

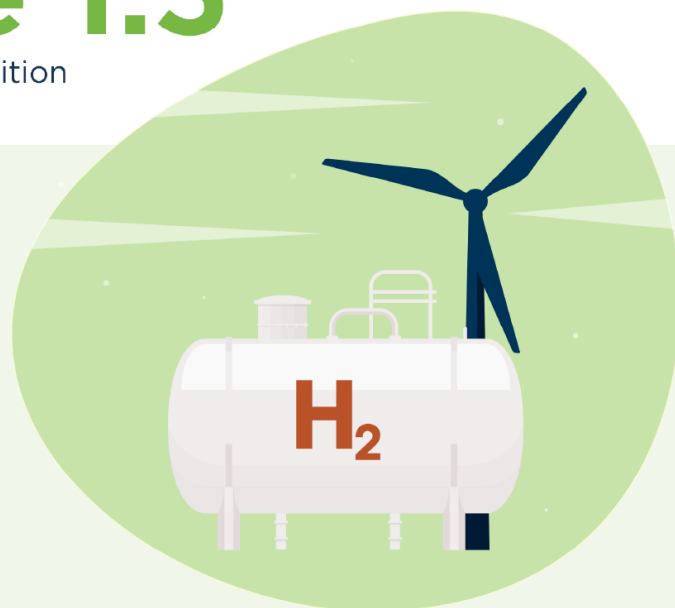
# The Transition Institute 1.5

L'ambition d'une véritable transition

## SÉMINAIRE TTI.5

### SÉANCE 3 : HYDROGÈNE-ÉNERGIE

JEUDI 19 JANVIER 2023  
À 13H30 (EN LIGNE)



## SYNTHÈSE DE LA SÉANCE

---

<b>Introduction : Panorama des activités du groupe H2MINES</b> Christian BEAUGER   PERSEE Mines Paris - PSL	2
<b>Production d'hydrogène « Turquoise » par pyrolyse du méthane</b> Laurent FULCHERI   PERSEE Mines Paris - PSL	5
<b>Chaire ANR industrielle Messiah : sureté des structures métalliques vis-à-vis de l'hydrogène</b> Yazid MADI   MAT Mines Paris - PSL	10
<b>Évaluation des impacts environnementaux de la production d'hydrogène par Analyse de Cycle de Vie</b> Joanna SCHLESINGER   O.I.E. Mines Paris - PSL	14

---

# Introduction : panorama des activités du groupe H2MINES

Christian BEAUGER | PERSEE Mines Paris – PSL

*Cette séance intitulée «Hydrogène-Énergie» a été animée par Christian BEAUGER, enseignant-chercheur au Centre PERSEE et coordinateur de [H2MINES](#).*

**L**e groupe H2MINES, avec l'expertise de l'institut Carnot M.I.N.E.S permet de répondre aux problématiques des défis à relever pour le déploiement des différentes technologies autour de l'hydrogène.

## Quelques rappels sur l'hydrogène

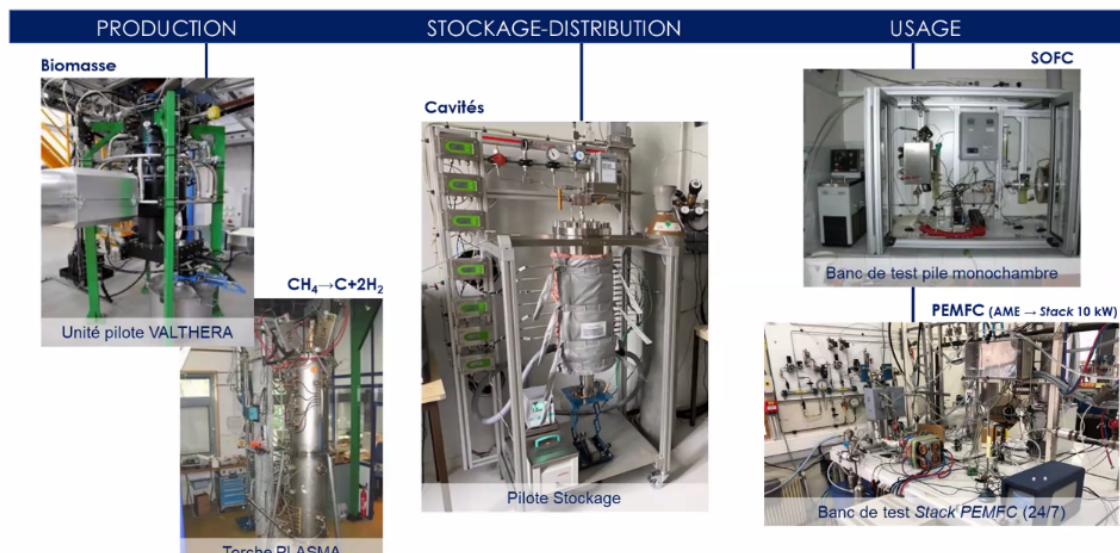
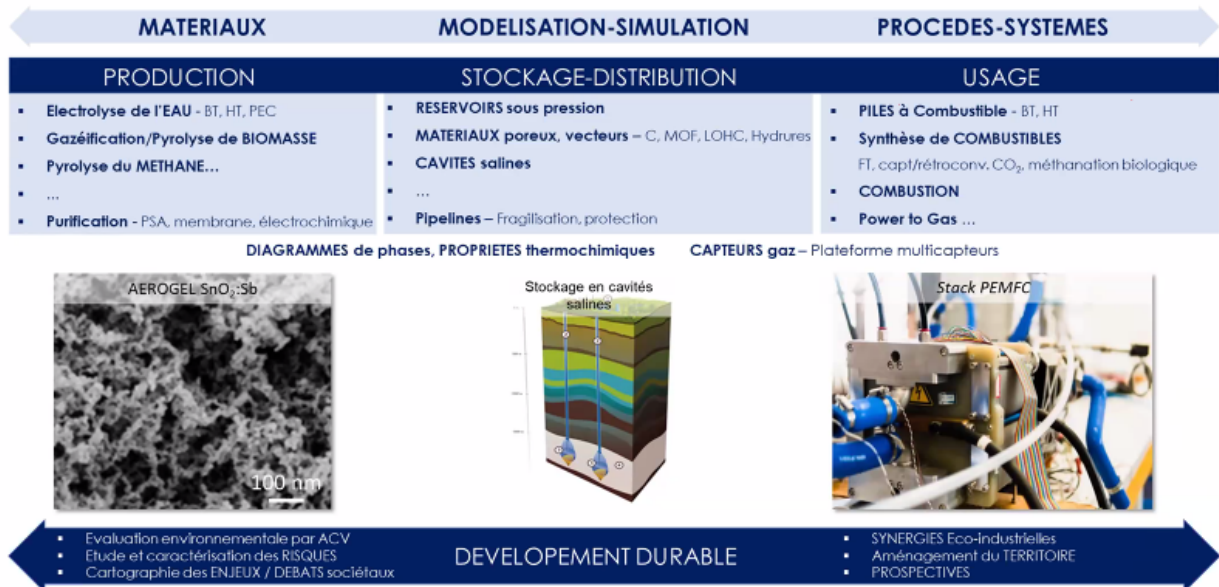
L'hydrogène, H, est l'élément le plus abondant de l'univers et existe sur Terre, mais lié à O dans l'eau ou à C dans le GN et la biomasse. C'est un vecteur énergétique et non pas une source d'énergie. Dans des CNTP (Conditions Normales de Température et de Pression), il s'agit d'un gaz léger, à diffusion rapide, inflammable (dès 4 à 75% en volume dans l'air, à 858 K, et la flamme est invisible), sans odeur, ni couleur, ni saveur. Ce vecteur énergétique à fort PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) est déjà très utilisé dans l'industrie à hauteur de 90 Mt par an, mais peu pour des usages énergétiques (hormis dans le spatial, pour moins de 1% de la production mondiale). 95% de la production se fait à partir de ressources fossiles (GN, pétrole, charbon), ce qui émet 10 kg CO<sub>2</sub> / kg H<sub>2</sub>. L'hydrogène peut servir à la production d'électricité par conversion électrochimique grâce à la pile à combustibles (le rendement électrique est alors de 50%)

Il existe plusieurs défis tout au long de la chaîne de valeur de l'hydrogène. La production doit provoquer un minimum d'impact environnemental, notamment à travers l'électrolyse de l'eau, pyro-gazéification/reformage de la biomasse, ou encore la pyrolyse du méthane (cf exposé 1). Le stockage doit être dense et sûr : sous pression (350/700 bar) ou liquide (20K), dans des matériaux solides (MOF, hydrures...), à l'aide de vecteurs qui vont se décomposer pour produire de l'hydrogène (NH<sub>3</sub>, LOHC), ou en masse dans le sous-sol (ca-

vités salines ou minées). L'infrastructure pour la distribution : est à développer via les routes (camion), la mer (bateaux), les pipelines (GN ou gazoducs dédiés) (cf exposé 2), et les stations-services. L'efficacité, la durabilité et le cout des usages sont à améliorer, comme la conversion électrochimique ou la combustion. Au niveau de développement durable, il faut travailler sur l'intégration dans les territoires, l'interaction sociétale, les ressources et impacts environnementaux (ACV) (cf exposé 3), et les prospectives.

Crée en 2016, H2MINES fédère les enseignants chercheurs du Carnot M.I.N.E.S actifs sur la filière H2, soit 21 centres de recherche, 40 permanents, 21 projets en cours, 9 millions de financement, et plus de 200 publications depuis 2015. Ils travaillent sur l'ensemble de la chaine de valeur de la filière avec des approches variées, allant des matériaux, à la modélisation/simulation en passant par les procédés/systèmes.

Exemples de plateformes expérimentales originales :



Source: Christian Beauger

Les travaux de recherche sont appliqués grâce à une étroite collaboration avec le monde industriel, de la recherche par projets, des contrats directs (accords cadre, cifre, CIR), un mode collaboratif (ANR, FUI, Ademe, Eu). Par exemple, les Mines et Symbio travaillent sur la recirculation passive ensemble. H2MINES est connecté à tous les réseaux et pôles de compétitivité comme France Hydrogène, Hydrogen Europe, EERA, Capenergies, Tenerrdiu, Axelera, etc. La formation se fait par la recherche, mais également au cycle ingénieur via les stages, PFE, MIG, trimestres recherche et ingénierie et enseignements spécialisés, mais aussi via les masters spécialisés.

Le projet fédérateur HYTREND a été lancé en 2019 pour regrouper les expertises du Carnot pour répondre à la problématique to Power to Gas, grâce à la plateforme MINERVE à Nantes. Il est ainsi possible de travailler sur différentes briques technologiques de la plateforme, notamment la production de méthane pour faire de la méthanation afin d'alimenter la chaudière : un électrolyseur a été installé sur la plateforme, alimenté par du CO<sub>2</sub>.

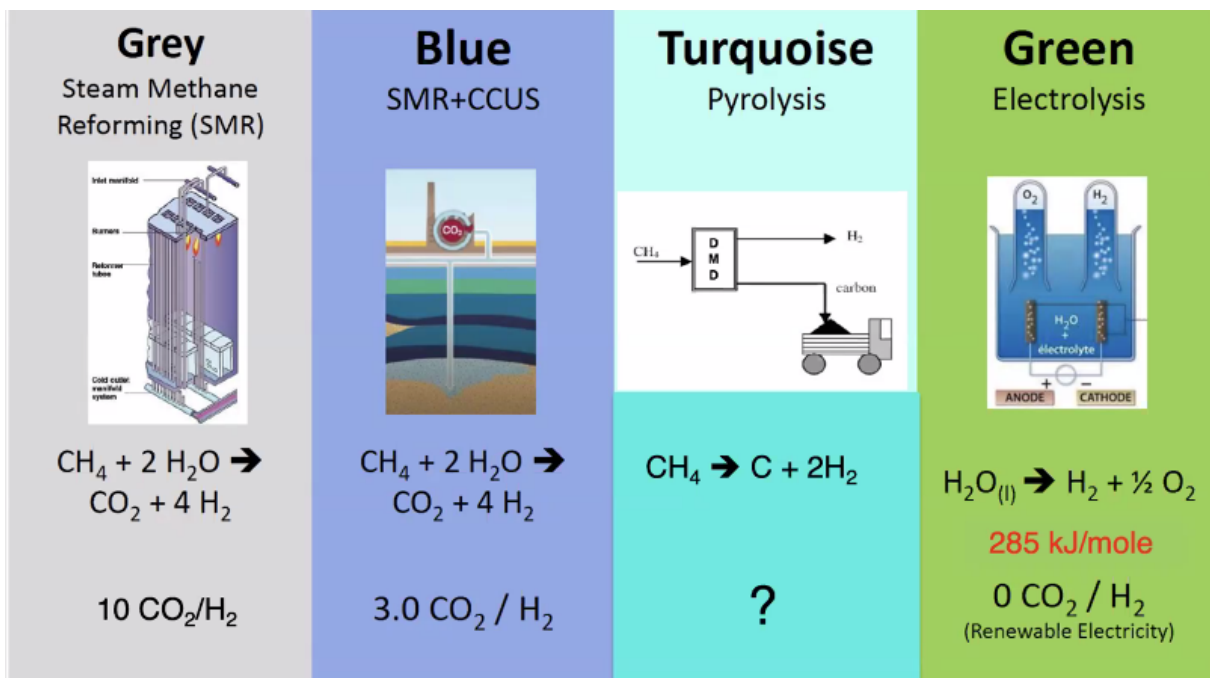
Un flyer rassemblant toutes les informations utiles est disponible sur le site de [France Hydrogène](#).

# Production d'hydrogène « Turquoise » par pyrolyse du méthane

Laurent FULCHERI | PERSEE Mines Paris – PSL

Comme précisé dans l'introduction, l'hydrogène gris émet environ 10 kg CO<sub>2</sub> / kg H<sub>2</sub>, et est utilisé quasiment uniquement pour la production de molécules chimique pour la pétrochimie. Il y a donc urgence si on veut que l'hydrogène joue un rôle dans la transition énergétique.

## Les codes couleur des procédés de production d'hydrogène, ainsi que leurs émissions de CO<sub>2</sub>



Source: Laurent FULCHERI

Dans la production d'H<sub>2</sub> turquoise, on craque du méthane à haute température afin d'obtenir du carbone et de l'hydrogène. Ce procédé est intéressant si on utilise de l'énergie électrique décarboné. La problématique est la même pour l'électrolyse de l'eau.

## Intensité énergétique de l'hydrogène turquoise et vert

	Turquoise	Vert
Thermodynamique : $\Delta H$	75 kJ/mole <sub>CH<sub>4</sub></sub>	285 kJ/mole <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
Limite Thermodynamique kWh / kg H <sub>2</sub>	5.2	40
<i>Best Available Technology</i> kWh / kg H <sub>2</sub>	10-25	50-60

Source: Laurent FULCHERI

Par masse d'hydrogène produite, à la limite thermodynamique, il faut ~5 kWh/kgH<sub>2</sub>, or pour le vert c'est 40. Pour les meilleures technologies qui ont un TRL de 9, l'hydrogène turquoise a une intensité d'environ 10, le vert entre 50 et 60.

Métal liquide	Décomposition Thermo Catalytique	Plasma
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hazer (Australia)</li> <li>• Czero (CA, USA)</li> <li>• Ember-TNO (The Netherlands)</li> <li>• KIT (Karlsruhe)</li> <li>• IASS (Posdam)</li> <li>• TNO (The Netherlands)</li> <li>• BNL (USA)</li> <li>• TRL = 5</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• BASF</li> <li>• Linde Group</li> <li>• ThyssenKrupp</li> <li>• TUD (Dortmund)</li> <li>• TU Bergakademie (Freiberg)</li> <li>• RUB (Bochum)</li> <li>• TRL = 6</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• MONOLITH Materials (US)</li> <li>• MPT (FR)</li> </ul> <p><b>LEADERSHIP POSITION</b> TRL = 8-9</p>

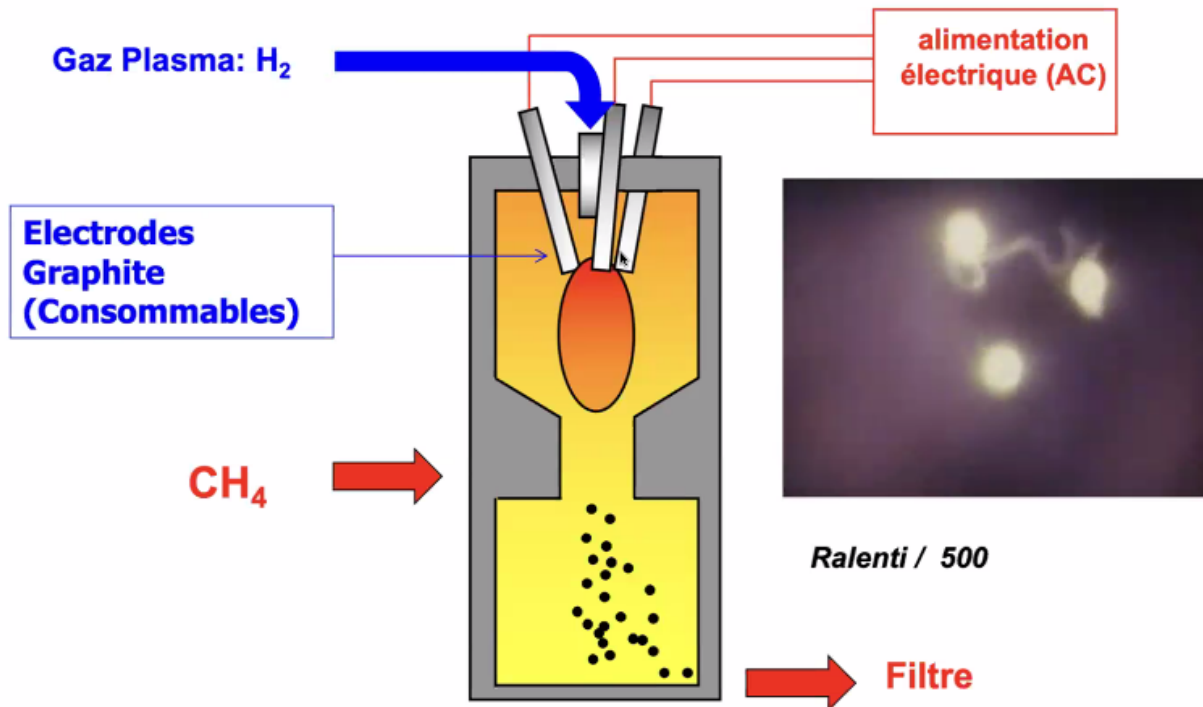
Source: Laurent FULCHERI

Il existe différentes méthodes pour la pyrolyse du méthane.

- métal liquide : faible TRL de 5,
- décomposition thermo catalytique : technologies peu matures avec un TRL de 6
- plasma : TRL de 8 voire 9, étudié depuis 25 ans et en phase de déploiement aujourd'hui



Dans le cas du plasma, il s'agit d'une source d'enthalpie contrôlable : c'est un arc électrique crée dans un milieu qui permet de fournir de l'énergie à un système. Cela n'émet pas de CO<sub>2</sub>, et c'est intéressant pour les procédés endothermiques et nécessitant de hautes températures. C'est l'une des seules alternatives à la combustion en termes de développement durable.



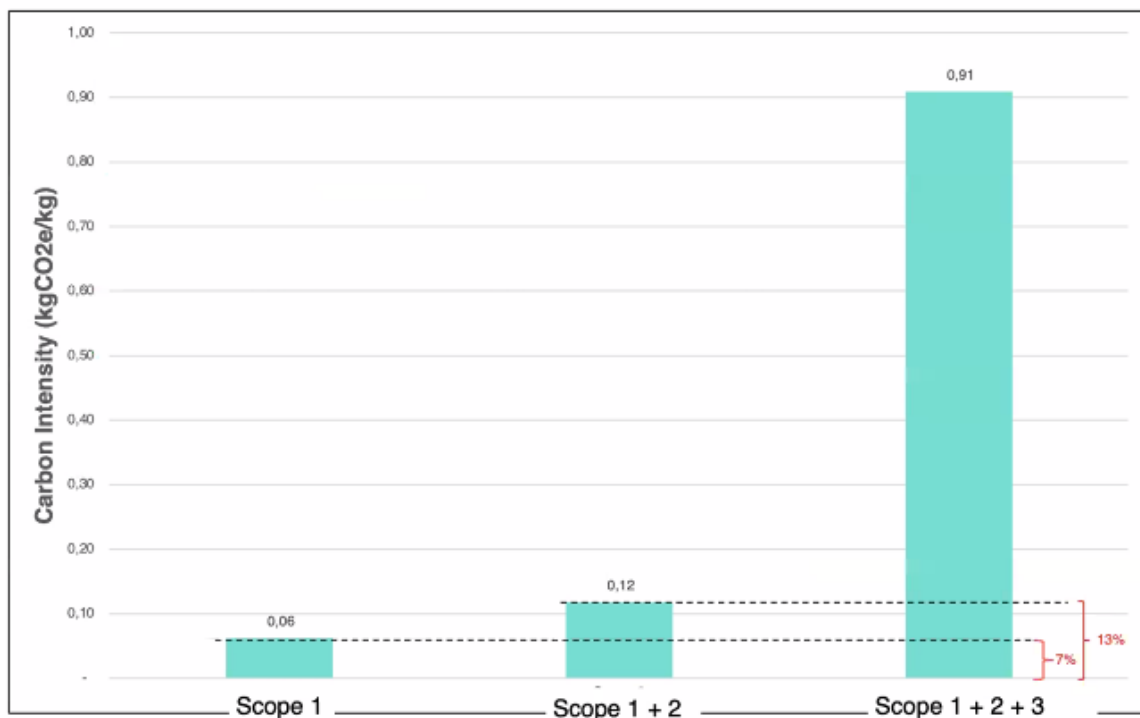
Source: Laurent FULCHERI

Schéma ci-dessus : on injecte du méthane qui va se décomposer en carbone et hydrogène qu'on récupère en sortie de procédé. Il est cependant compliqué de contrôler la qualité des produits.

Une première usine dans le Nebraska a été mise en service par Monolith. L'hydrogène y est transformé en ammoniac pour l'agriculture immédiatement. Un 2e site en prévision, 12 fois la capacité du premier site Olive Creek.

Le marché de l'hydrogène nécessite un important marché de carbone solide, puisque pour 1 tonne de CH<sub>4</sub> produite, 250 kg de H<sub>2</sub> et 750 kg de carbone solide sont générés. Le noir de carbone est un produit carboné très complexe, composé de nanostructures de carbone, à applications dans les pneumatiques. Ce marché est de 12 millions de tonnes par an, et de 15 milliards € par an. Ainsi, le business model de l'hydrogène turquoise devient intéressant.

Les futures autres applications sont les routes, matériaux de construction, le béton, ou encore l'amendement des sols, l'agriculture...

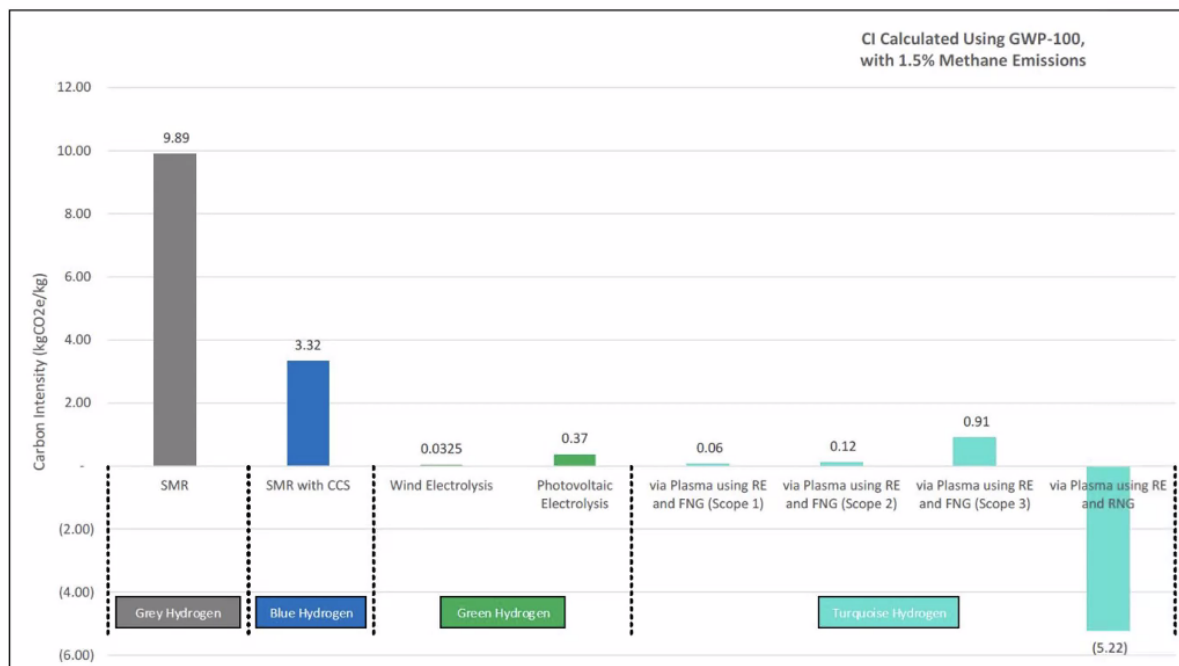


Carbon Intensity of Hydrogen, Carbon-Black, and Coke, for Methane Pyrolysis via Thermal Plasma and for Conventional Processes Using the Mass Allocation Method for Scopes 1, 2 and 3

Source: Laurent FULCHERI

L'ACV a été réalisée. L'empreinte vient surtout des fuites de méthane entre les puits et l'usine. Mais quand on compare avec les autres hydrogènes ça reste intéressant.

En 2019, la première citation au sujet de l'hydrogène turquoise a été faite par l'AIE : « l'avenir de l'hydrogène ».



Source: Laurent FULCHERI



Aux US, un fort développement est attendu car les ressources de gaz sont énormes et l'IRA (Inflation Reduction Act) va permettre à ce business d'obtenir des green certificates et une très bonne rentabilité. En Europe, la conjoncture est peu favorable à court terme en raison de la guerre, mais il existe des perspectives avec le biogaz en France, ainsi que des perspectives au UK et en Norvège.

## Q&A

- Question : qu'est-ce que ça donnerait si on incluait le gaz dans le calcul du bilan d'énergie (mettre le PCI du gaz en input) ?
- Réponse : Le méthane est une masse, un produit, donc dans les calculs économiques, l'intrant est le GN qui vaut une certaine somme, l'électricité aussi. Retraduire de l'énergie primaire en énergie secondaire est plus compliqué. Dans les ACV (notamment dans un article de Jacobson sur l'hydrogène bleu <https://doi.org/10.1002/ese3.956>), la même approche est adoptée. Les inputs sont la matière première, l'énergie, et le procédé.
- Question : Que va arriver à l'atome de carbone dans le cas d'un usage agricole, comme amendement, lorsqu'il rend plus fertile la Terre, il empêche donc l'absorption d'un autre atome de carbone ?
- Réponse : Ce sont des recherches très récentes, rien ne prouve que le black carbon aura un intérêt, mais a priori, le carbone du sol ne se retrouve pas dans l'arbre. Il permet juste d'améliorer le biotope. On est encore au stade de recherche sur la question.

# Chaire ANR industrielle Messiah : sûreté des structures métalliques vis-à-vis de l'hydrogène

Yazid MADI | MAT Mines Paris – PSL

Conjointement financée par l'ANR, cette chaire de recherche est menée par le Centre des Matériaux et cinq partenaires industriels majeurs : Mannesmann Precision Tubes France SAS, un producteur de tubes d'acier utilisés dans le transport de l'énergie, ainsi que trois acteurs clés (GRTgaz, EDF et Air Liquide) et un éditeur de logiciels (Transvalor) qui assurera la valorisation des développements numériques réalisés au cours du projet. L'hydrogène vert peut être produit à partir d'énergie excédentaire provenant d'autres sources renouvelables, telles que l'éolien ou le solaire, mais il ne peut pas être stocké. Le transport de l'hydrogène à travers des canalisations dédiées au gaz naturel, qui existent déjà en France (40 000 km d'actifs valant 50 milliards d'euros), est une proposition qui pourrait permettre l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie. Cependant, ces canalisations n'ont pas été construites pour transporter de l'hydrogène, et des phénomènes de fragilisation dus à l'hydrogène peuvent apparaître.

L'objectif est d'utiliser une méthodologie non invasive pour prélever des échantillons de la structure afin de mesurer les caractéristiques des matériaux. Les échantillons prélevés sont des coupons de 3 cm, mais peut-on tirer des caractéristiques mécaniques représentatives du matériau à partir de ces échantillons ?

La chaire de recherche MESSIAH (**Mini-E**prouvettes pour le **Suivi en Service** des structures avec **A**pplication au transport d'**H**ydrogène) a pour but d'étudier ces mini-échantillons. Jusqu'à présent, le Centre des Matériaux ne disposait pas de moyens d'études sous environnement hydrogène gaz, et une nouvelle thématique a donc été introduite.

La fragilisation de l'hydrogène concerne également d'autres domaines comme le stockage dans des conteneurs en acier/composite, le stockage géologique avec liner en acier, les systèmes utilisant l'hydrogène comme les piles à combustibles, la réduction de l'oxyde de fer, le transport de l'hydrogène liquide, l'aviation, et la production d'hydrogène grâce à des réacteurs dédiés.

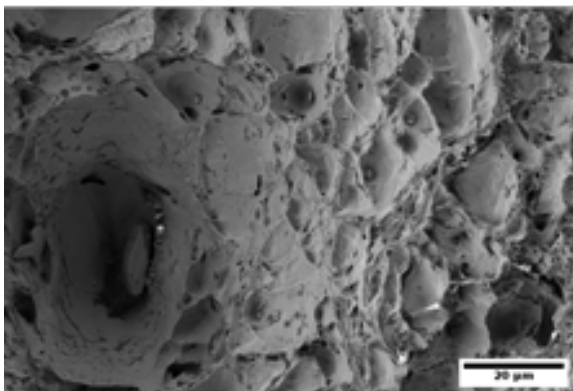
Les objectifs de la chaire MESSIAH sont de développer une procédure de caractérisation mécanique du comportement plastique et à rupture de coupons millimétriques prélevés in situ, d'étendre cette procédure pour étudier la fragilisation des structures par l'hydrogène, et de proposer une méthodologie d'analyse des résultats et de transfert vers les éprouvettes standard et les structures.

Trois aspects doivent être pris en compte dans l'étude des interactions entre les matériaux métalliques et l'hydrogène (FPH) : le matériau (ses propriétés physiques et mécaniques, sa microstructure et sa composition chimique), l'environnement (la température, la teneur en impuretés, la charge électrolytique) et la mécanique (chargement statique, cyclique, concentration des contraintes, pression d'H<sub>2</sub>).

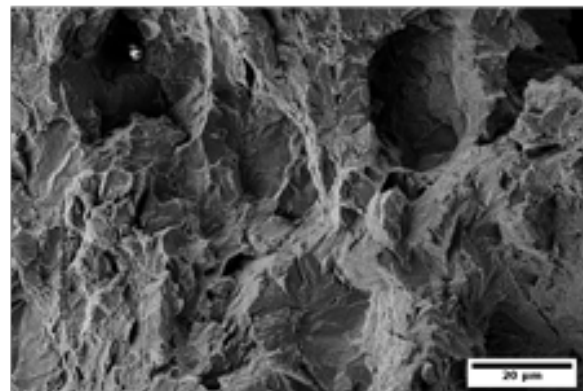
L'hydrogène sous forme gazeuse ou liquide se dissocie à la surface, puis est adsorbé et absorbé en fonction des caractéristiques des sites de piégeage. Il y a une dynamique de diffusion dans le matériau et d'interaction avec la plasticité et l'endommagement qui doit être étudiée.

Deux types de rupture en découlent : ductile et quasi fragile.

### Rupture ductile



### Rupture quasi-fragile

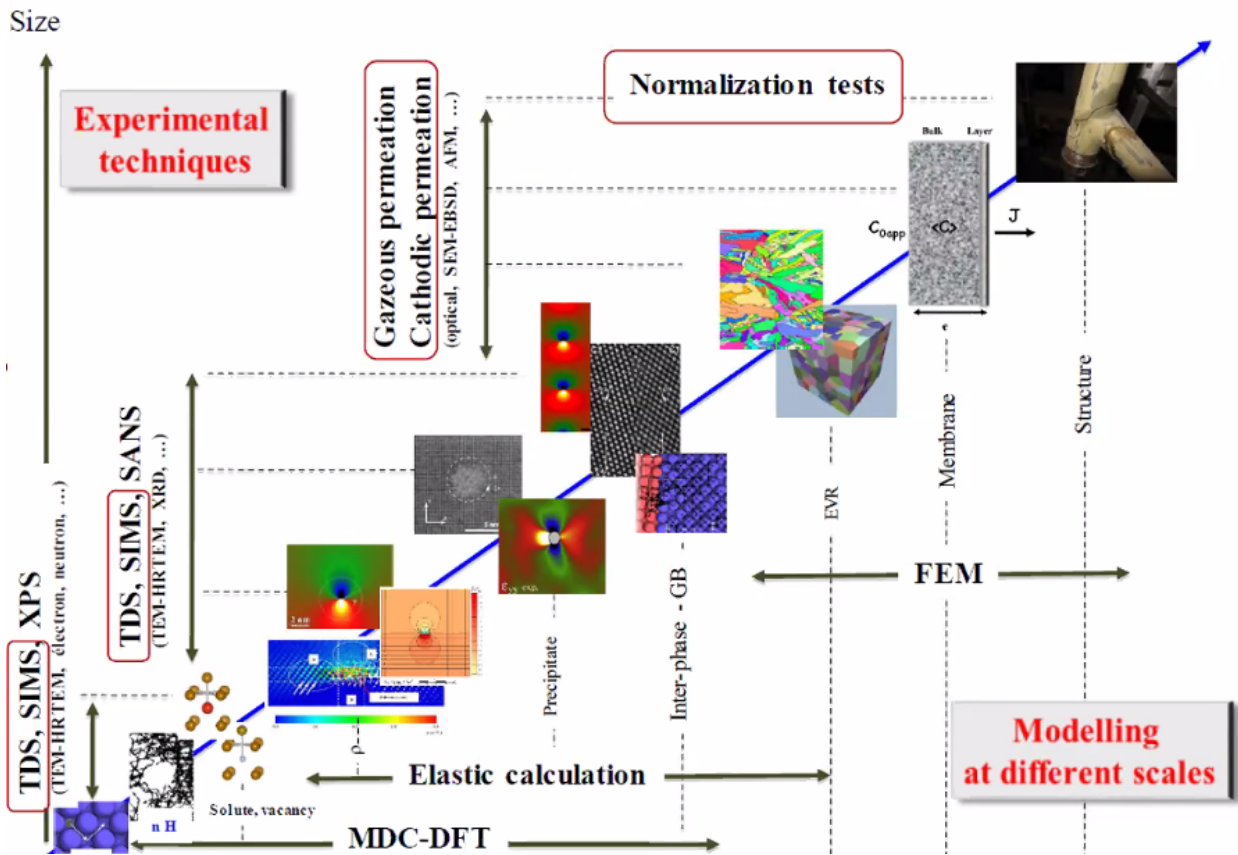


Source: Yazid MADI

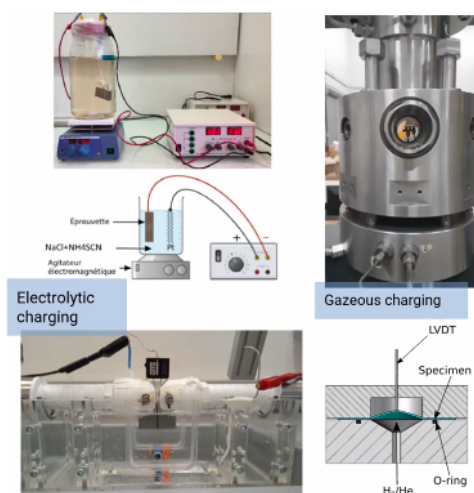
## Mesure et caractérisation de H dans les matériaux métalliques pour quantifier H, qualifier son transport et le localiser dans la matière.

Afin de mesurer la présence d'hydrogène à l'intérieur des matériaux, plusieurs techniques sont utilisées, mais la désorption rapide de l'hydrogène à la température ambiante complique sa localisation et sa quantification. Dans

le cadre de la chaire, des essais de perméation sont réalisés pour mesurer le coefficient de diffusion, tandis que la spectrométrie de masse (TDS) est utilisée pour déterminer la concentration globale d'hydrogène dans un échantillon de matériau.



Source: A. Oudriss & X. Feaugas, LaSIE, Univ. La Rochelle

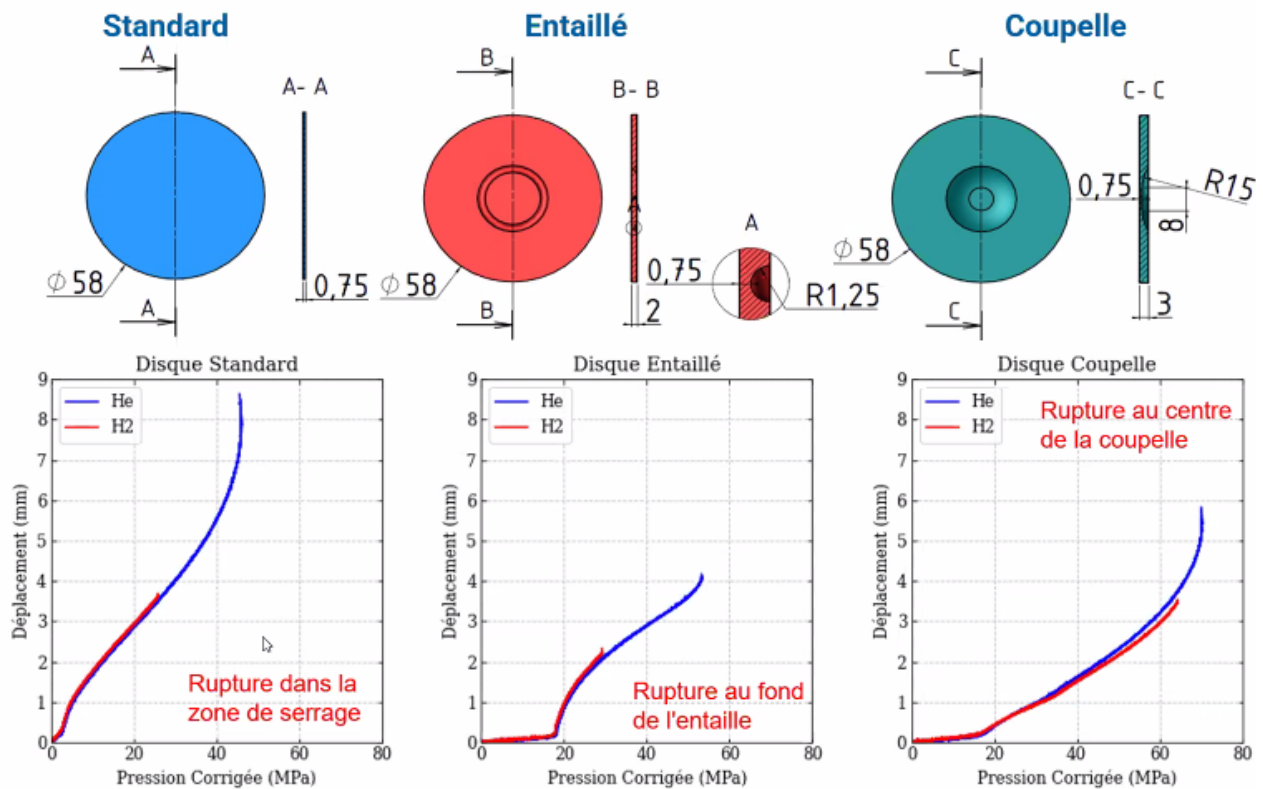


Source: Yazid MADI

### Different methods of charging

1. Mechanical testing under gas pressure (in-situ) : MINES (**Subsize**), GRTgaz (Standard), Air liquide (Disc)
2. Electrolytic charging then mechanical testing (ex-situ) : MINES (standard)
3. Hydrogen electrolytic concurrent charging technique (in-situ) : MINES (standard)

Des essais de rupture de disques sont réalisés pour fragiliser le matériau sous pressurisation en environnement hydrogène gaz. Ces essais sont normalisés et effectués dans un petit volume. Cependant, la rupture se produit généralement près de la zone de serrage plutôt qu'au centre, ce qui peut entraîner des problèmes d'interprétation des résultats. Pour remédier à cela, une idée serait de modifier la géométrie de l'éprouvette pour mieux contrôler l'emplacement de la rupture et obtenir un indice de fragilisation comparable à celui d'un disque standard.



Source: Yazid MAD1

# Évaluation des impacts environnementaux de la production d'hydrogène par Analyse de Cycle de Vie

Joanna SCHLESINGER | O.I.E. Mines Paris – PSL

La nécessité de réduction des impacts environnementaux doit conduire à des arbitrages concernant les technologies à adopter dans le futur. Il est donc absolument nécessaire de pouvoir mesurer les impacts environnementaux de nos activités afin de bâtir des normes, orientations, incitations ou interdictions du point de vue des pouvoirs publics, pour choisir quels outils technologiques développer ou utiliser du point de vue des industriels, et faire des choix à l'échelle individuelle.

L'analyse de cycle de vie est une des méthodes qui permet d'évaluer ces impacts environnementaux. Outil normé (par deux normes ISO), multicritère et quantitatif, l'analyse de cycle de vie permet de comparer selon les critères choisis les impacts de la production, du transport, de l'utilisation et de la fin de vie de produits ou services.

Il est nécessaire de considérer l'ensemble du cycle de vie afin d'éviter le transfert d'impacts d'une étape du cycle de vie vers une autre. L'exemple de la mobilité légère peut illustrer ce risque de transfert d'impacts. En effet, même si une voiture thermique émet du CO<sub>2</sub> en roulant, au contraire d'une voiture à hydrogène (qui n'émet que de l'eau lors de la phase de roulage), il serait trop rapide de déduire de cette unique information que la seconde technologie est préférable à la première du point de vue de la contribution au réchauffement climatique. Pour établir une conclusion, il faut également mesurer les émissions de gaz à effet de serre de la construction de la voiture, de sa fin de vie, des opérations de maintenance, mais également les émissions issues de la production de l'hydrogène, de son stockage, son transport.

Cet exposé décrit l'analyse de cycle de vie de la production d'hydrogène. Seront comparés la production d'hydrogène gris, par vaporeformage de méthane, et d'hydrogène vert, par électrolyse bas carbone renouvelable.



**Premièrement :** Il est essentiel de définir le périmètre de l'étude, le ou les critère(s) de comparaison ainsi que l'unité fonctionnelle de comparaison.

- Périmètre de l'étude : L'étude se focalise sur les impacts du processus de production en prenant en compte tout le cycle de vie des machines utilisées pour produire l'hydrogène mais aussi des produits intermédiaires utilisés pour la production d'hydrogène : par exemple l'eau ou l'électricité..
- Catégories d'impacts : plusieurs catégories d'impacts peuvent être étudiées. Celle du changement climatique est calculée via la mesure des émissions de gaz à effet de serre. D'autres effets comme la contribution à l'acidification de l'environnement, les radiations ionisantes ou la consommation de ressources non renouvelables (minérales, eau...) peuvent également être étudiées.
- Unité fonctionnelle de comparaison : tous les impacts calculés sont ramenés à une quantité donnée d'hydrogène produite par exemple 1 kg d'hydrogène. Dans le cas de la mesure de la contribution au changement climatique, l'unité de l'impact mesuré est en  $\text{kgCO}_2\text{eq/kgH}_2$

**Deuxièmement :** L'étude nous permet d'identifier les processus ayant un impact significatif.

Dans le cas de la production d'hydrogène par électrolyse, la production d'électricité est le processus qui contribue le plus aux impacts environnementaux, pour la majorité des catégories d'impacts. En effet, la réaction chimique de production d'hydrogène par électrolyse ne produit elle-même pas de gaz à effet de serre ou d'autres polluants. De plus, la construction et la fin de vie de l'infrastructure de production (électrolyseur) génère moins d'impacts que les impacts liés à la production d'électricité.

Dans le cas de la production d'hydrogène gris, ce sont le processus chimique et la combustion d'énergie fossile pour produire de la vapeur qui génèrent le plus d'impact, notamment en termes d'émissions de gaz à effet de serre.

**Troisièmement :** Ayant identifié les principaux processus qui contribuent aux impacts environnementaux, de nouvelles hypothèses de modélisation peuvent être établies sur ces processus. Par exemple pour la production d'hydrogène par électrolyse, le mix électrique en entrée de l'électrolyseur peut être changé afin d'étudier son influence sur les impacts de la production d'hydrogène. Ainsi des calculs ont été faits avec le mix électrique français de 2018.



**Enfin** : Le mix électrique français étant bas carbone, l'impact sur le changement climatique de l'hydrogène produit par électrolyse avec le mix électrique français est largement plus faible que celui de l'hydrogène gris produit par vaporeformage. Cependant, pour d'autres catégories d'impacts comme les radiations ionisantes, les impacts de l'hydrogène produit par électrolyse sont moins bons en raison du fort taux de nucléaire dans le mix français. En effet, la production d'électricité par nucléaire est moins consommatrice de ces ressources comparées à d'autres énergies comme les énergies renouvelables.

Les hypothèses de modélisation permettent également d'étudier l'impact des produits étudiés dans des scénarios prospectifs. Nous pouvons notamment faire varier le mix électrique français en entrée en fonction des différents scénarios envisagés d'ici 2050 et ainsi voir comment cela influence les impacts de la production d'hydrogène par électrolyse avec le mix français. Dans le cas de la production d'hydrogène, utiliser des valeurs alternatives de mix électrique, de consommation d'hydrogène ou des modes de production de cet hydrogène permettent d'établir une prévision de l'impact environnemental à l'avenir de l'ensemble de la filière de production d'hydrogène. Ce sont en particulier ces résultats qui peuvent orienter les évolutions de la filière industrielle de l'hydrogène.



## CONTACT

 [the-transition-institute.minesparis.psl.eu](https://the-transition-institute.minesparis.psl.eu)

 [tti.5@minesparis.psl.eu](mailto:tti.5@minesparis.psl.eu)