE a donc testé:

La pyrolyse

Soit un chauffage dans une atmosphère d'azote, sans oxygène ; i.e. une décomposition purement thermique.

La pyrolyse catalytique

Dans laquelle un catalyseur est ajouté (de l'aluminate de nickel), qui va réagir avec certains composés issus de la décomposition des plastiques (benzène, toluène...) et les décomposer à leur tour en des molécules plus petites (des gaz comme le butane).

La pyrogazéification

Soit une pyrolyse avec une atmosphère enrichie en vapeur d'eau, qui va réagir avec le char solide issu de la décomposition des plastiques pour former notamment de l'hydrogène.

Deux types de fours ont été utilisés pour mettre en œuvre ces procédés: un four vertical qui permet d'opérer les trois procédés sur des temps de séjour courts (quelques secondes), et un four horizontal pour opérer la pyrolyse sur des temps plus longs (de la dizaine de secondes à la minute).

À la sortie du four, le système de récupération des produits de la réaction est composé de :

L'unité de récupération de gaz condensables

qui comprend un circuit de trois barboteurs plongés dans un bain à -20°C. Le premier barboteur est rempli de billes d'acier qui visent à faire condenser les goudrons et autres molécules lourdes. Le deuxième barboteur contient un solvent (isopropanol) pour capter les molécules lourdes ayant passées la première étape. Le troisième barboteur sert de vase de garde pour protéger les éléments en aval.

En aval de cette unité

un sac de 25 litres

qui permet de capter les gaz non condensables.

Un compteur mètre à gaz

utilisé après la réaction pour déterminer le volume total de gaz collecté.





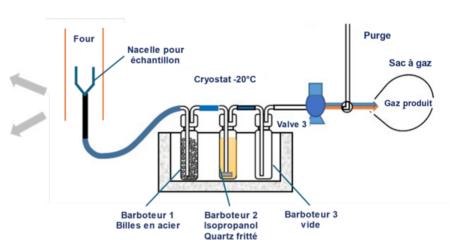


FIGURE 10 Schéma du dispositif expérimental avec échantillonnage des gaz et vapeurs produits.

Les procédés ont été testés sur trois types de déchets: des déchets verts (broyat de branches) afin de valider le protocole au vu des données de la littérature disponible sur ce matériau, du polyéthylène haute densité (PEHD) propre, et du PEHD contaminé, issu de bidons contenant des produits chimiques fournis par un industriel.

Les diagrammes ci-dessous montrent les résultats d'expérience sur les trois procédés, opérés à une température de 1000°C et un temps de séjour de l'échantillon de quelques secondes (four vertical). Le diagramme de gauche indique un rendement en gaz supérieur pour la pyrogazéification comparé aux pyrolyses catalytique et non catalytique. Le diagramme de droite montre que les gaz produits sont du monoxyde et dioxyde de carbone, de l'hydrogène, et du méthane.

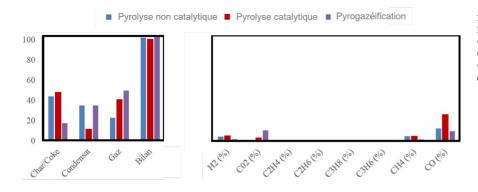


FIGURE 41 Bilan de matière du procédé et distribution en masse de phase (à gauche) et composition de la phase gaz (à droite).

Les solides produits sont des suies et l'on observe que la gazéification en génère significativement moins que les deux autres procédés. Quant aux matières condensables produites à haute température, il s'agit majoritairement de composés aromatiques (benzène, styrène...), comme indiqué dans le diagramme ci-dessous.

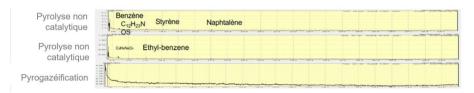


FIGURE 12
Analyse qualitative
de la composition des
matières condensables par
chromatographie gazeuse
- spectrométrie de masse
(intensité du signal VS
temps d'élution).

Afin de réduire la formation des suies, qui rendent plus complexe le traitement des gaz produits, des tests de pyrolyse ont été menés à une température plus modérée de 700°C, avec des temps de séjour plus ou moins longs de l'échantillon. À temps de séjour court (quelques secondes), les gaz produits sont majoritairement des hydrocarbures (propane, butane...) et très peu d'hydrogène ou de CO₂.

L'allongement du temps de séjour (30 secondes) permet la décomposition de ces hydrocarbures en molécules à chaine plus courte (butane, éthylène, méthane, $\mathrm{CO_2}$), mais va également favoriser les mécanismes de formation des aromatiques (benzène, toluène, naphtalène, etc.), voire des suies si la température de réaction est suffisamment élevée. Ces résultats expérimentaux sont conformes à ceux de la littérature sur le sujet et permettent de positionner des futures études à l'échelle pilote.

POUR ALLER PLUS LOIN

SITE

RAPSODEE

QUELLES PERSPECTIVES POUR LE DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL?

L'équipement développé est en cours de réutilisation dans le cadre du projet de recherche PAC3R (PACkaging, Recycling, Recyclability, Re-use of papers and cardboards) financé par l'ANR et lancé en 2023. Il permettra d'explorer des voies de valorisation des résidus de plastiques issus de matériaux composites d'emballage (tetrapak) après récupération des fibres de cellulose. Une thèse est en cours sur le sujet. Ce projet implique également d'autres laboratoires du Carnot M.I.N.E.S (Institut Henri FAYOL de MINES Saint-Etienne et CEMEF de Mines Paris - PSL).

Il est également utilisé pour caractériser des biomasses dans le projet européen SHE (Smart Home Energy: Development of an integrated and mobile solution for low-cost cooking and power generation) financé par le programme LEAP-RE (Long term Europe Africa Partnership on Renewable Energy).

Concernant l'étude de ces procédés, il serait intéressant de continuer à développer ces méthodes pour évaluer l'évolution des éléments présents dans le plastique et qui peuvent donner lieu à des molécules à caractère polluant ou toxique, ainsi que de travailler sur la valorisation à l'échelle pilote de ce type de déchets.

APERÇU DES PROJETS CONNEXES: VERS DE NOUVELLES PERSPECTIVES

Le projet PAC3R (22-PERE-0004) PACkaging, Recycling, Recyclability, Re-use of papers and cardboards

bénéficiant d'une aide de l'état géré par l'ANR au titre de France 2030 dans le cadre du PEPR Recyclabilité, recyclage et réincorporation des matériaux.

www.anr.fr/ProjetIA-22-PERE-0004

Le projet SHE (ANR-23-LERE-0003) Smart Home Energy: Development of an integrated and mobile solution for low-cost cooking and power generation

bénéficiant d'une aide de l'état géré par l'ANR dans le cadre du programme européen LEAP-RE.

www.anr.fr/Projet-ANR-23-LERE-0003

www.leap-re.eu/she

Contrôle des procédés de production: plateforme multi-capteurs de détection et caractérisation de gaz

Centre SPIN – UMR CNRS 5307, UMR CNRS 5600 – MINES Saint Etienne

SYSTÉMATISER LA DÉTECTION DE GAZ DANS LES PROCÉDÉS DE PRODUCTION

La détection de gaz dans les procédés de production d'hydrogène et de méthane vise deux enjeux: la sécurité, avec en particulier la détection de fuite de monoxyde de carbone (toxique) et d'hydrogène (explosif) et le contrôle, afin de vérifier par exemple la pureté de l'hydrogène nécessaire à la production de méthane.

Si de nombreux capteurs existent pour contrôler la qualité de l'air, intérieur ou extérieur, ceux-ci ne sont pas sélectifs (i.e. ils réagissent à plusieurs gaz) et ne permettent pas d'identifier les compositions et concentrations de chacun des gaz présents. La question étudée par le SPIN est donc la suivante:

Peut-on développer un système simple et économique de détection et caractérisation de multiples gaz, utilisable aux différentes étapes du procédé de production?

L'APPROCHE DÉVELOPPÉE DANS HYTREND ET LES RÉSULTATS OBTENUS

SPIN a développé une plateforme multi-capteurs pour la détection de gaz dans un mélange de monoxyde et dioxyde de carbone, d'hydrogène et de méthane (CO_2 , CO , H_2 , CH_4) et l'évaluation de la concentration de chacun des composants. Excepté pour le CO_2 , les capteurs disponibles sur le marché sont sensibles à plusieurs gaz (non sélectifs), avec des niveaux d'interférence variables. L'approche a donc visé à sélectionner des capteurs de technologies très différentes, fournissant des signaux distincts, qui puissent être traités conjointement de façon analogique.

TABLEAU 1 Sélection des capteurs.

	MARQUE	MODÈLE	TYPE	GAMME DE DÉTECTION (PPM)	GAZ DÉTECTÉ
EC-CO	Membrapor	CO/MF-1000	Electrochimique	0-1000	со
CATA	Figaro	TGS6812-D00	Catalytique	0-100 % LEL	H ₂ CH ₄ C ₃ H ₈
MOX	Figaro	TGS2612-D00	Semi-conducteur	1-25 % LEL	H ₂ CH ₄ C ₃ H ₈
CO2	Sensirion	SCD30	Infrarouge	0-40 %	CO ₂ (+HR et T)
EC - H ₂	Membrapor	H ₂ /M-4000	Infrarouge	0-4000	H ₂

Une électronique de pilotage et d'acquisition de données a été développée, composée d'une cellule instrumentée, et d'une partie logicielle (utilisation de Labview³⁰ pour l'acquisition des données capteurs et de Arduino³¹ pour le traitement des données numériques issues du capteur CO₂).

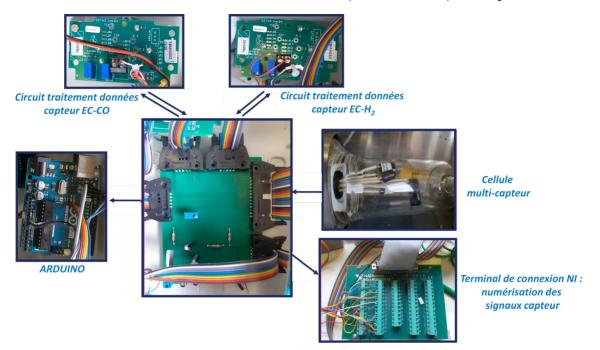


FIGURE 13 Différents composants de la plateforme multi-capteurs. La plateforme a d'abord été testée pour caractériser la réponse de chaque capteur à un seul gaz injecté dans l'air, puis avec des séquences impliquant deux gaz cibles différents dans l'air.

Sur la base des données acquises, deux types de modèles ont été élaborés afin de corréler la réponse des capteurs à la présence et la concentration des différents gaz.

Le premier basé sur une méthode de régression multilinéaire

est plus simple, il est moins précis mais potentiellement plus transportable, c'est à dire moins sensible au changement de conditions opératoires non désirées (température, pression, débits ou concentrations en gaz qui seraient en dehors des gammes de valeurs utilisées pour réaliser le modèle).

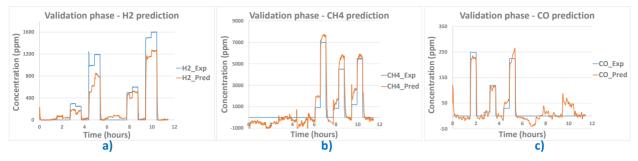
> L'autre type de modèle est basé sur une méthode de réseau de neurones artificiel

développé à partir d'une algorithmie itérative. Il est plus précis notamment en ce qui concerne les phénomènes non linéaires mais avec le risque plus important que la prédiction apportée soit détériorée dès lors que l'on change les conditions opératoires.

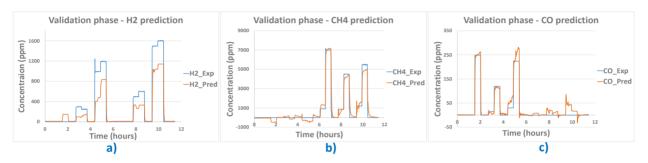
Dans une phase finale de validation, ces deux modèles ont été testés sur des séquences d'injection de CO, CH₄, H₂, seuls et sous forme de mélanges binaires, différentes de celles qui ont servies à créer les modèles. Les résultats montrent des performances de prédiction très satisfaisantes, avec entre 0 % et 30 % d'erreur suivant les gaz et le modèle utilisé. Dans le cas du méthane, pour lequel certains capteurs fournissent des réponses non linéaires, le modèle de réseau neuronal artificiel se révèle plus performant.

30. Labview

31. Arduino Les diagrammes qui suivent montrent les concentrations de gaz injectés dans le système de test (courbes en bleu) et les concentrations estimées par le modèle sur la base des données des capteurs (courbes en orange). On note un recouvrement important des deux courbes, et donc une bonne performance de prédiction des modèles.



Méthode PLS



Méthode ANN

FIGURE 14
Comparaisons des deux
modèles en phase de
validation (Méthode PLS:
multilinéaire: Méthode ANN:
réseau neuronal artificiel).

POUR ALLER PLUS LOIN Les références du SPIN, MINES Saint-Etienne

SITE	POSTER
<u>SPIN</u>	<u>Travaux réalisés</u>

QUELLES PERSPECTIVES DE R&I POUR LA PLATEFORME MULTI-CAPTEURS?

La méthode développée peut être répliquée pour mettre en œuvre et tester des mélanges ternaires ou d'autres compositions gazeuses.

D'autre part il serait intéressant de tester le vieillissement des capteurs, dont la dégradation impacte fortement la précision des prédictions. Le développement et la prise en compte d'un modèle de vieillissement dans les prédictions permettraient en effet de changer les capteurs moins souvent et donc de réduire le coût du contrôle.

Le faible coût du prototype (de l'ordre de 500 €) permet d'envisager des perspectives industrielles, en étendant l'analyse à d'autres mélanges de gaz de synthèse et à la détection de composés organiques volatiles. Cependant, les capteurs supportant des concentrations limitées, une étape de dilution serait nécessaire avant la mesure.



STOCKAGE D'HYDROGÈNE

Stockage de gaz en cavités salines: aspects thermodynamiques et géomécaniques liés au stockage de l'hydrogène Nouvelles formes de stockage pour la mobilité ou les applications stationnaires: évaluation du stockage H₂ par adsorption

S'il n'est pas produit à proximité immédiate de son lieu d'usage, l'hydrogène doit être stocké, transporté et distribué. En raison de sa faible densité énergétique (quantité d'énergie par unité de volume), il doit être comprimé ou liquéfié pour répondre aux usages envisagés (mobilité, chauffage, etc.). À titre d'exemple, l'hydrogène stocké dans les réservoirs des véhicules est comprimé à 350 ou 700 bars, quand la pression de l'hydrogène produit par électrolyse se situe entre 10 et 50 bars.

Les méthodes de stockage, sous forme liquide à basse température ou gazeuse à haute pression (en bouteille, citerne etc.), sont les plus répandues mais impliquent des conditions extrêmes de température (-253°C) ou de pression (700 bars) et présentent des défis économiques et sécuritaires significatifs, avec des coûts dépassant les 2 €/kg pour l'hydrogène liquide. Le stockage d'hydrogène est également un moyen stratégique pour stocker l'électricité d'origine renouvelable (solaire, éolien) par exemple durant les périodes où la production dépasse la consommation.

Un stockage massif est alors nécessaire ainsi que des cinétiques d'injection/soutirage rapides pour répondre aux variations de production d'électricité renouvelable. L'utilisation de cavités salines permet ce type de stockage, avec des coûts d'infrastructure de 0,2 à 0,6 €/kg selon Storengy. Cette technique est déjà utilisée au Royaume-Uni et aux États-Unis. En France, les massifs salins dans l'Est et le Sud-Ouest ont du potentiel, mais des ajustements du procédé sont nécessaires pour répondre aux propriétés spécifiques de l'hydrogène et aux besoins du marché. Aujourd'hui, seul un démonstrateur à Etrez dans l'Ain expérimente le stockage d'hydrogène souterrain sur un site jusqu'à lors dédié au gaz naturel.

D'autres alternatives fonctionnant à des pressions et températures plus modérées, notamment pour un déploiement de l'hydrogène à l'échelle territoriale peuvent être envisagées comme le stockage par piégeage dans un solide. Le projet HyTREND s'est donc penché sur les questions suivantes:

Le cyclage injection/soutirage rapide lié au stockage de l'hydrogène dans les cavités salines impacte-t-il les interactions entre l'hydrogène et l'environnement de stockage?

Géosciences a étudié la thermodynamique de l'hydrogène stocké et ses interactions avec les parois de la cavité (dissolution, perméation).

Comment comparer l'efficacité énergétique du processus de stockage d'hydrogène par adsorption avec celle des processus de compression et liquéfaction?

GEPEA a modélisé le processus de physisorption de l'hydrogène et a étudié son bilan énergétique.

Stockage & transport d'H₂ Procédé de compression Stockage en réservoir sous pression **Aspects** thermodynamiques et Hydrogène Stockage en cavités salines Mines Paris - PSL géomécaniques liés au gazeux & cavités minées revêtues Géosciences & CTP stockage de l'hydrogène en cavités salines Transport en conduite d'H₂ pur ou mélange CH₄ Transport en camion-citerne Procédé de liquéfaction Stockage en réservoirs Hydrogène enterrés et cavités minées liquide revêtues Stockage et transport en citerne (incluant bateau, tanker, hydrogénier) Autres Vecteurs liquides d'H₂ moyens de stockage et Hydrures métalliques Evaluation du stockage IMT Atlantique transport d'H2 d'hydrogène sur Matériaux d'adsorption **GEPEA** matériaux poreux

FIGURE 15
Sujets de recherche
des centres du groupe
H₂MINES autour du stockage
d'hydrogène, spécifiquement
étudiés dans HyTREND et
introduits dans le présent
chapitre.

Stockage de gaz en cavités salines: aspects thermodynamiques et géomécaniques liés au stockage de l'hydrogène.

CENTRES GEOSCIENCES ET CTP, MINES PARIS - PSL

COMPRENDRE L'IMPACT DU CYCLE D'EXPLOITATION RAPIDE DE L'HYDROGÈNE SUR L'INTÉGRITÉ DES CAVITÉS SALINES

Le stockage d'hydrocarbures liquides et gazeux en cavités salines présente plusieurs avantages dont une empreinte au sol réduite, de grands volumes de stockage et un environnement géologique stable et sécurisé, notamment du fait de l'étanchéité naturelle du sel, où les risques de fuites ou de défaillances structurelles sont réduits.

Utilisées pour le stockage du gaz naturel depuis près d'un siècle, ces cavités sont associées à un processus cyclique lent et saisonnier. Le gaz y est stocké pendant l'été et extrait pendant l'hiver.

Aujourd'hui, ces cavités salines sont envisagées pour le stockage d'hydrogène. Cette nouvelle application doit s'adapter à un rythme plus rapide. Il s'agit effectivement de stocker l'hydrogène produit par électrolyse pendant les périodes de surproduction d'électricité renouvelable, puis de le restituer lors des pics de consommations. Ainsi, l'utilisation de la cavité saline se fait à une échelle de temps infra-journalière, avec un cycle d'injection/soutirage rapide.

Cependant, ces cycles d'injection/soutirage rapides induisent de fortes contraintes thermiques et géomécaniques sur les cavités, pouvant affecter leur intégrité, leur stabilité et la capacité de stockage. Les variations de température et de pression auxquelles est soumis l'hydrogène stocké en fonction de l'utilisation de la cavité pourraient influencer ses interactions avec l'environnement et compromettre la pérennité du stockage.

Dans le cadre du projet HyTREND, Géosciences, en collaboration avec CTP, a souhaité répondre à la question suivante :

Le cyclage injection/soutirage rapide lié à l'exploitation de l'hydrogène impacte-t-il les interactions entre l'hydrogène et l'environnement du stockage?

L'APPROCHE DÉVELOPPÉE DANS HYTREND ET LES RÉSULTATS OBTENUS

Pour créer une cavité saline pour le stockage souterrain de gaz, un processus de lessivage est généralement utilisé. Tout d'abord, de l'eau est injectée dans la formation géologique saline, généralement du sel gemme. Cette eau dissout le sel, créant ainsi une cavité. Une fois aue la cavité atteint la taille souhaitée, elle est mise en gaz à une pression suffisante pour évacuer la saumure (eau très concentrée en sel) qui s'y trouve.

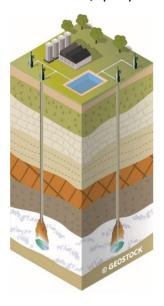


FIGURE 16 Schéma représentant une cavité saline. (Source Géostock)

Cette cavité peut alors être utilisée pour stocker divers gaz, y compris l'hydrogène, sous pression contrôlée (typiquement entre 100 et 200 bar) pour répondre aux besoins énergétiques. Des études géologiques approfondies et des modèles de simulation sont utilisés pour choisir des sites appropriés et garantir la sécurité et l'efficacité du processus de stockage.

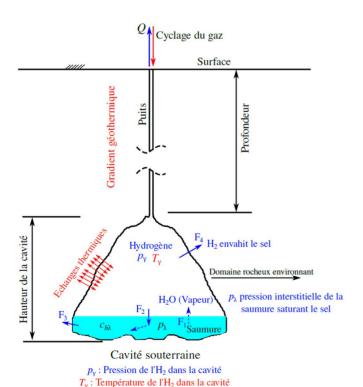


FIGURE 17 Échanges s'opérant dans une cavité saline entre 19 hydrogène stocké et son environnement.

F₄ → 1' eau s' évapore dans 1º H₂ stocké.

F → 1°H se dissout dans la saumure.

F_a → la saumure s'écoule dans la roche saline.

 $F_{A} \rightarrow 1^{9} H_{o}$ percole et se diffuse dans la roche saline poreuse.

Adapté de Abuaisha et a. .

Pour assurer un stockage pérenne d'hydrogène en cavité saline, il est important de comprendre tous les échanges s'opérant dans la cavité et les mécanismes de transport possibles de l'hydrogène tels que la dissolution du gaz dans la saumure, son humidification et le risque de migration dans la roche saline.

Le gaz stocké interagit en effet avec le sel de la paroi mais aussi avec la saumure résiduelle en fond de la cavité (Figure 17), affectant sa thermodynamique (échange de chaleur) et entrainant des réactions telles que la dissolution de l'hydrogène dans la saumure et son humidification.

Pour s'assurer de la qualité du gaz stocké et garantir l'intégrité et l'étanchéité du stockage, il est donc nécessaire de comprendre les aspects thermodynamiques liés au stockage de l'hydrogène et de rendre compte de ses interactions avec le milieu environnant. Des collaborations pluridisciplinaires sont alors essentielles.

THERMODYNAMIQUE DU STOCKAGE

Géosciences et CTP ont développé un pilote d'essais mobile instrumenté (Figure 18), d'une capacité de stockage de 12 L, pour étudier la répartition spatiale de la température, la dissolution du gaz dans une solution aqueuse et son humidité lors des phases d'injection, de soutirage et de pause. Ces essais ont été réalisés au sein de leur laboratoire commun³² dédié au stockage massif de l'énergie en souterrain. Cette plateforme s'appuie sur la mise en œuvre de moyens d'essais en laboratoire et de simulations numériques dédiées. Elle utilise également l'acquisition des données (monitoring de sites) pour la validation. Étant donné les importantes quantités de gaz impliquées, ce pilote a principalement été testé avec de l'hélium pour des questions de sécurité.

FIGURE 18
Pilote d'essai mobile
permettant d'étudier la
thermodynamique de la cavité
de stockage ainsi que la
dissolution du gaz et son
humidification. Le pilote a
été fabriqué par la société
Top Industrie.

Capteur de pression et manomètre

Support et disque de rupture

7 sondes de mesure d'humidité placées dans les plans axial et radial

Double enveloppe pour circulation de fluide caloporteur

Bain thermostat



Débitmètres (remplissage / soutirage)

Vanne double: un côté remplissage, un côté soutirage

15 thermocouples placés dans les plans axial et radial

Système de mesure de la masse de saumure au cours du temps

Vannes pour l'alimentation de la saumure et vanne de prélèvement de liquide

32.

www.geosciences.minesparis.psl.eu/wp-content/uploads/2020/02/ExtraCo-catalogue-plateformes-2019-HD-SMES-%c3%a9nergie.pdf

Au cours du cyclage, la température dans la cavité peut varier entre des valeurs négatives jusqu'à environ 80°C. Les essais réalisés au cours du projet ont permis de mettre une chose en évidence:

> la température de l'hydrogène en cyclage rapide à un instant donné n'est pas uniforme dans la cavité contrairement à l'hypothèse actuellement admise,

ce qui peut affecter le comportement thermodynamique du stockage et les échanges qui s'y opèrent entre les différents matériaux présents.

CINÉTIQUE DE LA DISSOLUTION D'HYDROGÈNE

Géosciences et CTP ont également étudié la dissolution de l'hydrogène dans une saumure de concentration spécifique et sa cinétique en utilisant un dispositif différent. Cette expérimentation a été menée sur un volume de gaz restreint, ce qui a permis de faire les tests en laboratoire avec de l'hydrogène. Les essais ont été effectués à différentes valeurs de pression et de température afin d'étudier les mécanismes qui régissent la cinétique de dissolution (diffusion et convection naturelle).

Les essais ont révélé que la dissolution de l'hydrogène dans une solution aqueuse est plus faible que celle du gaz de référence couramment stocké en cavités salines (méthane). La dissolution majeure se produit dans la phase de substitution de la saumure par le gaz (après la phase de lessivage). Pendant le cyclage, une fois que le processus est bien établi, la dissolution se poursuit à une échelle plus faible en raison de la variation des conditions thermodynamiques, mais le gaz continue tout de même à s'humidifier.

La connaissance de ce dernier paramètre est une donnée cruciale pour la conception des installations de surface, la présence d'humidité pouvant influencer leur intégrité structurelle (e.g. corrosion des équipements), ainsi que pour la préservation de la qualité de l'hydrogène. Par ailleurs, le stockage peut être envisagé dans une cavité à moitié pleine de saumure (pour des raisons d'optimisation de l'espace disponible, de stabilité structurelle ou de simplification des opérations) où le phénomène de dissolution jouera un rôle important.

MODÉLISATION NUMÉRIQUE DU SYSTÈME

En parallèle des expériences en laboratoire, une modélisation numérique utilisant les équations de la mécanique des fluides, a été entreprise pour interpréter les résultats expérimentaux et les appliquer à l'échelle de la cavité de stockage.

Préalablement au projet HyTREND, Géosciences a développé le logiciel DE-METHER, capable de représenter le comportement d'une cavité saline depuis sa formation par lessivage jusqu'à son abandon, en incluant les différentes phases de remplissage et d'exploitation. Ce logiciel prend en compte les échanges thermiques entre le puits et les couches de recouvrement, ainsi qu'entre les matériaux et les fluides présents dans la cavité et la roche saline. Il prend également en compte les types de sollicitations (e.g. cycles rapides d'injection/soutirage).

Les équations d'état de la saumure et de l'hydrogène ont été établies et intégrées dans le code pour une représentation complète et précise du système, tenant compte des conditions thermodynamiques du stockage, et de la dissolution du gaz dans la saumure et de son humidification.

Afin d'évaluer la capacité des cavités salines à retenir l'hydrogène de manière sûre et efficace, et proposer de nouvelles approches pour garantir cette sécurité, l'endommagement du sel lié à l'exploitation de la cavité et son effet sur l'étanchéité de la roche hôte doivent être considérés.

Pour étudier le risque de migration de l'hydrogène dans un sel intact ou endommagé mécaniquement, Géosciences a élaboré un dispositif original basé sur une nouvelle méthode de mesure du transfert de masse entre le gaz et la roche. Ce dispositif qui tient compte des effets de pression et de température est en cours de validation dans d'autres projets nationaux. Une fois validé, un modèle rhéologique couplant l'endommagement du sel avec les propriétés de transfert de l'hydrogène sera établi et intégré dans les codes de calcul de Géosciences pour une application à l'échelle du stockage.

«Un stockage souterrain sécuritaire ne se limite pas à la profondeur du sol, mais embrasse toutes ses dimensions physiques. Pour y parvenir, une collaboration pluridisciplinaire est indispensable, réunissant énergéticiens, thermodynamiciens, chimistes, géologues, géomécaniciens et géochimistes. Les échanges avec l'industrie et la sensibilisation des élus et des communautés locales sont également primordiaux pour offrir un avenir énergétique sûr et durable.»

Faouzi Hadj Hassan Enseignant-chercheur, Géosciences

POUR ALLER PLUS LOIN Les références de Géosciences et CTP, Mines Paris - PSL

(SITES)

<u>Géosciences</u> <u>CTP</u>

THÈSE

Thermodynamic study of complex systems containing gas, water, and electrolytes: application to underground gas storage.

SALAHEDDINE CHABAB

2020 · ENGLISH Chemical and Process Engineering. Université Paris sciences et lettres

NNT: 2020UPSLM069 • tel-03268414

(ARTICLES SCIENTIFIQUES)

Geothermal effects on CO₂ dissolution kinetics in brine: A non-dimensional model for underground storage in salt caverns.

ABUAISHA, M.
ROUABHI, A.
HADJ-HASSEN, F.
EATON,D.W.
TAYEB, F.
VALTZ, A.

2023
Gas Science and Engineering
DOI: 40.4046/j.jgsce.2023.205076

Is the hypothesis of a uniform thermodynamic state still valid in hydrogen underground caverns during fast cycling.

ABUAISHA, M. ROUABHI, A.

2022

Proceedings of the 3rd International Conference on Coupled Processes in Fractured Geological Media: Observation, Modeling, and Application. USA, Berkeley, 14-16 November

minesparis-psl.hal.science/hal-03887252

Hydrogen migration in rock salt during cycling in underground caverns.

ABUAISHA, M. ROUABHI, A. JOËL, B HADJ-HASSEN, F

2022

Proceedings of the 3rd International Conference on Coupled Processes in Fractured Geological Media: Observation, Modeling, and Application. USA, Berkeley, 14-16 November

A on hydrogen migration in rock salt for tight underground storage with an insight into a laboratory setup.

ABUAISHA, M. BILLIOTTE, J.

2021 Journal of Energy Storage

38: 102589

Measurements and predictive models of high-pressure H₂ solubility in brine (H₂O+ NaCl) for underground hydrogen storage application.

CHABAB, S.
THEVENEAU, P.
COQUELET, C.
CORVISIER, J.
PARICAUD, P.

2020

International Journal of Hydrogen Energy, 45(56)

<u> 00I : 10.1016/j.ijhydene.2020.08.192</u>

QUELLES PERSPECTIVES DE R&I POUR LE STOCKAGE D'HYDROGENE EN CAVITES SALINES?

Les développements réalisés dans le projet ont permis le lancement de trois nouveaux projets nationaux et européens (voir encart ci-après), dont l'axe principal est l'étude du phénomène de perméation de l'hydrogène dans unsel intact ou endommagé mécaniquement.

La rhéologie du sel, i.e. l'étude de sa déformation et de son écoulement sous l'effet d'une contrainte appliquée, son endommagement par traction ou dilatance, et l'évaluation de son étanchéité à l'hydrogène suite à cet endommagement doivent également être intégrés dans la modélisation.

Enfin, pour ce qui est du phénomène de dissolution et d'humidification de l'hydrogène au contact de la saumure, le développement de gaz microbien et la formation de gaz toxiques restent des sujets à étudier.

APERÇU DES PROJETS CONNEXES: VERS DE NOUVELLES PERSPECTIVES

Projet InterCarnot (Carnot M.I.N.ES / Carnot Icéel) (H₂toSALTCAV)

Stockage d'hydrogène en cavité saline pour la transition énergétique.

Projet RockStorHy
(ANR-21-CE05-0027)

Étude multiéchelle expérimentale et numérique du fluage du sel gemme pour le stockage souterrain d'hydrogène, financé par l'ANR.

Projet CITEPH (2023-34-1)
Tightness of Hydrogen Storage
in Salt Caverns

Projet FrHyGe: Full qualification in France of large-scale Hydrogen underground storage and replication from Germany to all European countries

financé par la Commission Européenne dans le cadre du Clean Hydrogen partnership.

Nouvelles formes de stockage pour les applications stationnaires: évaluation du stockage H₂ par adsorption

LABORATOIRE GEPEA, UMR 6144, IMT ATLANTIQUE

LE STOCKAGE D'HYDROGÈNE SOUS FORME SOLIDE

Le stockage par piégeage dans un solide présente des avantages majeurs pour de nombreuses applications stationnaires où la compacité, la sécurité et la basse pression sont à privilégier. Il s'agit notamment de l'alimentation en énergie de secours pour des installations critiques (hôpitaux, centre de données et infrastructures de télécommunication, etc.) ou pour des sites isolés (stations météorologiques, sites industriels éloignés, etc.).

Parmi les techniques de «stockage solide», le stockage par adsorption physique, ou physisorption, consiste à «retenir» l'hydrogène sur la surface de matériaux poreux sans réaction chimique, par l'effet des forces intermoléculaires. Cette adsorption augmente avec la pression du gaz et est d'autant plus importante que la température est plus basse (typiquement à la température de l'azote liquide) et que la surface d'interaction avec le solide est plus grande. Étant purement physique, la physisorption est parfaitement réversible: elle diminue lorsqu'on abaisse la pression et/ou que la température augmente.

Cette technique se présente comme une des options prometteuses à explorer car elle permet d'atteindre une masse volumique élevée (jusqu'à 255 kg/m³)³³, une réversibilité et une sécurité accrue comparée à d'autres méthodes de stockage chimique.

La majorité des travaux de recherche menés jusqu'à lors se sont intéressés à la conception et à la caractérisation de matériaux poreux et à l'évaluation de leur capacité d'adsorption-désorption. En revanche, l'évaluation de l'efficacité énergétique du procédé est rarement abordée, en particulier par rapport aux méthodes conventionnelles de stockage de l'hydrogène sous forme liquide ou comprimée. L'unité de recherche GEPEA a donc étudié la question suivante:

33.
Selon le critère de
Switendick. Borgschulte A
et al., Inelastic neutron
scattering evidence for
anomalous H-H distances
in metal hydrides. Proc
Natl Acad Sci U S A. 2020
Feb;117(8) 4021-4026.
www.doi.org/10.1073/
pnas.1912900117

Comment comparer l'efficacité énergétique du procédé de stockage d'hydrogène par adsorption avec celle des procédés de compression et liquéfaction?

L'APPROCHE DÉVELOPPÉE DANS HYTREND ET LES RÉSULTATS OBTENUS

Pour comparer l'efficacité énergétique du procédé de stockage d'hydrogène par physisorption avec les procédé de compression et liquéfaction, GEPEA s'est d'abord intéressé à la modélisation du processus.

Afin de mener une évaluation précise des besoins en énergie thermique et électrique du stockage par adsorption, il est important de tenir compte de la dynamique du système et des variations transitoires des paramètres de fonctionnement tels que:

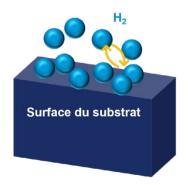
la pression

la température

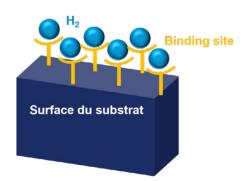
les quantités d'hydrogène accumulées dans le réservoir au cours des étapes de chargement et de déchargement.

La simulation du processus d'adsorption dynamique pendant la charge et la décharge d'hydrogène nécessite le développement de modèles basés sur des bilans de masse et d'énergie pour décrire le comportement de la phase gazeuse du réservoir de stockage.

Un modèle universel a été élaboré par GEPEA sous MATLAB, validé à partir de trois études de cas expérimentales tirées de la littérature. Ces études portent sur le stockage d'hydrogène opéré en conditions dynamiques dans des réservoirs cryogéniques de laboratoire (réservoirs refroidis aux parois à des températures généralement inférieures à -150°C par immersion dans un bain d'azote liquide), contenant différents types de matériaux adsorbants, comme des charbons actifs ou des réseaux organo-métalliques (metal organic frameworks, MOF).



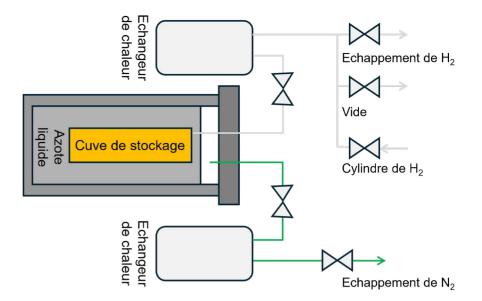
Physisorption/ Désorption



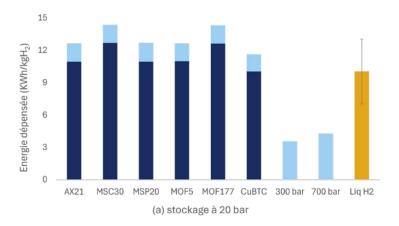
Chimisorption

FIGURE 19
Illustration simplifiée du processus de physisorption comparé à celui de chimisorption (conduisant souvent à la dissociation de la molécule).

FIGURE 20 Représentation schématique d'un des cas expérimentaux (Source: Paz et al., 2023).



Le modèle développé permet de décrire les évolutions de la température moyenne du lit adsorbant et celles des quantités adsorbées et désorbées au cours de cycles de modulation de pression, et de quantifier les besoins énergétiques de procédé, en particulier associés à la production d'azote liquide permettant le refroidissement aux parois du réservoir. Les simulations ont été conduites pour une variété de matériaux adsorbants portés à des niveaux de température cryogéniques, dans différentes conditions de pression d'adsorption et désorption, et de les comparer à d'autres méthodes de stockage telles que la liquéfaction et la compression.



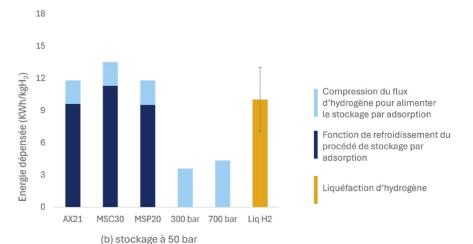


FIGURE 21
Energie dépensée pour le stockage hydrogène par adsorption pour différents matériaux, comparé au stockage par compression et liquéfaction. (a) stockage à 20 bar, -150°C, (b) stockage à 50 bar, -150°C. Adapté de Paz et al, 2023.

La Figure 20 donne une représentation schématique d'un des cas expérimentaux. Le banc d'essai consiste en un réservoir rempli de charbon actif AX-21 immergé dans un bain d'azote liquide, complété par un système de contrôle du flux d'hydrogène à l'entrée et à la sortie, des capteurs de pression et des thermocouples situés à l'intérieur du réservoir pour mesurer l'évolution de la température pendant les différentes phases du cycle de charge-décharge.

Les conduites d'hydrogène et d'azote sont équipées d'échangeurs de chaleur immergés dans l'eau pour réchauffer la ligne d'échappement et l'hydrogène afin de permettre la mesure du débit et de la pression de l'hydrogène pendant la décharge avec des instruments qui ne sont pas conçus pour des températures cryogéniques.

La Figure 21 présente les résultats obtenus pour le stockage d'hydrogène par adsorption à 20 bar et 50 bar, comparés à la compression ou la liquéfaction. L'énergie nécessaire pour stocker l'hydrogène dans un système à base d'adsorbant est d'environ 13 kWh par kilogramme d' H_2 , ce qui est proche de la consommation énergétique d'un procédé de liquéfaction, rapporté entre 7 et 13 kWh par kilogramme d'hydrogène liquide selon les données de la littérature scientifique. Les charges énergétiques les plus basses ont été calculées pour le stockage par compression, avec des valeurs de 3,52 kWh par kg d' H_2 à 300 bars et 4,2 kWh par kg d' H_2 à 700 bars, ce qui concorde bien avec les données de la littérature.

Il apparait que quels que soient les différents matériaux adsorbants considérés, le stockage de l'hydrogène par adsorption à des conditions cryogéniques présente un bilan énergétique équivalent aux méthodes de stockage conventionnelles. Ceci est lié à la nécessité de produire de l'azote liquide pour refroidir le réservoir à une température cryogénique (inférieure à -150°C). L'intensification des échanges thermiques permettant de maintenir le lit adsorbant à très basse température constitue donc un enjeu pour accroître le potentiel de cette technologie. Par ailleurs, d'autres facteurs doivent aussi être considérés, tels que la compacité de l'équipement, les coûts d'investissement, d'opération et de maintenance, ainsi que les problèmes de sécurité, qui n'ont pas été abordés dans le cadre de cette étude.

POUR ALLER PLUS LOIN Les références de GEPEA, IMT Atlantique

SITES

GEPEA

www.imt-atlantique.fr/fr/recherche-innovation/collaborer/projet/hytrend

ARTICLE SCIENTIFIQUE

Dynamics of Hydrogen Storage through Adsorption: Process Simulation and Energy Analysis.

> PAZ, L. GREKOV, D.I. PRÉ, P.

Processes 2023, 11, 2940.

DOI: 10.3390/pr11102940

QUELLES PERSPECTIVES DE R&I POUR LE STOCKAGE D'H2 PAR PIÉGEAGE DANS UN SOLIDE?

Aujourd'hui deux voies sont envisagées pour améliorer les performances du stockage d'hydrogène par piégeage dans un solide:

- Dans le cas de la physisorption, la configuration du réservoir est à étudier pour intensifier les transferts de chaleurs avec le fluide de refroidissement. Une analyse technico-économique globale devrait également être menée.
- La formulation de matériaux hybrides, nanostructurés est une voie à explorer afin de dépasser les limitations thermodynamiques et cinétiques inhérentes aux processus de physi- et chimisorption.



USAGE ET VALORISATION DE L'HYDROGÈNE ET DE SES CO-PRODUITS

Captage de CO₂ dans les fumées de combustion: régénération de solvant par microondes Conversion de CO₂ en méthane par méthanation biologique Aide à la décision pour le déploiement de l'hydrogène comme vecteur énergétique à l'échelle d'un territoire

Valorisation de l'oxygène co-produit par électrolyse de l'eau: couverture des besoins locaux de mobilité et des établissements hospitaliers Considérations socioenvironnementales

La France, comme l'Europe, s'est dotée d'un objectif ambitieux dans le cadre de la transition énergétique: diminuer de 55 % les émissions nationales de gaz à effet de serre (GES) d'ici 2030 par rapport à leur niveau de 1990³⁴. L'atteinte de cet objectif passe par une transformation majeure de ses territoires, et notamment des secteurs de la mobilité, de l'industrie et de l'énergie qui représentent à eux seuls 60 % des émissions de GES.

En déployant une production d'hydrogène renouvelable de 6,5 GW en 2030, ambition inscrite dans la stratégie nationale, l'équivalent de 6 millions de tonnes de CO_2 chaque année pourrait être évité (c. les émissions de la ville de Paris)³⁵ et permettrait de positionner la France sur un marché international en pleine croissance.

Si aujourd'hui la production d'hydrogène reste émettrice de CO_2 , la capture, l'utilisation et le stockage du CO_2 est une voie explorée par les industriels pour en réduire l'empreinte carbone. Le CO_2 capturé peut en effet être utilisé dans diverses applications telles que la production de carburants synthétiques, de plastiques et de produits chimiques, créant de nouvelles opportunités économiques et réduisant la dépendance à l'égard des combustibles fossiles.

De la mobilité à l'industrie, de l'énergie aux infrastructures, il est attendu que l'hydrogène bas carbone touche de nombreux pans de notre économie, aidant ainsi à décarboner notre société tout en garantissant sécurité et stabilité énergétiques. Cette ambition impose en revanche plusieurs défis à relever par l'ensemble des acteurs publics comme privés, pour favoriser le développement de la filière. Cette impulsion passera notamment par: la valorisation du CO_2 • la création de synergies territoriales et la valorisation des co-produits de l'hydrogène • la sécurisation des usages et la sensibilisation du public • la compréhension des impacts environnementaux • le développement des compétences pour les industries. Dans ce contexte, le projet HyTREND s'est intéressé aux sujets suivants:

Stratégie nationale bas carbone, 04/2020

35.
Ministère de la transition écologique et la Cohésion des territoires - L'hydrogène et ses avantages, 02/2021

Comment améliorer la performance énergétique du procédé de captage de CO₂ par absorption dans les fumées de combustion?

CTP et GEPEA ont étudié la régénération de solvants par microondes.

Quel est le potentiel de la méthanation biologique pour la valorisation du CO₂?

Le LSR a étudié l'influence des composés organiques volatils sur les performances de la réaction.

Comment optimiser les trajectoires d'investissement à l'échelle d'un territoire?

Grâce à la modélisation, PERSEE a analysé le rôle des différentes technologies de production d'hydrogène dans la décarbonation progressive d'un cluster industriel.

Comment les besoins en oxygène des établissements hospitaliers peuvent être intégrés dans une stratégie plus large de développement de l'hydrogène?

Une analyse des synergies territoriales a été conduite par l'équipe ERT.

Enfin, les enjeux sociétaux et environnementaux pour développer une filière durable ont été étudiés par le CSI, le LSR, l'institut Henri FAYOL et O.I.E.

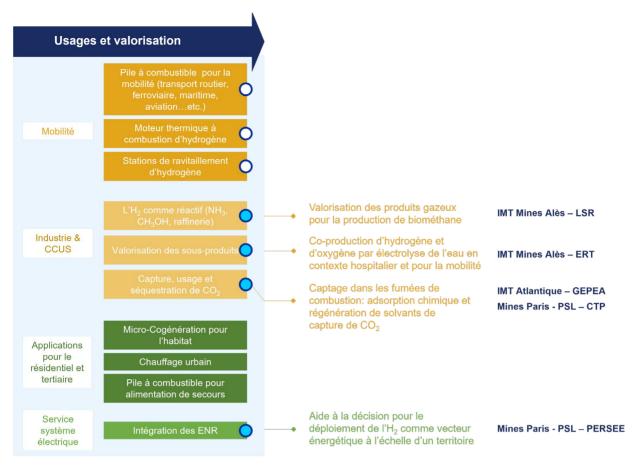


FIGURE 22 Sujets de recherche des centres du groupe H₈ MINES autour des usages de 1º hydrogène et de la valorisation de ses coproduits, spécifiquement étudiés dans HyTREND et introduits dans le présent chapitre.

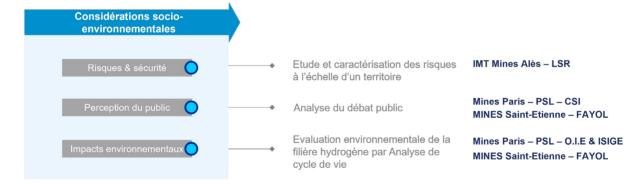


FIGURE 23
Sujets de recherche des centres du groupe Ha MINES sur les enjeux sociétaux et environnementaux pour développer une filière durable, spécifiquement étudiés dans HyTREND et introduits dans le présent chapitre.

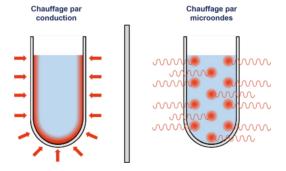
Captage de CO₂ dans les fumées de combustion: régénération de solvant par procédé microondes

LABORATOIRE GEPEA, UMR 6144, IMT ATLANTIQUE CENTRE CTP, MINES PARIS - PSL

AMÉLIORER LA PERFORMANCE ÉNERGÉTIQUE DU PROCÉDÉ DE CAPTAGE PAR ABSORPTION

La capture associée au stockage et à la réutilisation du dioxyde de carbone (CO_2) est une piste de réduction des émissions de gaz à effet de serre. Le captage post-combustion (dans les fumées) est l'une des technologies les plus matures, mais requiert des innovations afin d'en améliorer les performances économiques et énergétiques. Pour séparer le dioxyde de carbone des autres composants des fumées (vapeur d'eau, oxygène, azote...), le procédé de référence est l'absorption par une solution d'amines, dans lequel le CO_2 est chimiquement absorbé par un solvant. Ce dernier est ensuite régénéré thermiquement afin de récupérer le CO_2 , via un processus d'extraction à la vapeur d'eau à $120-150^{\circ}C$, très énergivore.

FIGURE 24 Illustrations des procédés de chauffage par conduction et par microondes.



Le GEPEA (IMT Atlantique) via le projet ANR WAVEINCORE³⁶ (2019-2024) explore un procédé alternatif de régénération thermique de ces solvants par irradiation microondes, qui permet un chauffage rapide, direct et sélectif des composants, avec des pertes de chaleurs réduites et une meilleure homogénéisation de la température du solvant. De plus, s'affranchissant de la consommation d'eau, le procédé gagne en sobriété et flexibilité. Dans le cadre de cette recherche, le laboratoire a collaboré avec le CTP afin de caractériser les propriétés diélectriques et d'équilibre chimique de nouveaux solvants aminés, alternatifs à la solution de référence à base de monoéthanolamine (MEA), par ailleurs dégradable, toxique et corrosive. Dans ce contexte, GEPEA et CTP ont exploré la question suivante:

36. Projet ANR-19-CE05-0027

Quels solvants à base de mélanges d'amines présentent les meilleures propriétés en vue d'une mise en œuvre en procédé de captage CO₂ combiné à une régénération par microondes?

L'APPROCHE DÉVELOPPÉE DANS HYTREND ET LES RÉSULTATS OBTENUS

Les travaux de recherche ont couvert deux axes d'étude: l'évaluation des propriétés thermodynamiques d'absorption de CO_2 de différents solvants aminés, qui sont aujourd'hui très peu documentées ; et la caractérisation et modélisation des propriétés diélectriques d'un solvant aminé chargé à des concentrations variables en CO_2 en vue d'évaluer son aptitude à la désorption thermique sous microondes.

Sur le premier axe, le CTP a testé trois solvants amines (Méthyldiéthanolamine MDEA, Diéthanolamine et 2-Amino-2-méthyl-1-propanol) afin de caractériser leur enthalpie d'absorption, c'est à dire l'énergie thermique libérée lors de la dissolution du $\rm CO_2$ dans le solvant. Pour ce faire, un dispositif expérimental a été mis en place à l'aide d'un calorimètre permettant de mesurer la chaleur échangée lors des réactions chimiques impliquées. L'influence de la température, de la pression et de la concentration en amines des différents solvants a également été étudiée.

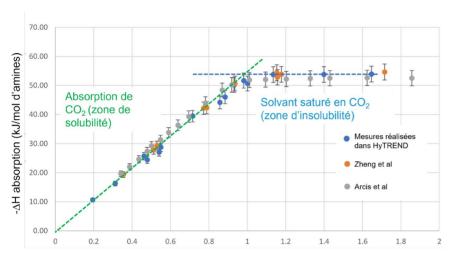


FIGURE 25 Chaleur d'absorption en fonction de la charge en CO₂ (MDEA 30wt%).

Charge en CO₂ (mol de CO₂/mol d'amines (MDEA))

Les résultats obtenus sont très en ligne avec les quelques données disponibles de la littérature. La Figure $\,$ 25 ci-contre présente l'enthalpie en fonction du taux d'absorption de $\rm CO_2$ du Méthyldiéthanolamine (à une pression de 5 bar et une température de 50°C). Les points bleus indiquent les mesures réalisées, les points gris et oranges les valeurs mentionnées dans la littérature. La zone gauche du graphique montre la phase d'absorption, la zone de droite montre le point de saturation du solvant.

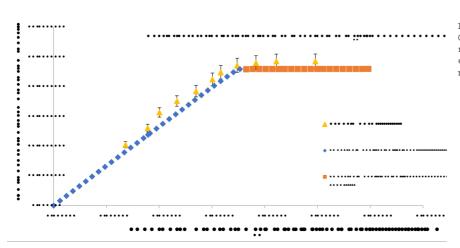


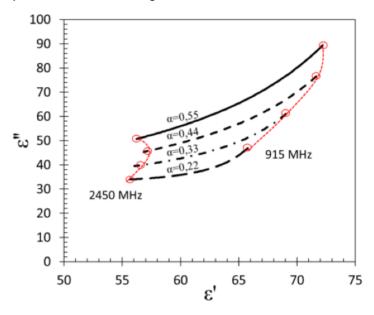
FIGURE 26 Comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par modélisation.

Les tests ont permis d'identifier le solvant présentant la capacité d'absorption la plus élevée. Enfin, un modèle thermodynamique de l'équilibre chimique a été développé en utilisant l'outil de simulation des procédés Aspen Plus³⁷, qui a permis de reproduire avec succès les résultats expérimentaux sur trois solvants étudiés (Figure 26).

Concernant le second axe d'étude, IMT Atlantique en collaboration avec Oniris (GEPEA UMR 6144) ont développé, dans le cadre du projet WAVEINCORE, une méthodologie de mesure des propriétés diélectriques de solvants à des teneurs en CO₂ dissoutes et des températures variables.

Pour rappel, le chauffage par microondes utilise des ondes électromagnétiques de haute fréquence pour chauffer certaines molécules. Chaque matériau réagit différemment à ces ondes: ce sont ses propriétés diélectriques qui déterminent son aptitude à absorber l'énergie des microondes et la convertir en chaleur.

FIGURE 27 Effet du taux de carbonation sur la dispersion diélectrique de la solution aqueuse de MEA à la température de 20°C.



Les études menées pour HyTREND ont permis de mesurer les variations du facteur de perte caractérisant l'aptitude du solvant à dissiper sous forme de chaleur l'énergie électromagnétique, et celles de la constante diélectrique fonction de la fréquence (915-2450 MHz), de la température et de la charge en CO_2 .

Les données expérimentales ont mis en évidence l'effet de la concentration ionique et de l'agitation moléculaire sur l'accroissement du facteur de perte de la solution aminée, qui s'avère de près d'un ordre de grandeur plus élevé que celui de l'eau pure. Les résultats ont montré que ce type de solvant est donc très adapté au chauffage par microondes. Ces caractérisations ont été complétées par le développement d'un modèle qui rend compte des interactions chimiques et des propriétés de dispersion diélectrique de la solution aminée.

37. Les procédés Aspen Plus

«À l'heure actuelle, il existe encore de nombreux verrous sur le captage de CO₂ et peu de démonstrateurs industriels. HyTREND a permis de soutenir nos recherches qui visent à explorer de nouvelles voies technologiques pour répondre aux enjeux de faisabilité et durabilité de ces procédés.»

Pascaline Pré

Enseignante-Chercheuse, responsable de l'équipe VERTE « Valorisation Energie/matière des Résidus et Traitement des Emissions », GEPEA UMR 6144.

POUR ALLER PLUS LOIN Les références de GEPEA, IMT Atlantique et du CTP, Mines Paris - PSL

SITES

GFPF A

www.ctp.minesparis.psl.eu

ARTICLE SCIENTIFIQUE

Thermophysical Properties of Gas/Liquid mixtures For Carbon Capture, Belkacem SAMAR, Msc. Petroleum Production Engineering n 2021

QUELLES PERSPECTIVES DE R&I POUR LES SOLVANTS AMINES ET LA RÉGÉNÉRATION PAR MICRO-ONDES?

Concernant la capacité d'absorption des amines, il serait intéressant de mieux connaître l'influence de la pression, de la concentration et de la structure moléculaire de l'amine sur l'enthalpie d'absorption CO_2 . D'autres solvants tels que les solutions aqueuses d'amines démixantes pourraient également être étudiées, du fait de leur grandes stabilité thermique et capacité de réutilisation. Enfin, des travaux supplémentaires sont nécessaires concernant le modèle thermodynamique développé.

Sur la régénération de solvants par microondes, les travaux engagés se poursuivent dans le projet WAVEINCORE. Ce projet inclut la mise en œuvre du procédé de désorption sous microondes à l'échelle expérimentale, complétée de la modélisation des performances de régénération prenant en compte la dissipation thermique de l'énergie électromagnétique incidente par les différents constituants du contacteur gaz-liquide. Ces études ont conduit au dimensionnement et à la fabrication d'un équipement prototype évalué à l'échelle du laboratoire.

Le sujet de l'intensification du captage CO_2 prend une importance croissante auprès des industriels, et plusieurs collaborations sont en cours et en préparation, impliquant notamment la mise en œuvre de contacteurs compacts (modules membranaires) pour le traitement d'émissions industrielles, ou le développement de nouveaux procédés appliqués au captage atmosphérique de CO_2 (Direct Atmosphere Carbon Capture).

Enfin, l'étroite coopération que ce projet a initiée entre le CTP et le GEPEA, du fait d'expertises très complémentaires, se poursuit dans le cadre de travaux de thèses.

APERÇU DES PROJETS CONNEXES: VERS DE NOUVELLES PERSPECTIVES

Projet <u>WAVEINCORE</u>, prototype d'absorption/désorption de CO₂ et régénération par microondes, en collaboration avec l'industriel SAIREM, qui a conçu et fabriqué des équipements dédiés.

Conversion de CO2 en méthane par méthanation biologique

LABORATOIRE LSR, IMT MINES ALES

EXPLORER LE POTENTIEL DE LA MÉTHANATION BIOLOGIQUE

Afin de décarboner l'industrie et atteindre les objectifs climatiques, la méthanation émerge comme une technologie prometteuse. En utilisant l'hydrogène comme matière première, la méthanation offre la possibilité de valoriser le dioxyde de carbone (CO₂) en méthane synthétique (CH₄), un combustible qui peut remplacer les combustibles fossiles dans de nombreuses applications industrielles et énergétiques.

Le CO₂ provient essentiellement de fumées de combustion ou de gaz de synthèse issu de la valorisation de déchets (appelé syngaz ou gaz synthétique)³⁸.

Pour assurer la conversion du CO_2 en $CH_{4\prime}$ deux voies de méthanation existent : thermochimique et biologique.

La méthanation thermochimique ou catalytique prend place dans un réacteur en présence d'un catalyseur à base de nickel. Le catalyseur est particulièrement sensible aux impuretés présentes dans les gaz et le procédé opère à des températures élevées (au-delà de 500-600°C) qui peuvent entraîner une altération du catalyseur.

La méthanation biologique est un procédé récent qui consiste à convertir le ${\rm CO}_2$ (notamment présent dans le syngaz) en présence d'hydrogène et de bactéries anaérobies méthanogènes, pour produire du méthane. Cette voie de méthanation est intéressante car les températures optimales se situent aux environs de 35 °C, jusqu'à 60 et 65°C selon le type de microorganismes et présente une bonne tolérance aux impuretés telles que le soufre, induisant un prétraitement des gaz plus simple à mettre en œuvre. L'efficacité de la réaction dépend essentiellement de la disponibilité en hydrogène pour ces microorganismes. Néanmoins, un frein à l'utilisation du syngaz comme source de carbone pour produire du biométhane est lié à la présence de monoxyde de carbone et de composés organiques volatils. Ces polluants sont susceptibles d'entraîner un dysfonctionnement de la microflore assurant la conversion du méthane. Le LSR s'est donc posé la question suivante:

Quelle est l'influence des composés organiques volatils (COV) présents dans le gaz synthétique sur les performances de la réaction de méthanation biologique?

38.
Pour plus d'informations,
vous pouvez consulter les
travaux de RAPSODEE à ce

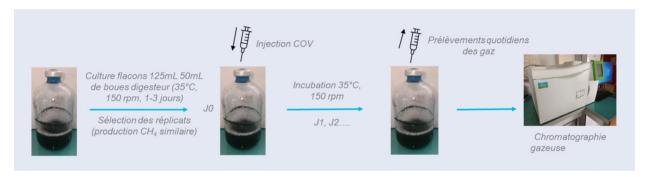
sujet dans le chapitre 2.

L'APPROCHE DÉVELOPPÉE DANS HYTREND ET LES RÉSULTATS OBTENUS

La valorisation des produits gazeux générés par la thermo-conversion de la biomasse (déchets municipaux et agricoles) en biométhane par la voie de la méthanation biologique a fait l'objet d'une attention particulière.

La méthanation biologique ex-situ, qui consiste en la transformation de matière organique gazeuse (${\rm CO_2}$ pur, biogaz, syngaz) dans un réacteur dédié, est adaptée pour optimiser certains paramètres clés comme l'inoculum, les paramètres des réacteurs, afin de se placer dans les meilleures dispositions pour permettre un taux de diffusion d'hydrogène optimal et permet de limiter les impacts (dont l'impact règlementaire). Cette approche a conduit à la mise en œuvre de développements industriels pertinents de la part de plusieurs acteurs, y compris en France. Le verrou principal restant d'ordre règlementaire et technico-économique.

Ce potentiel de biométhanation a été examiné en conditions contrôlées, en alimentant des microcosmes (petits bioréacteurs) par un effluent gazeux synthétique composé d'hydrogène, de CO₂ et de COV représentatifs du syngaz. La tolérance des populations méthanogènes à deux molécules modèles (toluène et styrène) susceptibles d'être présentes dans le syngaz a été évaluée par la mesure de l'activité de conversion du méthane.



Pour réaliser les essais (Figure 28), des boues de digesteur anaérobie issues de la station d'épuration MAERA³9 de Montpellier ont été utilisées comme source microbienne (inoculum) et placés en conditions anaérobies (sans O_2), sous agitation et à 35°C, en présence d'un gaz synthétique (20 % O_2 + 80 % O_2) à une pression de 1,2 bar.

FIGURE 28 Stratégie expérimentale des essais de biométhanation en présence de Composés Organiques Volatils (COV).

Après développement de la microflore et vérification de la production de méthane (sous 1 à 3 jours), les COV ont été introduits au sein du flacon. Des courbes de calibrations des composés (CO₂, H₂, CH₄, COV) ont été réalisées par chromatographie en phase gazeuse. Différentes concentrations de COV ont été retenues pour la suite de l'étude après une revue de la littérature scientifique: 0, 50, 200 et 1000 mg.m-3.

Des quantités identiques d'hydrogène et de CO_2 ont été ajoutées à chaque flacon de manière hebdomadaire via le mélange gazeux synthétique (20 % CO_2 + 80 % H_2), jusqu'à atteindre une pression de 1,2 bar.

Les résultats obtenus ont permis de conclure que ni le toluène, ni le styrène, dans ces conditions expérimentales, n'affectent la production de méthane et la consommation d'hydrogène.

39.



H₂ consommé par jour (mg)

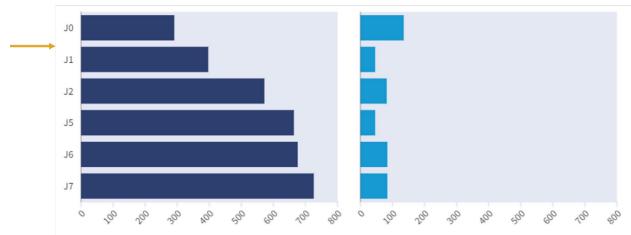


FIGURE 29
Exemple de résultats obtenus pour l'étude de l'impact des COV sur la biométhanation.
Dans cet exemple, le toluène a été injecté après mesure à JO à une concentration de 200 mg.m-3 air (flèche jaune).

Au moment de l'activation de l'inoculum, l'hydrogène est accumulé temporairement dans le bioréacteur avant d'être consommé par les bactéries. Pour tous les essais, il convient de souligner que la totalité du carbone injecté a été consommée et convertie en biométhane.

Enfin, l'influence de ces COV sur les niveaux de densité des communautés bactérienne et archée (autres microorganismes unicellulaires) a été étudiée à partir d'ADN extrait de la phase liquide des bioréacteurs en absence et en présence de toluène (1 g m-3 liquide/air) ou de styrène (2 g m-3 liquide/air). Une augmentation des niveaux de densité de peuplement de la communauté archée est observée en absence de COV révélant que les conditions environnementales du bioréacteur favorisent la croissance de cette communauté. La présence des COV ne semble pas affecter cette communauté en termes de densités de peuplement, les niveaux de densité étant similaires en absence et en présence de COV.

De même, les populations bactériennes ne sont pas affectées, quelle que soit la condition. Les niveaux de densité restent stables en présence et en absence de COV.

Des analyses de séquençage de l'ADN extrait à partir de la phase liquide de ces différents échantillons sont en cours. Les résultats obtenus permettront d'analyser l'effet des COV sur la structure des communautés bactérienne et archée en réalisant une analyse comparative de la structure de ces communautés entre le début et la fin d'expérience.

Luc Malhautier

Enseignant-chercheur, LSR.

[«]La méthanation biologique est un procédé récent intéressant qui permettrait de limiter le coût énergétique associé à la conversion de CO₂, notamment pour des applications de niche. HyTREND nous a permis d'explorer le potentiel de ce procédé qui reste encore peu étudié à l'échelle européenne.»

POUR ALLER PLUS LOIN Les références du LSR, IMT Mines Alès

SITE

Laboratoire des Sciences des Risques

ARTICLE SCIENTIFIQUE

Impact des polluants du syngaz sur la biométhanation ex situ

> SCHERRINE A. TRIA JANICK ROCHER STÉPHANE SAUVAGÈR CHRISTIAN SIATKA LUC MALHAUTIER

> > H₂MINES 2022

QUELLES PERSPECTIVES DE R&I POUR LA BIOMÉTHANATION?

Les premiers résultats obtenus par le LSR semblent révéler que la présence de COV dans le syngaz, aux concentrations testées, n'affecte pas la capacité des communautés bactérienne et archée issues d'un digesteur anaérobie à produire du méthane à partir d'un effluent gazeux contenant de l'hydrogène et du dioxyde de carbone.

Il serait intéressant de poursuivre ces travaux en se focalisant sur la compréhension de l'écosystème microbien afin de sélectionner les communautés microbiennes fonctionnelles (assurant la conversion du dioxyde de carbone en biométhane) et en améliorant la biodisponibilité de l'hydrogène.

Le maintien de l'activité de production face à différentes compositions du syngaz (présence de COV en mélange et de monoxyde de carbone), ainsi que la configuration du bioréacteur pour favoriser le développement de la biomasse et le transfert d'hydrogène dans le liquide sont à explorer.

Enfin, la mise en œuvre d'une unité pilote de bio-méthanation sur un site de valorisation de déchets permettrait de valider les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire et d'évaluer la pertinence d'une unité de biométhanation pour la valorisation du syngaz en biométhane. Des essais dans différentes conditions/régions géographiques pourraient être envisagés.

Aide à la décision pour le déploiement de l'hydrogène comme vecteur énergétique à l'échelle d'un territoire

CENTRE PERSEE, MINES PARIS - PSL

ANALYSER LA PLACE DE L'HYDROGÈNE BAS CARBONE DANS LA TRANSITION ÉNERGÉTIQUE D'UN ÉCOSYSTÈME INDUSTRIEL D'UN TERRITOIRE DONNÉ

Les clusters industriels (regroupement géographique d'entreprises opérant dans des secteurs similaires ou complémentaires) sont appelés à jouer un rôle crucial dans le déploiement des solutions d'hydrogène bas carbone à l'échelle du territoire. Il s'agit d'une part de faciliter les collaborations entre les acteurs et favoriser l'intégration des technologies et des infrastructures nécessaires et, d'autre part, de garantir une coordination efficace des efforts et une allocation optimale des ressources.

Néanmoins, la transition entre le système énergétique actuel et un système parfaitement optimisé, nécessite une planification stratégique et une prise de décision informée, compte tenu de la complexité des infrastructures requises, des coûts associés et des interactions nécessaires avec d'autres ressources, telles que le gaz naturel, la biomasse et l'électricité renouvelable.

Les décideurs et investisseurs doivent alors anticiper l'évolution des nombreux facteurs liés à l'évolution des clusters industriels eux-mêmes, à l'augmentation de la demande d'hydrogène et à la chaîne d'approvisionnement tels que les prix de l'électricité et du gaz, la disponibilité des ressources renouvelables, le coût des technologies de production et de distribution d'hydrogène, etc.

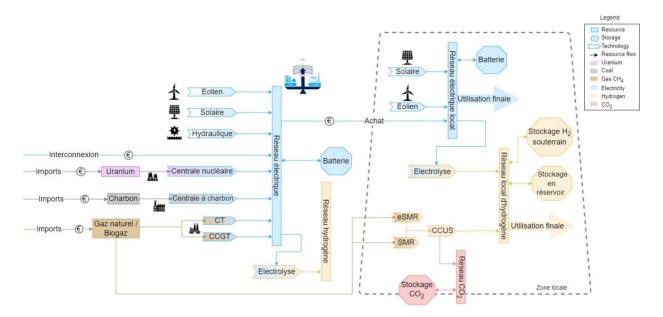
Dans ce contexte, le développement d'outils d'aide à la décision est donc essentiel pour mesurer les paramètres ayant un impact sur l'optimisation des trajectoires d'investissement dans des systèmes de production et de stockage d'hydrogène bas carbone. PERSEE s'est notamment intéressé à la question suivante:

Quel est le rôle potentiel des différentes technologies de production d'hydrogène dans la trajectoire de décarbonation progressive d'un cluster industriel?

L'APPROCHE DÉVELOPPÉE ET LES RÉSULTATS OBTENUS

Optimiser les trajectoires d'investissement à l'aide de la modélisation

L'évolution d'un système énergétique local avec différents vecteurs énergétiques couplés (gaz naturel, biométhane, hydrogène, électricité) a été modélisé par PERSEE grâce à un modèle d'optimisation intégré et flexible, prenant en compte le stockage des ressources et la variabilité des énergies renouvelables.



La modélisation consiste en trois étapes:

Modélisation de la demande d'hydrogène

pour la zone considérée et définition de différents scénarios d'évolution du contexte technique.

Utilisation des scénarios

pour modéliser le système énergétique à l'échelle du pays et définir les limites du système.

Optimisation de l'évolution de l'écosystème hydrogène local

et de la planification des investissements sur l'horizon, en tenant compte des conditions limites.

Le modèle développé (Figure 30) permet de prendre en compte des contraintes telles que les coûts d'utilisation des réseaux (gaz et électricité) ou les congestions, et de faire évoluer les technologies existantes d'une période de planification à une autre. Par exemple, il est possible d'ajouter une unité de capture du CO₂ sur une unité de vaporeformage du méthane (SMR) existante.

L'optimisation se fait alors en minimisant les coûts totaux du système sous un certain nombre de contraintes techniques ou économiques. Deux échelles de temps sont également considérées: la période de planification, au début de laquelle les technologies sont investies puis rendues opérationnelles lors de l'année de référence suivante, et la période d'opération au pas de temps horaire.

FIGURE 30 Structure du système énergétique modélisé. Traduit de Jodry et al., 2023.

APPLICATION À UN CAS INDUSTRIEL

Cette méthodologie a été utilisée pour étudier l'évolution du port industriel de Fos-sur-mer, dans le sud de la France, sur un horizon de temps de 50 ans. Historiquement, le port de Fos-sur-mer repose sur le commerce de pétrole, le bassin industriel comprenant deux des quatre raffineries françaises. L'approvisionnement en hydrogène des raffineries se fait à 88 % par des unités locales de vaporeformage et le reste est acheminé par hydrogénoduc depuis un site proche de production de chlore, l'hydrogène étant un sous-produit de cette production. Le bassin comprend également une aciérie, potentiel gros consommateur d'hydrogène.

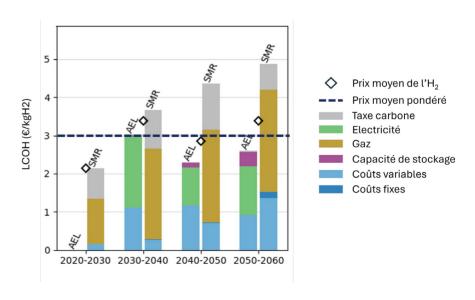
Six contextes différents ont été modélisés afin de comprendre l'impact de certains facteurs clefs comme le mix électrique, le prix du gaz, le prix des différentes technologies ou encore la valeur de la taxe carbone, sur la stratégie de déploiement de l'hydrogène bas carbone.

Le scénario de référence considère que les moyens de production de l'hydrogène sont situés à proximité des sites de consommation, permettant de négliger les coûts de distribution. Les technologies de production d'hydrogène peuvent être investies sans contraintes de capacité, mais les énergies renouvelables locales sont limitées par le manque d'espace.

Les résultats de l'étude montrent que, peu importe la stratégie de déploiement, l'électrolyse devrait devenir une technologie compétitive et incontournable dans la production d'hydrogène bas carbone (voir Figure 31 ci-dessous).

Le vaporeformage (combiné à la capture, utilisation et stockage du carbone), permet d'apporter de la flexibilité dans cette production d'hydrogène en apportant une capacité de pointe. En effet, dans un contexte hybride, où électrolyseurs et unités de vaporeformage existantes assurent la production d'hydrogène, le coût de production par électrolyse est inférieur à 3 €/kg. Cette flexibilité est en revanche en compétition avec le stockage d'hydrogène à grande échelle, comme le stockage sous-terrain, à proximité du site de consommation.

FIGURE 31
Coût normalisé de la
production et du stockage
d'hydrogène (LCOH) pour les
technologies électrolyse
alcaline (AEL) et
vaporéformage de méthane
(SRM) pour le scénario de
référence entre 2020 et
2030. Traduit de Jodry et
al., 2023.



Ce constat a permis d'analyser l'impact des prix de l'électricité sur le développement de l'électrolyse. En faisant le lien entre l'évolution des prix de l'électricité à l'échelle nationale et l'opération des électrolyseurs à l'échelle locale, alimenter les électrolyseurs avec l'électricité du réseau n'est pas compétitif la majorité du temps.

La trajectoire optimale de déploiement implique alors la construction de parcs renouvelables dédiés à l'alimentation des électrolyseurs à l'échelle locale.

Pour le cluster industriel de Fos-sur-Mer, un coût moyen de l'hydrogène bas carbone de 2,9 €/kgH₂ a été identifié dans le scénario de référence. Cette valeur peut baisser à 2,5 €/kgH₂ dans le cas le plus flexible avec un stockage souterrain important à proximité et monter à 4 €/kgH₂ dans le cas où les technologies SMR seraient interdites à partir de 2030.

POUR ALLER PLUS LOIN Les références de PERSEE, Mines Paris - PSL

(ARTICLES SCIENTIFIQUES)

Hydrogen production via electrolysis in 2030: comparing four connection schemes through energy system optimization

> ANAËLLE JODRY ROBIN GIRARD PEDRO H. AFFONSO NOBREGA ROBIN MOLINER MOULAY-DRISS EL ALAOUI FARIS

> > 2023 ISGT Europe

IEEE - PES, Oct 2023, Grenoble, France. hal-04263369 Industrial hydrogen hub planning and operation with multi-scale optimisation,

ANAËLLE JODRY
ROBIN GIRARD
PEDRO HENRIQUE AFFONSO NÓBREGA
ROBIN MOLINIER
MOULAY-DRISS EL ALAOUI FARIS

2023
Journal of Cleaner Production

DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.138750

QUELLES PERSPECTIVES DE R&I POUR L'OPTIMISATION DE LA PLANIFICATION DU SYSTÈME ÉNERGÉTIQUE D'UN TERRITOIRE INDUSTRIEL?

La modélisation pourrait être améliorée grâce à un modèle à plusieurs nœuds qui représenterait mieux les interconnexions avec les pays voisins et permettrait de prendre en compte les importations en provenance de l'étranger. Elle pourrait également être améliorée par une modélisation plus détaillée du transport de l'hydrogène entre les zones et par l'optimisation des infrastructures de transport.

Dans la continuité de ces travaux, une thèse sur la modélisation multi-énergies de la planification du système énergétique, tenant compte des contraintes du territoires et des contraintes de fonctionnement des différents sous-systèmes a été proposée dans le cadre du projet PlaneTerr⁴⁰ financé par l'ADEME.

APERÇU DES PROJETS CONNEXES : VERS DE NOUVELLES PERSPECTIVES

Planification et couplage énergétique dans les territoires – PlaneTerr (N°2282D0225), financé par le gouvernement dans le cadre du plan France 2030 opéré par l'ADEME.

Valorisation de l'oxygène co-produit par électrolyse de l'eau: couverture des besoins locaux de mobilité et des établissements hospitaliers

ÉQUIPE EAU, RESSOURCES, TERRITOIRES (ERT), HYDROSCIENCES MONTPELLIER, UMR CNRS 515, IMT MINES ALES

CARACTÉRISER LES SYNERGIES ÉCO-INDUSTRIELLES À L'ÉCHELLE TERRITORIALE

Face à l'opportunité représentée par l'hydrogène, des dynamiques territoriales émergent, telles que les vallées de l'hydrogène. Ces initiatives visent à encourager la coopération entre les acteurs régionaux, et à regrouper producteurs et utilisateurs à l'échelle locale pour favoriser les économies d'échelle ainsi que la réduction des prix et des risques liés aux investissements.

Pour mieux amortir les coûts liés au déploiement d'électrolyseurs, l'exploitation de synergies éco-industrielles permettrait de valoriser commercialement l'oxygène co-produit par électrolyse, par exemple en fournissant les hôpitaux locaux, ce qui contribuerait également à renforcer leur résilience face aux défaillances logistiques telles qu'observées pendant la crise COVID. L'hydrogène produit pourrait servir les besoins locaux de mobilité et en énergie, réduisant ainsi les pertes liées au stockage et au transport. L'équipe ERT s'est donc intéressée à la question suivante:

Comment les besoins en oxygène des établissements hospitaliers peuvent être intégrés dans une stratégie plus large de développement de l'hydrogène à l'échelle territoriale?

L'APPROCHE DÉVELOPPÉE DANS HYTREND ET LES RÉSULTATS OBTENUS

S'il est relativement aisé d'identifier et de caractériser les synergies possibles pour de grandes zones ou de grands sites industriels, il est plus complexe de le réaliser pour des bassins d'activités où les usages de l'hydrogène sont diversifiés ou font appel à de petites installations décentralisées (i.e. production sur site avec un électrolyseur de faible puissance (< 10 MW) pour une consommation locale, essentiellement pour des usages mobilité lourde et routière).

Pour lever ce verrou, l'équipe ERT a développé une méthodologie d'identification et de caractérisation des zones propices à la mise en place de synergies territoriales basées sur la coproduction d'hydrogène et d'oxygène par électrolyse, et ce à différents niveaux administratifs (national/régional/départemental/agglomération).

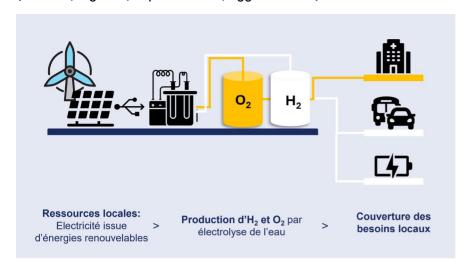
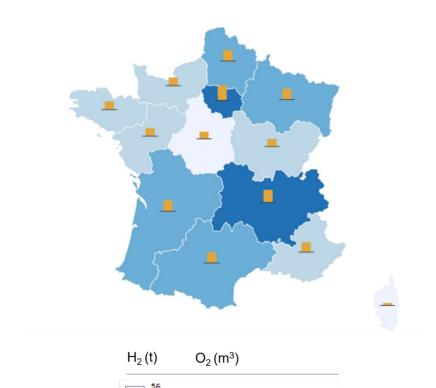


FIGURE 32 Représentation d'une synergie éco-industrielle basée sur la co-production d'hydrogène et d'oxygène par électrolyse.

Cette synergie repose sur les besoins en oxygène des établissements hospitaliers, dont la répartition sur le territoire est directement liée au nombre d'habitants.

L'équipe ERT a estimé la demande en oxygène dans les hôpitaux pour chaque région française, en se basant sur le nombre de lits équipés dans ces hôpitaux (référencés sur la base de données Score-Santé STATISS⁴¹), ainsi que sur une étude récente fournissant la consommation moyenne d'oxygène par lit équipé⁴².



569

952

1 400

2 221

FIGURE 33

Estimation des besoins en oxygène et du potentiel de production d'hydrogène pour les établissements hospitaliers dans les régions françaises.

41.

<u>Base de données Score-Santé</u>

<u>STATISS</u>
(consulté le 4 octobre 2022)

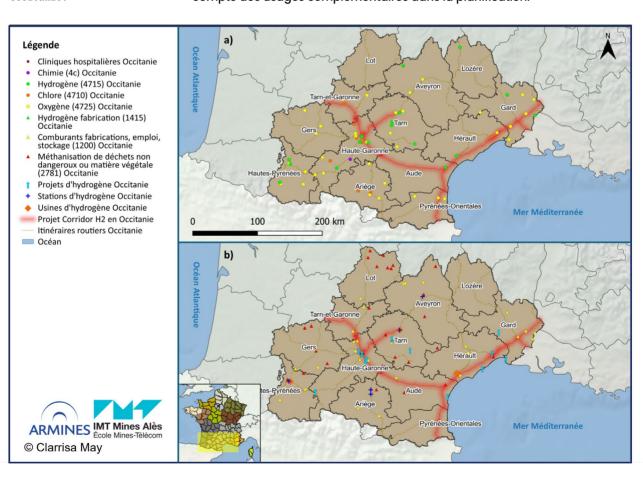
42.
M. Gómez-Chaparro, J.
García-Sanz-Calcedo, and L.
Armenta Márquez, Analytical
Determination of Medical
Gases Consumption and
Their Impact on Hospital
Sustainability, 2018,
Doi: 10.3390/su10082948

Une relation entre les grands sites industriels et les hôpitaux, notamment en Îlede-France et en Auvergne-Rhône-Alpes, a été observée, confirmant l'intérêt de ce type de synergie sur des grandes zones ou sites industriels (Figure 33).

La région Occitanie ambitionne de jouer un rôle significatif dans le déploiement de la filière hydrogène. Elle se positionne notamment dans le projet du Corridor Européen Hydrogène. ERT s'est donc intéressée aux principales installations industrielles produisant, utilisant ou stockant des gaz industriels le long du corridor hydrogène et à leur potentiel de synergie avec les établissements hospitaliers. L'étude menée a montré des potentiels de synergie avec ceux se concentrant principalement en Haute-Garonne, dans l'Hérault et dans le Gard, où les grandes agglomérations de Toulouse, Montpellier, Nîmes et Béziers sont proches du corridor.

Enfin, une étude plus fine a été menée à l'échelle de l'agglomération d'Alès (département du Gard), dans laquelle le déploiement d'un système de production et de distribution d'hydrogène renouvelable pour des bus et poids lourds est à l'étude. Alès Agglomération vise 1 MW de capacité installée d'électrolyse, afin de servir une demande de 200 kg d'hydrogène par jour d'ici début 2025. La source d'énergie proviendrait de panneaux photovoltaïques. L'équipe ERT s'est alors intéressée au potentiel de production d'hydrogène que le centre hospitalier d'Alès-Cévennes pourrait représenter si un électrolyseur de 150 kW était installé pour produire de l'oxygène médical. Ce potentiel a été estimé à environ 60 kg par jour, soit 30 % de l'objectif du projet de l'agglomération, validant l'importance d'une production décentralisée et d'une prise en compte des usages complémentaires dans la planification.

FIGURE 34 Identification des zones potentielles de synergie sur la cartographie de la région Occitanie.



POUR ALLER PLUS LOIN Les références de PERSEE, Mines Paris - PSL

(SITE)

L'équipe ERT

RAPPORT

CLARISSA MAY

Identification de symbioses éco-industrielles de la filière hydrogène: développements méthodologiques et application, rapport,

Projet de fin d'études, IMT Mines Alès.

QUELLES PERSPECTIVES DE R&I POUR LES SYNERGIES TERRITORIALES BASÉES SUR LA VALORISATION DE L'OXYGÈNE COPRODUIT?

La mise en place effective des unités de production d'hydrogène et d'oxygène doit être précédée d'une analyse de risque, ainsi que par une Analyse de Cycle de Vie (voir chapitre Considérations socio-environnementales). En effet, plusieurs scénarios peuvent être envisagés et auront des impacts différents en termes de risques pour les populations, d'impacts environnementaux et de bénéfices économiques.

Considérations socio-environnementales, études de risques et ACV

ANALYSER LES ENJEUX SOCIÉTAUX ET ENVIRONNEMENTAUX POUR DÉVELOPPER UNE FILIÈRE DURABLE

La transition que la filière hydrogène connait en France et en Europe nécessite une exploration approfondie des considérations socio-environnementales pour assurer sa viabilité à long terme.

Tout d'abord, du fait du très grand intérêt qu'il suscite du côté des industriels, des décideurs publics, ainsi que du côté des organisations environnementales et des citoyens, il est important d'étudier comment l'hydrogène s'inscrit dans le débat public. Si pour certains acteurs, les multiples usages de l'hydrogène pourraient lui permettre de jouer un rôle majeur dans la transition énergétique et dans la lutte contre le réchauffement climatique, d'autres voix contestent ce diagnostic.

Les discussions doivent englober les aspects de sécurité, d'acceptabilité sociale et de gestion des risques potentiels liés à la production, au stockage et à l'utilisation de l'hydrogène. En outre, il est crucial d'examiner les critères environnementaux utilisés par les acteurs de la filière. Ces critères peuvent inclure l'empreinte carbone, la consommation d'eau, la gestion des déchets et l'impact sur la santé et la biodiversité. Une analyse approfondie du cycle de vie de la filière hydrogène est indispensable pour évaluer son efficacité environnementale globale, de la production des matières premières à la fin de vie des infrastructures, tout en prenant en compte les critères précédemment mentionnés. Cette évaluation permettra d'identifier les opportunités d'amélioration et de minimiser les impacts négatifs tout au long du processus. En intégrant ces diverses considérations, le déploiement de la filière hydrogène bas carbone pourra s'inscrire dans une approche durable et socialement responsable, répondant aux besoins énergétiques actuels tout en préservant les ressources naturelles pour les générations futures.

Afin de compléter les travaux de recherche entrepris sur la production, le stockage, l'utilisation et la valorisation de l'hydrogène, plusieurs centres de recherche du groupe H₂MINES se sont donc intéressés à ces sujets transverses.

Le CSI a réalisé une

photo de l'état du débat public sur le sujet de l'hydrogène en 2021.

Le LSR s'est intéressé à

l'évaluation des conséquences et risques d'explosion

liés au stockage et au transport d'hydrogène à l'échelle d'un territoire.

L'institut Henri FAYOL s'est intéressé aux critères environnementaux perçus et utilisés par les acteurs de la filière ou les commanditaires d'études.

Sur la base de certains de ces critères, O.I.E a

évalué et comparé la performance environnementale des technologies de production d'hydrogène

par vaporeformage et par électrolyse couplée à une source d'électricité renouvelable.

L'APPROCHE DÉVELOPPÉE DANS HYTREND ET LES RÉSULTATS OBTENUS

Cartographie des enjeux et du débat public

Anticiper le point de vue de divers groupes et acteurs sociaux dans le développement des technologies constitue un enjeu général pour l'innovation. Pour les pouvoir publics, anticiper cette inscription sociale des systèmes à énergie hydrogène est nécessaire pour éviter l'opposition des populations au déploiement de la filière à l'échelle territoriale.

Dans ce contexte, le CSI a analysé les controverses et débats publics relatifs au développement de la filière en France en 2020/2021. Parallèlement, un panorama des recherches marquantes dans le domaine des Sciences, Technologies et Sociétés, principalement menées en Europe au cours des 20 dernières années, a été dressé.

L'analyse de la presse nationale généraliste en 2020/2021 révèle un intérêt croissant pour l'hydrogène en France sans toutefois faire l'objet d'un réel débat public. Ces articles relaient essentiellement la communication officielle et mettent en avant les promesses de l'hydrogène sans aborder la question de son acceptabilité. La presse régionale est quant à elle focalisée sur les projets locaux de transport collectif et des politiques publiques en matière de transition écologique.

L'analyse des publications scientifiques de 1978 à 2021 souligne quant à elle l'importance de l'acceptabilité dans la recherche sur les technologies hydrogène. Cette acceptabilité englobe la compréhension des réactions potentielles du public ainsi que des facteurs d'appropriation. L'analyse des publications révèle que les questions d'acceptabilité se regroupent autour de cinq thématiques: la perception publique des véhicules à hydrogène, l'expérience de la ville de Stavanger (Norvège) dans le développement des infrastructures de mobilité hydrogène, les risques associés aux technologies de production et de stockage, l'évolution des marchés de l'énergie et le rôle de l'hydrogène dans la sécurité énergétique.

Étude et caractérisation des risques

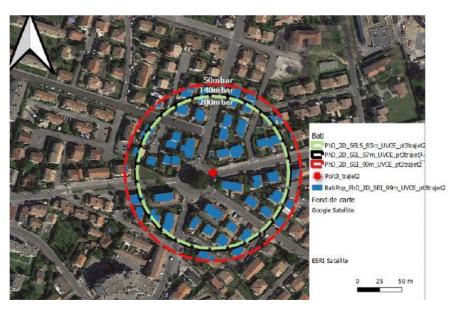
Le déploiement de l'hydrogène comme vecteur énergétique comporte des risques liés à son inflammabilité et à son caractère explosif. Si la production et l'utilisation de l'hydrogène en contexte industriel sont maitrisées, il est aujourd'hui crucial d'évaluer les risques liés au déploiement à l'échelle d'un territoire et plus particulièrement au développement des usages dans le secteur de la mobilité, impliquant l'intervention d'un grand nombre de nouveaux acteurs et une adaptation des moyens de transport, distribution et stockage de l'hydrogène, ainsi que des infrastructures routières, ferroviaires (parkings, gares, tunnels et toutes zones confinées) ou des voies de navigation maritime et aérienne.

Le LSR s'est donc penché sur l'évaluation des risques d'explosion associés à la production, au stockage, au transport et à la distribution de l'hydrogène dans le contexte de la mobilité, en abordant les questions suivantes: Quelle est la probabilité et la gravité des accidents potentiels? Quelles sont les conséquences? Est-il acceptable de déployer des stations-service hydrogène en zone urbaine?

Que ce soit dans des industries utilisant des procédés établis ou dans de nouveaux domaines comme la mobilité, les dangers liés aux propriétés physico-chimiques de l'hydrogène restent inchangés. Une étude s'appuyant sur la base de données ARIA⁴³ (Analyse, Recherche et Information sur les Accidents), recensant les incidents mettant en jeu la santé, la sécurité publique et l'environnement, rappelle ces dangers. 372 événements impliquant de l'hydrogène (produit ou généré accidentellement) dans des procédés industriels éprouvés ont été identifiés dans le monde (données cumulées jusqu'en 2020). Parmi ceux-ci, 73 % des phénomènes engendrés ont consisté en des incendies et/ou des explosions avec des conséquences graves: 15 % des incidents entraînant le décès d'au moins une personne et 43 % des blessés.

Les autres situations (27 %) comprennent des fuites d'hydrogène non inflammées ou des dommages matériels, sans conséquence humaine.

FIGURE 35
Exemple de simulation
d'effets de surpression d'une
perte de confinement, sur un
trajet et point sensible
donné, permettant d'estimer
le nombre de personnes
exposées.



À partir de cette analyse, différents phénomènes dangereux (fuite d'hydrogène due à la fragilisation de matériau, perte de confinement, feu de torche, etc.) ont été simulés sur les installations de production, de stockage et de transport d'hydrogène, en identifiant les itinéraires de transport et les points de vulnérabilité (en fonction de la densité de population).

43.
Base de données ARIA

Les simulations, comme représenté dans la Figure 35 ci-dessous, ont permis d'estimer le nombre de personnes potentiellement exposées aux phénomènes dangereux sur différents itinéraires et point sensibles. Les risques ont également été classifiés en termes de gravité.

Une étude spécifique a été menée sur l'installation d'un électrolyseur près du Centre Hospitalier Alès-Cévennes pour approvisionner l'hôpital en oxygène médical et ravitailler une station-service hydrogène par semi-remorque.⁴⁴

L'étude conclut sur le fait que la présence d'hydrogène sur le site augmente considérablement les risques (indépendamment des mesures de prévention mises en œuvre), du fait de la difficulté à éviter les fuites du gaz ; de son inflammabilité extrême et de la violence d'explosion potentielle. Afin de sécuriser les nouveaux usages et procédés, le choix des technologies et des sites d'implantation, notamment en zone urbaine, repose sur une analyse poussée des différents risques encourus et nécessite le développement de nouvelles stratégies pour la gestion des risques (sensibilisation, partage d'expériences et relevés d'incidents etc.).

«Le déploiement de l'hydrogène à l'échelle d'un territoire suscite de nouvelles questions en matière de risques et sécurité qui ne doivent pas être écartées. Il est crucial de s'intéresser aux dynamiques de vulnérabilité au sein des communautés locales et de perfectionner nos stratégies de gestion de crise pour avancer en toute confiance.»

FRÉDÉRIC HEYMES Enseignant-chercheur, LSR

ÉVALUATION ENVIRONNEMENTALE DE LA FILIÈRE HYDROGÈNE PAR ANALYSE DE CYCLE DE VIE (ACV)

Afin de s'assurer du caractère durable des solutions technologiques développées, une évaluation environnementale, tenant compte des multiples systèmes constituant la chaîne de production et d'usage de l'hydrogène, doit être menée.

En premier lieu, l'institut FAYOL a réalisé une analyse qualitative des impacts environnementaux des différentes filières de production, de stockage, de transport et d'utilisation de l'hydrogène, au travers d'une synthèse bibliographique. Il apparait que les études ne convergent pas toujours et ne permettent pas de conclure de manière catégorique que l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique est systématiquement moins impactante à toutes les étapes de son cycle de vie que d'autres options énergétiques. Ces divergences existent également entre les différentes méthodes de production d'hydrogène. De plus, il a été mis en évidence un manque d'homogénéité dans les indicateurs utilisés, les unités de mesure, les méthodologies et les hypothèses de calcul.

Afin d'adresser ces lacunes, un modèle d'ACV paramétré a été développé par O.I.E, permettant de réaliser une évaluation multicritère des impacts de plusieurs scénarios et cela simultanément. Cette évaluation a porté sur 11 catégories d'impact environnemental concernant le changement climatique, la qualité des écosystèmes, la santé humaine, et l'épuisement des ressources.

44. Les résultats de 1º étude de cette synergie sont disponibles page 79. Sur la base de ce modèle, les performances environnementales de différentes voies de production d'hydrogène par vaporeformage et par électrolyse de l'eau (alcaline et PEM) couplée à une source d'électricité renouvelable ont été comparées. L'étude a considéré un contexte du marché moyen français en 2020, et inclut dans son périmètre les étapes de production d'hydrogène, de l'extraction de matières premières au traitement de déchets en fin de vie. À titre d'exemple, pour les scénarios de vaporeformage de méthane, les résultats d'ACV montrent l'efficacité des systèmes de captage de CO₂, permettant de réduire la contribution dans la catégorie «changement climatique» par au moins un facteur de 2. En revanche, l'intégration de ces systèmes peut impliquer une augmentation des contributions à d'autres catégories d'impacts, telles que l'usage du sol et la consommation d'eau, en raison de la consommation additionnelle de ressources nécessaires au captage de CO₂.

Enfin, des analyses de sensibilité globales ont permis d'identifier les paramètres clés influant les résultats d'ACV tels que le rendement et le facteur de charge de l'électrolyseur.

La filière hydrogène française est actuellement étudiée de façon prospective, en tenant compte de l'évolution du mix énergétique français. Ces travaux sont menés par O.I.E et l'ISIGE (Mines Paris - PSL), dans le cadre du projet HySPI financé par l'ADEME.

POUR ALLER PLUS LOIN

(SITES DES CENTRES)

Centre de Sociologie de l'Innovation

Institut FAYOL

Laboratoire des Sciences des Risques

Centre Observation, Impacts, Énergie

(ARTICLES SCIENTIFIQUES)

Ica_algebraic: a library bringing symbolic calculus to LCA for comprehensive sensitivity analysis Life cycle assessment of prospective trajectories:

A parametric approach for tailor-made inventories and its computational implementation

R. JOLIVET ET AL.

K. JOLIVET ET AL.

M. DOUZIECH ET AL.

O.I.E, MINES PARIS - PSL 2020 O.I.E, MINES PARIS PSL 2023

DOI: 10.1007/S11367-021-01993-Z

DOI: 10.1111/JIEC.13432

QUELLES PERSPECTIVES DE R&I POUR CES QUESTIONS TRANSVERSES?

La compréhension des enjeux sociaux et environnementaux inhérents au déploiement de la filière hydrogène à l'échelle d'un territoire doit se poursuivre en approfondissant les études d'acceptabilité.

La caractérisation des risques demeure également un sujet à poursuivre. Cette étude ne pourra se passer d'une collecte exhaustive de données d'accidentologie en lien avec les nouveaux usages de l'hydrogène à l'échelle européenne. L'étude de la vulnérabilité des territoires aux accidents, leurs communications et perceptions par le grand public ainsi que la gestion de crise devront occuper une place centrale à la fois dans les agendas de R&D et les politiques publiques.

Pour ce qui est des évaluations environnementales, les évolutions de la chaine de production d'énergie primaire jusqu'aux potentiels usages de l'hydrogène doivent être considérés dans les études d'Analyse de Cycle de Vie prospective afin d'évaluer les conséquences du développement de la filière à différentes échelles géographiques (région, pays, etc.). Dans ces études d'ACV prospective, il faudra notamment prendre en compte l'évolution des mix énergétiques des territoires considérés. Des collaborations entre O.I.E, l'ISIGE, l'institut FAYOL et le CSI sur l'utilisation des résultats d'ACV comme outil d'aide à la décision par les acteurs de la filière et les commanditaires pourraient alors être envisagées.

Enfin, il serait intéressant de coupler le sujet aux limites planétaires et au stress hydrique qui ne sont pas actuellement inclus dans les études d'ACV.

APERÇU DES PROJETS CONNEXES: VERS DE NOUVELLES PERSPECTIVES

Projet HySPI: Hydrogène Industriel - Scénarios prospectifs des Impacts environnementaux, financé par l'ADEME (2022- 2024)

VERS DE NOUVELLES PERSPECTIVES DE COLLABORATION

Le financement du projet phare HyTREND a permis d'explorer de nombreux sujets, tant technologiques que transverses, pour avancer vers une transformation durable de la filière hydrogène. Le projet a également ouvert la voie à plusieurs perspectives de recherche et de collaboration.

L'optimisation des procédés et l'économie des ressources pour la production d'hydrogène bas carbone est un sujet central pour les centres PERSEE, RAP-SODEE, le LSR et SPIN mais aussi pour le centre GEPEB. Forts de leur complémentarité, les centres souhaitent ensemble aller plus loin dans le développement et la validation en environnement réel de nouveaux catalyseurs et dans la compréhension des différents paramètres d'optimisation. Ceci s'applique aussi à la production d'autres vecteurs gazeux comme le méthane ou la production de combustibles alternatifs à partir d'hydrogène, de CO₂ ou de gaz synthétique.

De leurs côtés les centres GEPEA et le CTP continuent de collaborer sur la compréhension et l'amélioration du procédé de captage de ${\rm CO_2}$ dans les fumées de combustion. Les compétences du Centre OIE & de l'ISIGE sur les analyses de cycle de vie permettraient par ailleurs d'aller plus loin dans l'optimisation du procédé en analysant les impacts environnementaux. Une collaboration industrielle dans le cadre d'une thèse est en cours de préparation.

Géosciences, le Centre des Matériaux, le CTP, RAPSODEE, ainsi que les centres SPIN et SMS collaborent actuellement sur les questions du stockage souterrain, en cavités salines, réservoirs enterrés ou cavités minées revêtues. Afin de lever les verrous liés au stockage et transport d'hydrogène, ces centres étudient de façon complémentaire les propriétés thermophysiques et géomécaniques des cavités et réservoirs ainsi que la durabilité et l'intégrité mécanique et thermique des matériaux utilisés.

Avec l'évolution rapide de la filière et des politiques associées, le CSI, l'institut FAYOL, le LSR et l'équipe ERT, s'entendent pour dire qu'une nouvelle analyse de la perception de la filière par les commanditaires et le grand public mais aussi l'étude des limites planétaires et du stress hydrique doivent compléter les évaluations socio-environnementales. Par ailleurs, la caractérisation des risques et des vulnérabilité liés au déploiement de la filière à grande échelle et la préparation de plan de gestion de crises demeurent des questions majeures.

Forts de leurs expertises scientifiques multidisciplinaires, les centres du groupe H_2 MINES entretiennent également des relations étroites avec le monde industriel. Ces collaborations passent par des contrats recherche bilatéraux de ou des projets collaboratifs soutenus par des financements publics et permettent de placer la recherche au service de l'innovation des entreprises et des collectivités.

Air Liquide	Géostock	Seps	
EDF	GRTgaz	Storengy	
Elogen	Hycco	Symbio	
Engie	Monolith	Total	

FORMER LES INGÉNIEURS DE DEMAIN

Du cycle ingénieur au doctorat, en passant par des mastères spécialisés, les différents centres du Carnot M.I.N.E.S mettent à profit leurs expertises au service de l'enseignements dans leurs écoles respectives. Portés par la force et la multidisciplinarité de leur réseau de partenaires, ils travaillent à l'élaboration de nouveaux programmes pour préparer les ingénieurs de demain à la transformation des systèmes énergétiques.

CYCLE INGÉNIEUR CIVIL, MINES PARIS - PSL

Les enseignants-chercheurs du groupe $\rm H_2MINES$ ont développé un enseignement spécialisé «Hydrogène pour l'énergie», pour les élèves de $\rm 3^e$ années du cycle Ingénieur Civil de Mines Paris – PSL.

L'enseignement spécialisé proposé s'appuie sur les compétences développées dans les différents centres du Carnot M.I.N.E.S., au plus près des derniers résultats de la recherche. Il aborde les aspects technologiques liés au développement de la fillière hydrogène-énergie (production, distribution/stockage et utilisation de l'hydrogène) mais aussi les aspects développement durable (ACV, sociologie, économie et risques). Des échanges avec les industriels du secteur sont également organisés lors de conférences industrielles.

L'objectif est ainsi de fournir aux étudiants une vision globale de la filière, agrémentée de quelques focus techniques pour mieux appréhender les verrous à lever et les efforts à fournir pour la voir se développer.

Les enseignants-chercheurs des centres PERSEE, Géosciences, ISIGE, CES, CTP, CERNA et CMA interviennent également en première année du cycle Ingénieur Civil, dans les modules dits «Métiers de l'ingénieur généraliste» ainsi que dans les options de 3° année, «Sciences de gestion, économiques et sociales» et «Énergie et Procédés» par exemple.

Pour plus d'informations, consultez le site de Mines Paris – PSL⁴⁵.

45. Site de Mines Paris - PSL

46.

Master Énergie de PSL

47.

Master Spécialisé EnR

48.

Master Spécialisé OSE

MASTER ET MASTÈRES SPÉCIALISÉS, MINES PARIS — PSL

Des interventions sont annuellement réalisés dans le Master Énergie de PSL⁴⁶ ainsi que dans les Mastères Spécialisés EnR⁴⁷ et OSE⁴⁸ (Optimisation des Systèmes Energétiques) portés respectivement par le Centre PERSEE et le CMA.

INGÉNIEUR GÉNÉRALISTE. IMT MINES ALBI

Un programme d'ingénieur généraliste en 3 ans, avec 5 options dès le second semestre de la $2^{\rm e}$ année est proposé à l'IMT Mines Albi pour former les ingénieurs de demain aux transitions écologique, numérique et à l'usine de futur. L'option «Énergies renouvelables, Production et Construction durables», parcours «Conversion, distribution et production propre» propose aux étudiants des modules sur la chaîne de valeur hydrogène et les réseaux électriques intelligents ; le captage, transport, stockage et utilisation du ${\rm CO_2}$; ainsi que sur la production de gaz renouvelables et biocarburants. Ces modules s'appuient sur les plus récentes recherches et les expertises acquises par les chercheurs de RAPSODEE.

Pour plus d'informations, consultez le site de IMT Mines Albi⁴⁹.

CYCLE INGÉNIEUR, ENSTA PARIS

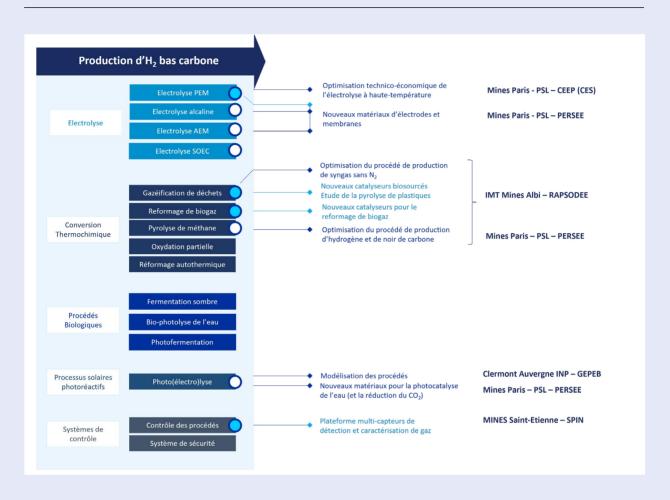
L'ENSTA Paris propose, en chimie et génie des procédés, des filières d'approfondissement en troisième année du cycle ingénieur. Le module sur la filière hydrogène aborde aussi bien l'aspect de la production que l'aspect de la restitution de l'énergie. Il insiste également sur les problèmes posés par le transport et le stockage de l'hydrogène, ce point étant un verrou majeur de la filière.

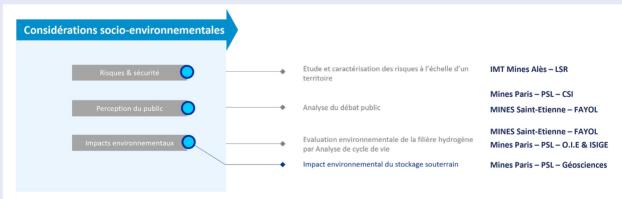
Pour plus d'informations consultez le site de l'UCP⁵⁰.

49. Site de IMT Mines Albi

50. Site de 1'UCP

Identification des différents sujets de recherche traités par les centres du groupe H₂MINES, couvrant la chaîne de valeur de l'hydrogène.





Usage	s et valorisation			
Mobilité	Pile à combustible pour la mobilité (transport routier, ferroviaire, maritime, aviationetc.)	/	Nouveaux matériaux (électrodes, membranes) et innovations technologiques (recirculation humidification, refroidissement) pour améliorer performance, durabilité et coût des assemblages membranes électrodes (AMEs) et des systèmes	Mines Paris – PSL – PERSEE
Mobilite	Moteur thermique à combustion d' ${ m H_2}$	•	Adaptation des moteurs Diesel au fonctionnement en bicarburation gazole/H ₂ ou Biodiesel/H ₂	IMT Atlantique – GEPEA
	Stations de ravitaillement d'H ₂	•	Analyses et optimisation des scénarios de fonctionnement des stations de ravitaillement ${\rm H_2}$ pour le transport par camions	IMT Mines Albi – RAPSODEE
CH ₃ OH, raffinerie) Valorisation des sou produits Capture, usage et	L'H ₂ comme réactif (NH ₃ , CH ₃ OH, raffinerie)	•	Valorisation des produits gazeux pour la production de biométhane	IMT Mines Alès – LSR
	Valorisation des sous- produits	•	Co-production d'hydrogène et d'oxygène par électrolyse de l'eau en contexte hospitalier et pour la mobilité	IMT Mines Alès – ERT
	Capture, usage et séquestration de CO	•	Captage dans les fumées de combustion: adsorption chimique et régénération de solvants de capture de CO ₂	IMT Atlantique – Centre GEPEA Mines Paris – PSL – Centre CTP
		•	Criblage de solvants pour la purification de gaz et fumées riches en CO ₂	IMT Mines Albi – RAPSODEE
Applications pour le résidentiel et tertiaire	Micro-Cogénération pour l'habitat	•	Production de combustibles légers et carburants liquides par réduction de CO ₂ (photo/plasmo- catalyse, catalyse hétérogène)	Mines Paris – PSL – PERSEE IMT Mines Albi – RAPSODEE
	Chauffage urbain			
	Pile à combustible pour alimentation de secours			
Service système électrique	Intégration des ENR 🔵 –	•	Aide à la décision pour le déploiement de l' $\rm H_2$ comme vecteur énergétique à l'échelle d'un territoire	Mines Paris – PSL – PERSEE



Pour collaborer avec le Carnot M.I.N.E.S

contact@carnot-mines.eu

LINKEDIN carnot-mines

www.carnot-mines.eu

Pour contacter le coordinateur de H₂MINES

christian.beauger@minesparis.psl.eu

Ce document a été élaboré avec le soutien de Dowel Innovation.

Crédits photos iStock, Centre PERSEE de Mines Paris – PSL, H₂MINES.

Le programme Carnot est un label d'excellence du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, opéré par l'Agence Nationale de la Recherche.

@2024









Le groupe H₂MINES rassemble les expertises R&D et les activités de formation pour la filière hydrogène de l'institut Carnot M.I.N.E.S. H₂MINES mobilise les compétences pluridisciplinaires et complémentaires de 21 centres de recherche issus de 8 écoles pour accompagner les acteurs industriels et institutionnels de la filière sur le développement de leurs innovations.

Le projet HyTREND · Hydrogène pour une transition décarbonée · a une vocation de structuration scientifique autour de la chaîne de valeur de la filière hydrogène-énergie. Alliant des compétences de recherche allant des enjeux technologiques (production, stockage, distribution, usages) aux expertises transversales en développement durable, le projet s'est achevé en 2023.

Le présent livre blanc s'adresse aux industriels du secteur et aux décideurs et se veut donc accessible aux publics avertis mais non spécialistes de la filière hydrogène. Il vise à promouvoir les résultats marquants du projet afin de donner une impulsion au développement de nouvelles solutions pour la filière hydrogène-énergie.