

RAPPORT DU MIG H<sub>2</sub>

# LE POTENTIEL DU DIHYDROGENE DANS LA TRANSITION ENERGETIQUE



Jean-Baptiste FLIELLER, Hadrien HERVIER, Nicolas HUE, Lucille LACOSTE, Sophie LAPERROUZE,  
Juliette MONTANTÈME, Alex MORAIS, Joseph PAILLARD, Louis PLANCHE, Alban REVEL, Alexis ROUX,  
Nathan WEILL

MINES PARIS TECH Novembre-Décembre 2019

## **Remerciements**

Tout d'abord, nous souhaitons adresser nos plus sincères remerciements à Elise El Ahmar et Anthony Chesnaud qui ont organisé puis encadré l'ensemble de notre MIG. Ils ont rendu ce MIG vivant et stimulant grâce aux nombreuses visites et aux conférences qu'ils ont organisées. Puis durant ces trois semaines, ils nous ont accompagné en ont répondu à toutes nos questions, ils ont apporté un regard critique sur notre travail grâce à leur expertise sur le sujet. Sans leur investissement, il serait impossible de réaliser ce MIG.

Nous souhaitons aussi remercier les membres d'Engie et en particulier F. Legrand de nous avoir accueillis pendant une journée entière dans les locaux de la plaine Saint-Denis. Nous avons ainsi pu découvrir le travail d'un laboratoire de recherche (Crigen) spécialisé dans l'hydrogène.

Nous voulons aussi adresser nos remerciements aux membres des centres des Mines de Paris à Evry, Fontainebleau et Sophia qui nous ont fait visiter leurs locaux et nous ont présenté leur travail, avec une mention spéciale pour Rosssen Tchakalov qui nous a présenté sa thèse avec passion et nous fait manipuler au cours du processus de fabrication d'une pile à combustible.

Nous tenons aussi à remercier les membres d'Air Liquide et en particulier Philippe Arpentiner et Denise Mery pour leur intervention aux mines de Paris. Ils nous ont permis d'élargir nos connaissances sur le sujet qui nous préoccupait, de comprendre les enjeux de l'hydrogène et de briser certains préjugés à travers de nombreuses conférences de qualités.

Merci également à Pierre Bérest, C. Descamps, P. Perez-Lopez et C. Beauger, pour leurs conférences instructives, ainsi qu'à la start-up Spacetrain à Cercottes de nous avoir permis de visiter leurs locaux.

## Table des matières

<b>Introduction, contexte et généralités</b> .....	<b>4</b>
<b>I) Les enjeux de la production d'H<sub>2</sub></b> .....	<b>6</b>
<b>1- Le reformage à la vapeur de gaz naturel</b> .....	<b>7</b>
A. HDS : hydrosulfuration .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
B. Pré-reformeur .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
C. SMR : Steam Methane Reforming(avec et sans CCS : Carbon Capture and Storage) .	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
D. ATR : Autothermal Reformation .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
E. POx : Partial Oxydation .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
F. Water gas shift (réaction du gaz à l'eau).....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
G. PSA : Pressure Swing Adsorption.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<b>2- Biomasse</b> .....	<b>9</b>
A. Fermentation .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
B. Pyrolyse.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
C. Gazéification .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<b>3- Électrolyse</b> .....	<b>10</b>
A. L'électrolyse alcaline appelée " <i>Alkaline Electrolysis</i> " en anglais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
B. L'électrolyse à oxydes solides appelée " <i>Solid Oxide Electrolysis</i> " en anglais .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
C. L'électrolyse à membrane échangeuse de protons appelée " <i>Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolysis</i> " en anglais .....	<b>12</b>
<b>4- Tableau comparatif</b> .....	<b>13</b>
<b>5- Analyse du tableau et objectifs</b> .....	<b>14</b>
<b>II) Les défis du stockage et de la distribution</b> .....	<b>15</b>
<b>1- L'hydrogène sous forme solide</b> .....	<b>15</b>
A. Stockage dans les hydrures métallique ou stockage par absorption .....	<b>15</b>
B. Stockage par adsorption ou physisorption .....	<b>16</b>
<b>2- L'hydrogène sous forme gazeuse</b> .....	<b>17</b>
A. Stockage sous pression dans des réservoirs .....	<b>17</b>
B. Stockage en cavité saline .....	<b>19</b>
<b>3- Comparaison des moyens de distribution</b> .....	<b>20</b>
A. Distribution sur courte distance .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
B. Transport longue distance .....	<b>22</b>
C. Risque de fuite.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
D. Diminution du linepack.....	<b>23</b>
E. Vitesse de flamme .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
F. Variation de l'indice de Wobbe .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
G. Effet Joule-Thomson .....	<b>24</b>
<b>III) Applications : focus sur les véhicules électriques</b> .....	<b>25</b>
<b>1- Présentation technologie des voitures électriques et à hydrogène</b> .....	<b>25</b>
A. Moteur à hydrogène thermique : moteur à combustion interne .....	<b>26</b>
B. Pile à combustible H <sub>2</sub> .....	<b>26</b>
C. Batterie lithium ion .....	<b>27</b>
D. Moteur électrique .....	<b>27</b>
<b>2- Embarquement de l'hydrogène</b> .....	<b>28</b>

A.	Stockage gazeux .....	28
B.	Stockage liquide .....	29
C.	Stockage solide.....	30
D.	Bilan .....	30
<b>3-</b>	<b>Distribution de l'hydrogène dans les stations de recharge .....</b>	<b>31</b>
A.	Remplissage du réservoir .....	31
B.	Approvisionnement de la station.....	32
C.	Problèmes liés à l'installation des stations.....	32
<b>4-</b>	<b>Optimisation de la mobilité .....</b>	<b>32</b>
A.	Autonomie/volume, poids .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
B.	Énergie grise et performance environnementale des BEV par rapport aux FCEV .....	34
C.	Arbitrage et complémentarité des deux technologies .....	34
	<b><i>Conclusion</i> .....</b>	<b>35</b>
	<b><i>Références bibliographiques</i>.....</b>	<b>36</b>
	<b><i>Annexes</i>.....</b>	<b>38</b>

# Introduction, contexte et généralités

L'hydrogène est l'atome le plus simple de la nature. Il en existe trois isotopes : le protium (noyau à un proton), le deutérium (noyau à un proton et un neutron), et le tritium (noyau à un proton et deux neutrons) mais le protium est majoritaire, avec une abondance de plus de 99,98%.

De par notamment sa très faible concentration dans l'air (malgré son abondance en tant qu'atome), l'hydrogène n'a été mis en évidence qu'au XVIII<sup>ème</sup> siècle, en 1766, par le physicien britannique Henry Cavendish, par l'étude des réactions acide-métal. C'est Lavoisier qui confirma l'expérience de Cavendish et donna le nom d' « hydrogène » à la particule ainsi découverte. En 1838, le chimiste allemand Schönbein découvre le processus de la pile à combustible, qui permet la production d'électricité avec de l'hydrogène (sous forme de dihydrogène) et de l'oxygène. Le premier modèle de pile à combustible est construit trois ans plus tard. De 1800 à 1950, l'hydrogène est utilisé comme gaz de ville (chauffage, cuisine, éclairage). D'autres usages de l'hydrogène apparaissent, comme la synthèse de l'ammoniac avec de l'azote (découvert par Haber en 1908), la propulsion dans les moteurs de fusée (première utilisation par la NASA en 1962). L'utilisation de l'hydrogène pour la mobilité remonte à 1966 lorsque General Motors conçoit la première voiture à pile à combustible. En 2010, on dénombre plus de 400 véhicules à hydrogène et 208 stations de chargement dans le monde. En 2015, la Toyota Mirai est la première voiture à hydrogène à être commercialisée. Depuis lors, des investissements sont réalisés, par exemple par les institutions françaises [1](Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018) en vue du déploiement de la filière hydrogène dans différents domaines.

Le dihydrogène est la molécule la plus petite et légère, d'où un risque important de pertes. Elle possède une isométrie de spin nucléaire qui pose problème pour la liquéfaction comme on le verra plus tard, sa flamme est inodore incolore. Le dihydrogène se diffuse rapidement dans l'air, ce qui diminue le risque d'explosion, et fragilise les tuyaux métalliques par un mécanisme d'infiltration dû à sa petite taille. Il a une haute densité énergétique massique donc sa combustion est très exothermique d'où son utilisation en tant que carburant. Par ailleurs, le dihydrogène est un gaz classé « extrêmement inflammable » car il possède un domaine d'inflammabilité très large provoquant une déflagration à partir d'un apport d'énergie d'activation très faible. Si la température est au-dessus de la température d'auto-inflammation, le dihydrogène s'enflamme spontanément. Enfin, lors d'une détente de Joule-Thomson, il s'échauffe au lieu de se refroidir comme la plupart des gaz (effet Joule-Thomson inverse).

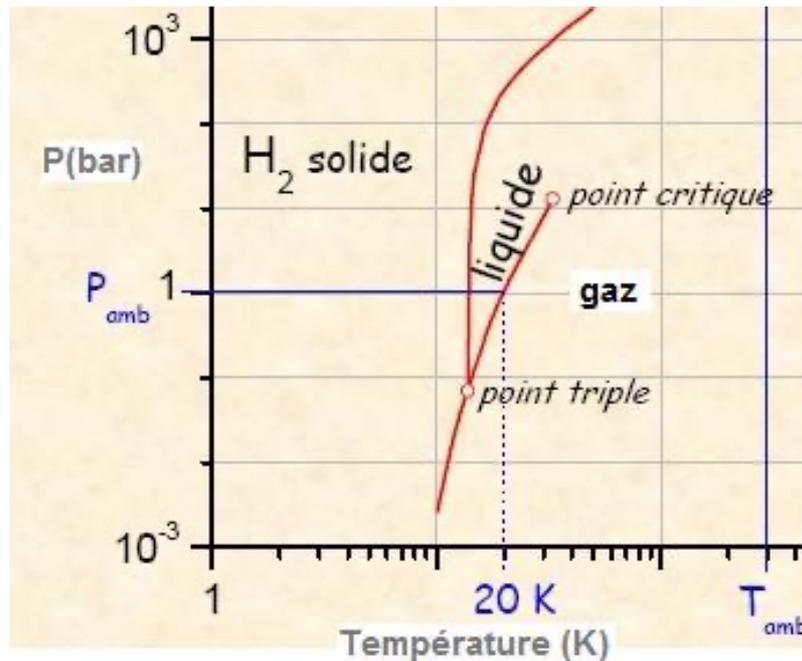


Figure 1 : Diagramme pression en fonction de la température de l'hydrogène

Caractéristique Physique	Valeur pour l'hydrogène
Température de fusion	-259,1 °C
Température d'ébullition	-252,76 °C
Masse volumique	0,089 88 g/L (gaz, Conditions Normales de Température et de Pression <a href="#">CNTP</a> ), 0,0708 kg/L (liquide, -253 °C), 0,0706 kg/L (solide, -262 °C)
Température d'auto-inflammation	500 à 571 °C
Énergie d'ignition	0,2 mJ
Limite d'explosivité dans l'air	4-76 %vol
Densité énergétique massique	120 MJ/kg

Tableau 1 : Principales propriétés de l'hydrogène

Ainsi, à l'heure actuelle, l'hydrogène est utilisé dans de nombreux domaines : mobilité, raffinage, pétrochimie. De nombreuses autres applications sont à l'étude afin de tirer profit au mieux de l'hydrogène. En effet, la présentation physico-chimique de l'hydrogène a montré que celui-ci est, au même titre que la chaleur ou l'électricité, un vecteur énergétique possédant plusieurs avantages notamment au niveau du stockage et de la densité énergétique. Dans un contexte de transition énergétique, son usage doit nécessairement être mesuré aux objectifs de développement durable fixés par l'ONU.



<https://image.shutterstock.com/image-vector/wheel-diagram-sustainable-development-global-600w-1553987420.jpg>

Figure 2 : Objectifs de développement durable fixés par l'ONU

Ces objectifs permettent d'évaluer le respect du développement durable d'après dix-sept critères, c'est-à-dire respectueux et favorisant le développement dans trois grands axes : social, économique et écologique.

La filière hydrogène, dans la mesure où elle pourrait s'imposer dans les prochaines années, se doit d'être développée dans le respect de ces critères. Pour cela, c'est toute la chaîne de l'hydrogène qui doit être étudiée, de sa production à son utilisation.

*L'hydrogène peut-il être considéré comme une filière verte ? Quel est son rôle dans la transition énergétique ?*

## I) Les enjeux de la production d'H<sub>2</sub>

L'hydrogène n'étant pas très abondant dans l'air, il est nécessaire de disposer de moyens de production efficaces, en partant de matières premières composées d'hydrogène (hydrocarbures, eau, etc.). Les principaux procédés de production sont le reformage à la vapeur de gaz naturel (Steam Methane Reforming (SMR), Autothermal Reformation (ATR), Partial Oxidation (POx) développés par la suite), l'électrolyse de l'eau (vue également par la suite), et la gazéification du charbon.

En fonction des émissions de CO<sub>2</sub> liés à une méthode de production, on qualifie l'hydrogène produit de "vert", "bleu" ou "gris". L'hydrogène peut être qualifié de "vert" lorsque les émissions de CO<sub>2</sub> sont inférieures à 4.37 kg pour 1 kg d'hydrogène produit, et lorsqu'il est produit à partir d'énergies renouvelables. Il peut être qualifié de "bleu" lorsque les émissions de CO<sub>2</sub> sont inférieures à 4.37 kg pour 1 kg d'hydrogène produit, mais que l'hydrogène n'est pas produit à partir d'énergies renouvelables. Enfin, l'hydrogène est "gris" lorsque sa production n'est ni une production bas carbone ni venant d'énergies renouvelables.

Nous allons étudier par la suite les différents procédés de production, afin de les comparer en regard des objectifs de développement durable.

## 1- Le reformage à la vapeur de gaz naturel

Pour produire de l'hydrogène, ce procédé peut partir de différentes matières premières :

- Le gaz naturel
- Le naphta
- Le GPL (Gaz de Pétrole Liquéfié)
- Des coupes d'hydrocarbures légers
- Ainsi que de la vapeur d'eau

Plusieurs étapes sont nécessaires à l'obtention de l'hydrogène.

### A. HDS : hydrodésulfuration

Lorsque le gaz naturel (ou toute autre matière première précédemment citée) entre dans le système, il contient des composés soufrés (du type R-S avec R un radical). Ces teneurs peuvent aller par exemple jusqu'à 20 ppmw (ppm weight : en poids) pour le gaz naturel et 100 ppmw pour le naphta. Ces composés soufrés peuvent endommager les catalyseurs des autres parties du processus. C'est pourquoi le gaz subit d'abord un procédé d'hydrodésulfuration (HDS).

L'HDS se déroule en deux étapes nécessitant deux catalyseurs :

- Co-Mo : ce catalyseur Cobalt-Molybdène permet de transformer tous les composés soufrés en sulfure d'hydrogène  $H_2S$ , c'est une hydrogénation catalytique
- Zn-O : ce lit d'adsorbant permet de capter tout le  $H_2S$

Les réactions en jeu sont adiabatiques, s'effectuent à des températures comprises entre 350°C et 400°C et nécessitent une faible quantité d'hydrogène.

À la sortie du processus, les composés sont donc purifiés et prêts à être utilisés sans risque d'endommagement des catalyseurs.

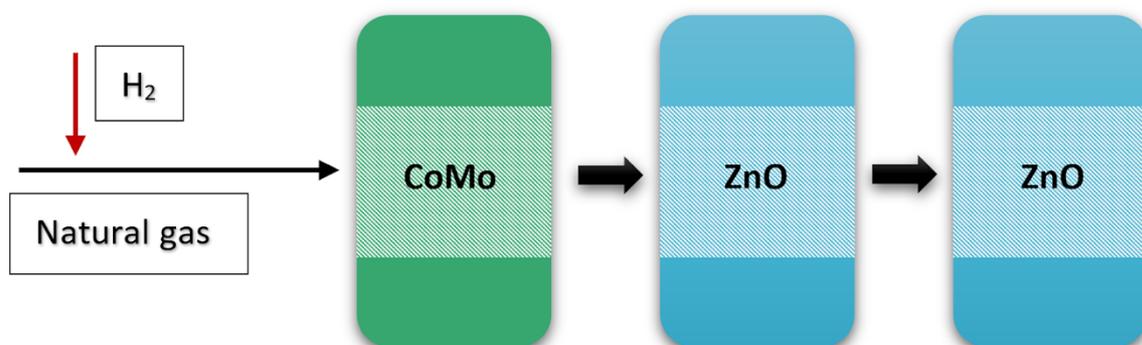


Figure 3 : Schéma d'illustration du processus HDS (réalisation du groupe)

## B. Pré-reformeur

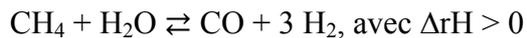
Le pré-reformeur est un réacteur adiabatique fonctionnant à une température comprise entre 450 et 480 °C, et utilisant des catalyseurs à base de nickel. Il a pour but de transformer les hydrocarbures les plus lourds (comportant deux atomes de carbone ou plus) en un mélange d'oxydes de carbone, d'hydrogène et de méthane. Il permet aussi de lisser la variation de composition de la charge, ce qui est utile s'il y a plusieurs sources, et protège le four tubulaire en aval (c'est une garde contre l'empoisonnement au soufre, et évite le craquage des hydrocarbures lourds). Enfin, il diminue la génération de vapeur.

## C. SMR : Steam Methane Reforming (avec et sans CCS : Carbon Capture and Storage)

Du méthane arrive du réseau sous pression, à température ambiante, et odorisé avec du soufre pour repérer les éventuelles fuites. Ce gaz subit ensuite des transformations successives pour produire de l'hydrogène.

Il subit d'abord une hydrodésulfuration, puis passe par le pré-reformeur.

Il arrive ensuite dans le reformeur, dont le but est de convertir les hydrocarbures en un mélange d'oxydes de carbone et de dihydrogène selon la réaction suivante :



A son entrée dans le reformeur, le gaz est à une température comprise entre 500 et 650 °C, à une pression comprise entre 20 et 40 bars, et à un rapport S/C (steam/carbon) compris entre 1.5 et 3. Le reformeur est un four tubulaire qui permet aux réactions (1) et (2) de se faire grâce à l'apport de chaleur obtenu par combustion de fuel, laquelle se fait grâce à des brûleurs. Les tubes sont remplis de catalyseur à base de nickel, pour accélérer les réactions. Il existe plusieurs types de four : top-fired (les brûleurs sont situés en haut du four), bottom-fired (les brûleurs sont situés en bas), side-fired (sur le côté), terrace-wall (les brûleurs sont situés sur des petites plateformes latérales). En sortie du reformeur, le gaz est à une température comprise entre 800 et 950 °C.

## D. ATR : Autothermal Reformation

En parallèle de la méthode SMR, on peut utiliser deux autres procédés : l'ATR, « Autothermal reformation » et le POx, « Partial Oxydation ».

Le premier consiste à utiliser directement l'oxygène (provenant de l'air) dans la réaction de formation de l'hydrogène.

Deux réactions existent :

- Une utilisant du CO<sub>2</sub> :  $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow 3\text{H}_2 + 3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
- Une autre utilisant de la vapeur d'eau :  $4\text{CH}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10\text{H}_2 + 4\text{CO}$

Ce processus s'effectue à des températures d'environ 1000°C et sous une pression maximale de 70 bars.

## E. POx : Partial Oxydation

Le processus POx réside dans la réaction du gaz naturel avec de l'oxygène pour former un syngaz (ou gaz de synthèse, c'est-à-dire un gaz pouvant contenir principalement de la vapeur, de l'hydrogène et du monoxyde de carbone).

## **F. Water gas shift (réaction du gaz à l'eau)**

À la sortie du reformeur à SMR, l'hydrogène fait partie des produits mais il y a aussi du monoxyde de carbone. Le but du réacteur Water Gas Shift est d'augmenter la teneur en H<sub>2</sub> du gaz obtenu. Pour cela, on utilise la réaction du gaz à l'eau qui est la suivante :

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$$

En fonction de la température d'entrée, trois types de réacteurs existent, qui permettent d'obtenir une réduction plus ou moins importante de la concentration en CO du mélange gazeux.

## **G. PSA : Pressure Swing Adsorption**

Il s'agit de l'étape de purification finale de l'hydrogène, qui vise à obtenir une pureté en hydrogène de 99.99 %. C'est un procédé de séparation basé sur l'affinité des différents composés d'un fluide pour un adsorbant solide à la surface duquel plusieurs composés s'adsorbent. L'H<sub>2</sub> entre à haute pression (6 à 50 bars) avec des impuretés, et traverse plusieurs lits d'adsorbants installés en parallèle (le nombre de lits dépend du débit en H<sub>2</sub> et de la pureté souhaitée). On met différentes couches d'adsorbant en fonction de la nature des gaz à piéger : alumine (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O), silica gel (H<sub>2</sub>S), charbon actif (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>). En sortie de l'étape, on récupère l'H<sub>2</sub> à haute pression et très pur - on récupère aussi des effluents (impuretés et H<sub>2</sub>) à basse pression. Le rendement du PSA en hydrogène est de 89 % maximum.

Le reformage à la vapeur de méthane produit 8.9 kg de CO<sub>2</sub> pour chaque kg d'hydrogène produit. Cependant, grâce au Carbon Capture and Storage (CCS), il est possible de diminuer ce rejet : Cryocap, une technologie développée par Air Liquide, permet de ne produire que 5.9 kg de CO<sub>2</sub> pour 1 kg d'hydrogène produit grâce à une combinaison de cryogénie et de technologies membranaires qui absorbent 98% du CO<sub>2</sub> des off gaz du PSA.

## **2- Biomasse**

Pour produire de l'hydrogène vert, certains procédés utilisent de la biomasse comme matière première. Cette utilisation s'inscrit dans une logique « Zero Waste » (zéro déchet), puisqu'on valorise les déchets. Les méthodes de production se regroupent en 2 catégories : les méthodes directes et la méthode indirecte. Par méthode indirecte, on désigne la combustion de la biomasse, qui va permettre de produire de l'électricité. Cette électricité sera ensuite utilisée pour produire de l'hydrogène grâce au procédé d'électrolyse de l'eau évoqué à la partie suivante.

Les méthodes directes désignent différents procédés : la fermentation, la pyrolyse, la gazéification. Il existe d'autres méthodes comme la photo-fermentation ou la photolyse de l'eau utilisant des micro-algues, mais ces méthodes sont aujourd'hui très peu développées, en raison de leur coût.

## **A. Fermentation**

Les matières premières utilisées sont les restes alimentaires, les résidus de l'agriculture, ... En l'absence d'oxygène, un processus biologique appelé digestion anaérobie ou méthanisation a lieu, la matière organique se dégrade sous l'action de micro-organismes qui produisent de nombreux gaz dont le syngaz. Cette méthode a cependant de faibles rendements, et produit principalement du biométhane, qu'il faut encore transformer en hydrogène.

## **B. Pyrolyse**

La pyrolyse est une opération qui consiste à chauffer de la matière en l'absence d'oxygène. Les matières premières sont très diverses : des essais ont déjà été fait à partir plastique, de biomasse mixte... Il en existe 2 types : la pyrolyse lente et rapide. Celle qui favorise la production d'hydrogène est la pyrolyse lente et à très haute température. Il se crée du syngaz, des bio-huiles mais aussi du goudron et du charbon. Il faut ensuite valoriser tous ces produits.

## **C. Gazéification**

Pour gazéifier la biomasse, il faut chauffer la biomasse en présence d'oxygène. De cette façon, du syngaz est produit, ainsi que du charbon et du goudron. Un nouveau procédé appelé SCWG (Supercritical Water Gasification) permet de réduire la production de charbon et de goudron. Sous certaines conditions, l'eau qui a dépassé son point critique, décompose la biomasse en gaz en seulement quelques minutes. Contrairement à la combustion, à la pyrolyse et à la gazéification classique, il n'est pas nécessaire de sécher la biomasse au préalable, ce qui permet de réduire le coût de production. Une haute température n'est pas nécessaire non plus. De plus, l'hydrogène produit est produit à haute pression, ce qui facilite son stockage. Ce processus est ainsi le plus rentable comparé aux moyens de production conventionnel.

Même si la biomasse semble prometteuse, il reste de nombreux obstacles : la faible quantité d'hydrogène contenu dans la biomasse (seulement 6% en moyenne), un bilan carbone mitigée puisqu'on relâche le CO<sub>2</sub> qui avait été absorbé par les plantes, il faut donc associer ces procédés à des CCS et absorber le soufre qui est également produit lors des réactions. En outre, le prix des matières premières est variable, ce qui entraîne un prix de production variable. Enfin, chaque biomasse a une composition unique, ce qui rend une production à grande échelle impossible.

# **3- Électrolyse**

L'électrolyse de l'eau est une technique qui permet de décomposer l'eau (H<sub>2</sub>O) en dioxygène (O<sub>2</sub>) et dihydrogène (H<sub>2</sub>) gazeux grâce à un courant électrique selon l'équation :  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2$ .

Une cellule électrolytique est constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte et connectées aux pôles opposés de la source de courant.

Il existe plusieurs procédés électrolytiques différents. Nous allons citer trois procédés considérés comme étant les plus matures aujourd'hui :

### A. L'électrolyse alcaline appelée "*Alkaline Electrolysis*" en anglais

L'électrolyse alcaline est le procédé le plus employé dans l'industrie et est donc complètement mature. Les électrolyseurs se présentent en modules de petite ou moyenne capacité (de 0,5 à 800 Nm<sup>3</sup>/h de dihydrogène), utilisant une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium dont la concentration varie en fonction de la température (typiquement de 25% en masse à 80°C jusqu'à 40% à 160°C). Un diaphragme conducteur anionique (permettant la circulation des ions OH<sup>-</sup>) est plongé dans l'électrolyte pour éviter la recombinaison des gaz produits et éviter la formation de mélanges explosifs dangereux.

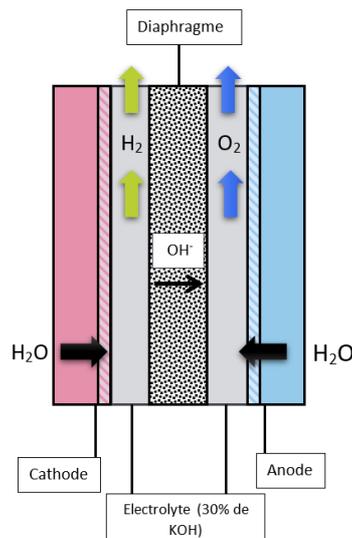
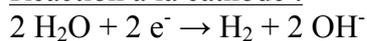
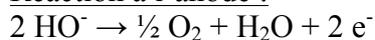


Figure 4 : Schéma d'illustration de l'électrolyseur alcalin (réalisation du groupe)

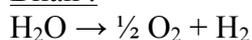
Réaction à la cathode :



Réaction à l'anode :



Bilan :



## B. L'électrolyse à oxydes solides appelée "*Solid Oxide Electrolysis*" en anglais

L'électrolyse à oxydes solides utilise une membrane céramique à base d'oxydes solides. Cette technologie est directement issue des développements de la pile à combustible de type SOFC ("*Solid Oxide Fuel Cell*" est l'appellation anglaise de la pile à combustible à oxydes solides), fonctionnant entre 650 et 1000°C. Elle se révèle intéressante si on l'alimente à la fois en électricité et en chaleur pour maintenir la température élevée souhaitée ; le rendement peut alors être supérieur à 80% si on ne prend pas en compte la chaleur de vaporisation de l'eau.

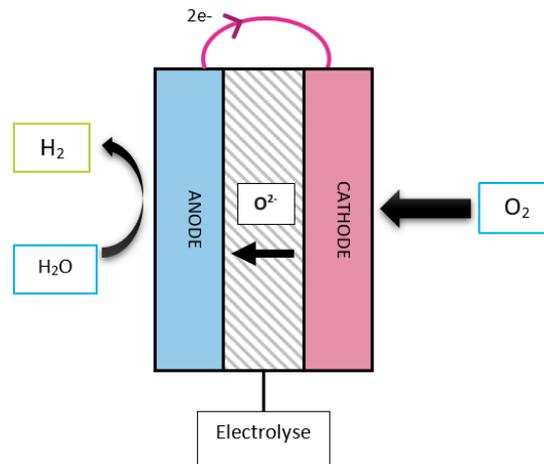


Figure 5 : schéma d'illustration de l'électrolyseur à oxyde solide (réalisation du groupe)

Réaction à la cathode :  
 $\text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$

Réaction à l'anode :  
 $\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$

Bilan :  
 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2$

## C. L'électrolyse à membrane échangeuse de protons appelée "*Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolysis*" en anglais

L'électrolyse dite à membrane échangeuse de protons utilise un électrolyte solide à membrane polymère conductrice de protons. Les protons vont traverser la membrane séparant les deux électrodes. Les électrons, après avoir transité dans une électrode, rejoindront l'autre électrode via un circuit électrique extérieur au composant. Ces deux demi-réactions nécessitent l'intervention d'un catalyseur : typiquement le platine à l'électrode négative ; concernant l'électrode positive, ce sera typiquement de l'oxyde d'iridium dans le cadre d'un électrolyseur.

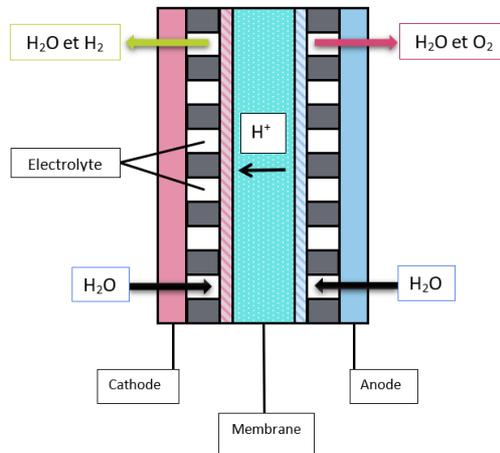
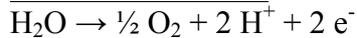


Figure 6 : schéma d'illustration de l'électrolyseur PEM (réalisation du groupe)

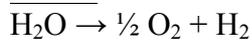
Réaction à la cathode :



Réaction à l'anode :



Bilan :



## 4- Tableau comparatif

	SMR	Biomasse	Électrolyse
Ratio H2/CO	3 - 5	~ 2	∅
Impact environnemental	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 9 kg de CO<sub>2</sub> pour 1 kg d'hydrogène</li> <li>- Possibilité de capter le CO<sub>2</sub> par CCS</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Hydrogène vert : sa production/exploitation émet autant de CO<sub>2</sub> que les plantes utilisées en ont absorbé</li> <li>- SCWG prometteur car produit peu de goudron</li> <li>- Produit du charbon, du goudron et d'autres gaz que H<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Hydrogène bleu : ne produit pas de CO<sub>2</sub></li> <li>- Hydrogène vert si l'électrolyse est couplée à une source d'électricité renouvelable</li> <li>- Utilise de l'eau douce, qui aurait pu être consommée : possibilité de stress hydrique dans certaines régions</li> <li>- Ressources limitées en platine, utilisé pour les électrodes.[2](Kleijn</li> </ul>

			& van der Voet, 2010) - Exploitation de mines pour les métaux (rares) utilisés - Possibilité d'utiliser d'autres métaux que le platine (métaux de transition)
Viabilité économique	- Aides financières proposées par le gouvernement - 2 fois moins cher que l'électrolyse	- Aides financières proposées par le gouvernement - SCWG prometteur car peu coûteux - Chaque biomasse est différente, ce qui rend une production à grande échelle difficile	- Aides financières proposées par le gouvernement - 2 fois plus cher que le SMR - Coût des électrodes élevé
	- En 2050, le chiffre d'affaire de la filière hydrogène pourrait atteindre 40 milliards d'euros - Selon McKinsey, l'industrie devrait investir environ 5 à 10 Md€ dans le développement de la filière hydrogène (infrastructures, équipements, R&D, production...)		
Caractère social	- Beaucoup de personnes pensent que l'électrolyse est le principal moyen de production de l'hydrogène, et pourrait servir à en produire massivement d'ici à 2040 [3] (Bouallou, Castro, & Werkoff, 2010) - Création, selon McKinsey, de 150 000 emplois d'ici à 2050 en France et d'un marché de 20 à 25 Md€		

Tableau 2 : Comparaison des différents modes de production de l'hydrogène

## 5- Analyse du tableau et objectifs

Ce tableau comparatif montre que l'hydrogène a un fort potentiel économique. Il montre également que la production par SMR est plus intéressante que l'électrolyse d'un point de vue économique. D'un point de vue écoresponsable, en revanche, c'est plus partagé : bien que l'électrolyse n'émette pas de CO<sub>2</sub> - ce qui est un grand avantage par rapport à la production par SMR, ATR ou POx qui en émettent beaucoup, sa demande en matières premières telles que l'eau ou le platine pose des problèmes en termes de quantité de ressources et d'exploitation des mines nécessaires à l'extraction des métaux.

Le gouvernement français a ainsi proposé un plan de déploiement de l'hydrogène proposant d'aider au développement des procédés électrolytiques (aides à la R&D et au déploiement). Ces investissements sont nécessaires, car la filière hydrogène est aujourd'hui encore au début de son développement et est confrontée à des enjeux économiques majeurs. En effet, l'hydrogène est encore trop coûteux pour être répandu à grande échelle, et son avenir encore incertain rend réticents les investisseurs. La filière hydrogène traverserait une « vallée de la mort » économique qu'il lui faudrait traverser pour devenir un vecteur d'énergie compétitif au niveau mondial. [4] (Ball & Weeda, 2015)

## II) Les défis du stockage et de la distribution

### 1- L'hydrogène sous forme solide

#### A. Stockage dans les hydrures métalliques ou stockage par absorption

##### *Principe*

Ce type de stockage est réalisé avec une réaction solide-gaz. A partir de certains métaux ou composés intermétalliques susceptible de former des liaisons réversibles avec l'hydrogène. Cette réaction dépend de la température et la pression. Pour une température donnée, si la pression est assez élevée, cette réaction aura lieu (voir courbe isotherme ci-dessous). On peut observer une pression palier qui augmente avec la température.

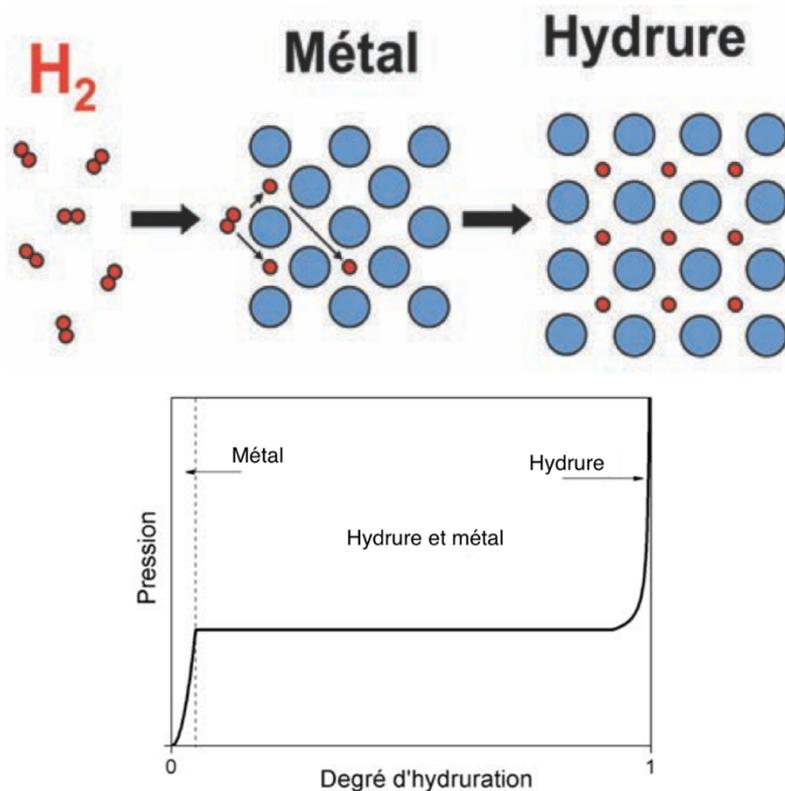


Figure 7 : Principe du stockage de l'hydrogène dans un métal et courbe isotherme de la pression d'hydrogène en fonction du degré d'hydruration

##### *Intérêts et inconvénients*

Ce type de stockage est complètement réversible. Il offre un rendement énergétique de l'ordre de 97% car il ne nécessite pas de compression pour le stockage. De plus, le volume est très faible car on est dans un solide. Mais, dans les hydrures connus à l'heure actuelle, la masse

d'hydrogène n'est que de 6% au maximum. On a donc une très forte densité volumique mais une très faible densité gravimétrique (%massique) et donc une très faible densité énergétique massique. De plus, la formation d'un hydrure est fortement exothermique. La mise en place de l'absorption nécessite donc des réservoirs particuliers. Mais, on peut se servir d'une enceinte complètement adiabatique afin de garder la chaleur produite par cette réaction et par la suite s'en servir pour la désorption de l'hydrogène. On peut également coupler ce genre de réservoir avec une pile à combustible de type SOFC.

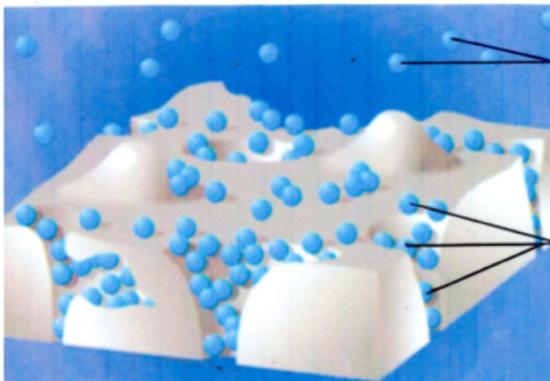
### *Applications*

L'application de cette méthode de stockage n'est pas encore adaptée aux véhicules de type voiture, bateau ou avion. Cependant, dans le cadre du power-to-gas cette méthode peut s'avérer très utile. Les énergies renouvelables dépendent du climat et de la période de l'année. La production ne correspond donc pas nécessairement au besoin. Il faut donc par moment stocker le surplus de production afin de l'utiliser lorsque l'on en a besoin. Le projet INGRID est un exemple de ce type d'application. Ce projet est situé en Italie dans la région des Pouilles. Il repose sur l'utilisation des énergies renouvelables (solaire et éolienne) de façon à produire de l'électricité. Avec cette électricité, on produit de l'hydrogène par l'intermédiaire de l'électrolyse. En sortie d'un électrolyseur la pression de  $H_2$  est de 10 bars. Pour du magnésium à température ambiante, elle est supérieure à la pression d'hydruration. L'hydrogène est donc absorbé sans avoir à augmenter la pression. Pour le désorber, il suffit donc de baisser cette pression une fois l'hydrure formé. Cet hydrogène est ensuite stocké sous forme solide dans des galettes d'hydrure de magnésium. On rassemble ces galettes de façon à avoir une masse de 150kg d'hydrogène par conteneur. Cette installation est une première dans le monde et elle permet d'obtenir 39 MWh d'énergie que l'on peut déplacer facilement.

## **B. Stockage par adsorption ou physisorption**

### *Principe*

L'adsorption d'un gaz correspond à l'augmentation de la densité de ce gaz à la surface d'un solide par l'effet des forces intermoléculaires. Ce phénomène d'adsorption augmente avec la pression du gaz et augmente lorsque la température diminue. De plus, elle est entièrement réversible car elle est purement physique. La physisorption est fortement exothermique.



Molécules libres (phase gazeuse)

Molécules adsorbées (phase solide)

Figure 8 : Schéma de l'adsorption d'un gaz sur un solide

### *Intérêts et inconvénients*

Pour le stockage de l'hydrogène seul l'adsorption sur des surfaces carbonées est envisagée. Mais, elle n'en n'est qu'au première phase de recherche. Cette méthode nécessite de grandes surfaces spécifiques, on envisage donc l'utilisation de nanotubes en carbonées. L'adsorption à température ambiante comporte une densité gravimétrique trop faible (de l'ordre de 2%) pour des applications pratiques. Cependant, ils n'adsorbent que de l'hydrogène à très basse température (-196°C). Il faut donc utiliser des techniques cryogéniques pour ce type de stockage. De plus, il faut de grandes surfaces spécifiques pour parvenir à un stockage intéressant sur le plan économique.

Cette méthode n'a encore aucune application dans le domaine du stockage. Cependant, la combinaison de l'adsorption avec des nanotubes et des techniques cryogéniques permettrait d'obtenir des densités gravimétriques de l'ordre de 15%.

### *Conclusion*

Le stockage solide est encore au stade de la recherche mais il serait une bonne alternative pour le power-to-gas et les stockage solide grâce à sa forte densité volumique. Mais il n'est pas adapté pour les projets comme les voitures ou les camions. Il est envisageable de l'utiliser dans de très petits stockages, comme le projet mobypost (projet de petites voitures de la poste), car il dispose d'un excellent rendement énergétique.

Pour certains usages, l'hydrogène est produit au niveau de son lieu d'utilisation, c'est notamment le cas de certains sites de production d'ammoniac et de raffinage du pétrole (qui sont les principaux consommateurs), le coût lié au transport est alors presque nul. Cependant lorsqu'il doit parcourir de longues distances, le coût du transport peut atteindre jusqu'à trois fois celui de sa production.

## **2- L'hydrogène sous forme gazeuse**

L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'Univers. A conditions normales de température et de pression, il occupe un volume très important pour une masse donnée (11m<sup>3</sup> pour 1kg d'hydrogène). Ainsi pour stocker de grandes quantités d'hydrogène, il est nécessaire de réduire son volume.

### **A. Stockage sous pression dans des réservoirs**

#### *Évolution*

La solution la plus simple reste la compression du gaz à température constante. L'hydrogène ainsi comprimé peut être stocké dans des réservoirs classiques tels que des bouteilles de gaz. Différents projets de recherche ont permis l'amélioration de ces réservoirs.

On est passé de bouteilles en métal avec une architecture simpliste (types I et II) à des bouteilles en matériau composites (types III et IV) permettant ainsi d'augmenter la pression du gaz (200-250 bars pour le type I à 700 bars pour le type IV) et donc la quantité d'hydrogène stockée.

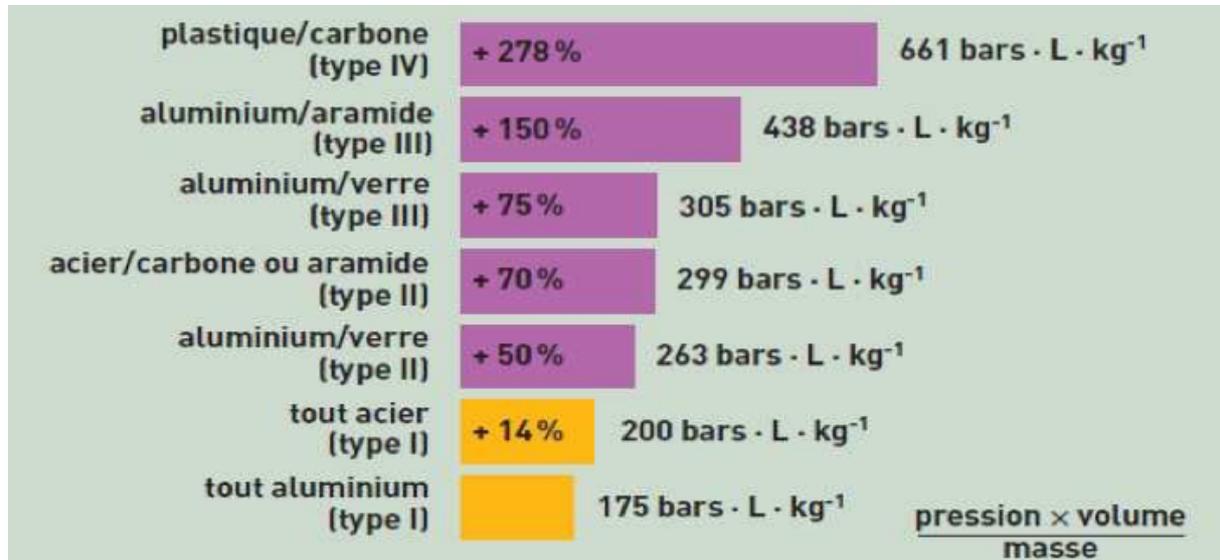


Figure 9 -Analyse comparée de l'indice de performance (pression x volume/masse) des différents types de réservoirs (document CEA)

### Architecture

Les bouteilles de gaz dernières générations (types III et IV) sont composées de trois couches :

- une enveloppe étanche faite de matériaux polymères (polyéthylènes à haute densité pour le type IV) confinant les molécules d'hydrogène appelée liner.
- une structure composite (fibre de carbone) travaillante reprenant la quasi-intégralité des efforts de pression du gaz.
- une protection externe garantissant la tenue aux chocs et aux agressions de l'environnement tel que l'humidité.

### Applications

Les derniers types de réservoirs sont légers et permettent une utilisation statique ou mobile. Ces nouveaux réservoirs peuvent être utilisés pour les transports et notamment les voitures dites à hydrogène.

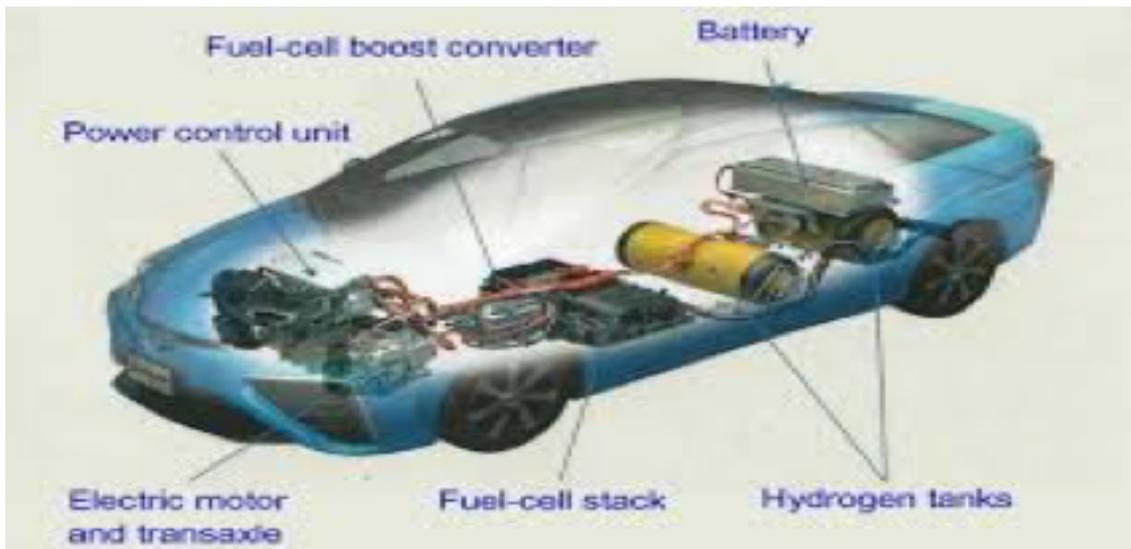


Figure 10- Intérieur d'une Toyota Mirai

## **B. Stockage en cavité saline**

Pour stocker des quantités très importantes d'hydrogène gazeux, les réservoirs standards ne sont plus adéquats. Il est possible de passer à un stockage souterrain qui a quatre formes : aquifères, cavités minées, gisements déplétés et enfin cavité saline. Les industriels ainsi que les différents projets de recherche se sont notamment intéressés au stockage en cavité saline pour l'hydrogène.

Ce choix a été fait pour trois raisons :

- la perméabilité pratiquement nulle du sel permet d'assurer un confinement étanche de l'hydrogène stocké
- la possibilité de réaliser par dissolution du sel des grandes cavités pouvant atteindre plus d'un million de m<sup>3</sup> de volume
- l'intérêt du stockage en cavité par rapport au milieu poreux (aquifère, gisement ~~déplété~~) qui peut être affecté par l'interaction entre l'hydrogène et les minéraux et/ou les micro-organismes présents dans le réservoir. Ce phénomène peut conduire à une perte du produit stocké et au colmatage progressif des pores fins du réservoir.

### *Principe*

A l'aide d'un forage, de l'eau douce est envoyée au niveau de la couche de sel. La dissolution du sel dans l'eau (lessivage) permet la création de grandes cavités. La saumure créée est ensuite évacuée par pompage puis la cavité est rempli par l'hydrogène gazeux comprimé (80-200 bars)

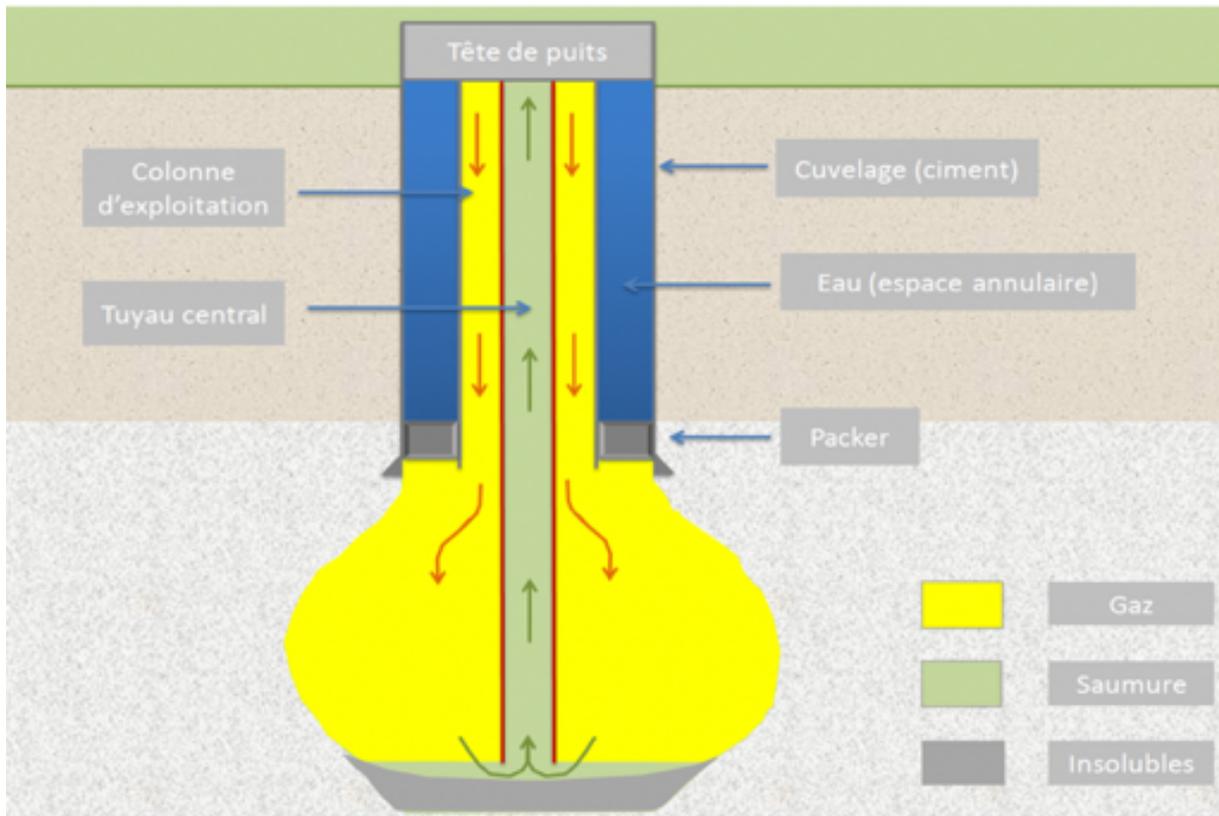


Figure 11-Principe de fonctionnement d'un stockage en cavité saline

### Applications

Le grand volume des cavités permettra de stocker à l'avenir l'importante quantité d'hydrogène produite par électrolyse dans le cadre du développement durable. Il s'agit d'un nouveau mode de stockage, comme le STEP, des énergies renouvelables qui sont la plupart intermittentes.

## 3- Comparaison des moyens de distribution

### A. Distribution sur courte distance

Pour une telle distribution, c'est le transport par camion qui est le indiscutablement le moins coûteux. On s'intéresse ici à la minimisation des coûts liés au transport de l'hydrogène par camion. Pour se faire une étude a été réalisé qui prend en compte le Capex et l'Opex pour ces deux méthodes.

Paramètre	Unité	Valeur
PCI Hydrogène	kWh.kg <sup>-1</sup>	33
Prix électricité	€.kWh <sup>-1</sup>	0,14
Prix essence	€/L	1,4
Consommation camion	L/100km	33
Vitesse camion	km/h	50
Salaire chauffeur + essence	€/h	23

Tableau 3a) : Paramètres généraux

Paramètre	Unité	Liquide	Gazeux (700bar)
Masse volumique	kg/m <sup>3</sup>	71	42
Capacité réservoir	kg	426	252
Perte par évaporation	%.J <sup>-1</sup>	1	0
Coût de la transformation initiale	% de l'énergie	30	20
Coût liquéfaction/compression	€/kg	1,386	0,924
Coût additionnel	€/kg/km	0,00107981	0,001825397

Tableau 3b) : Paramètres spécifiques à chaque technologie [5]

Tableaux 3 (réalisation du groupe) : Paramètres

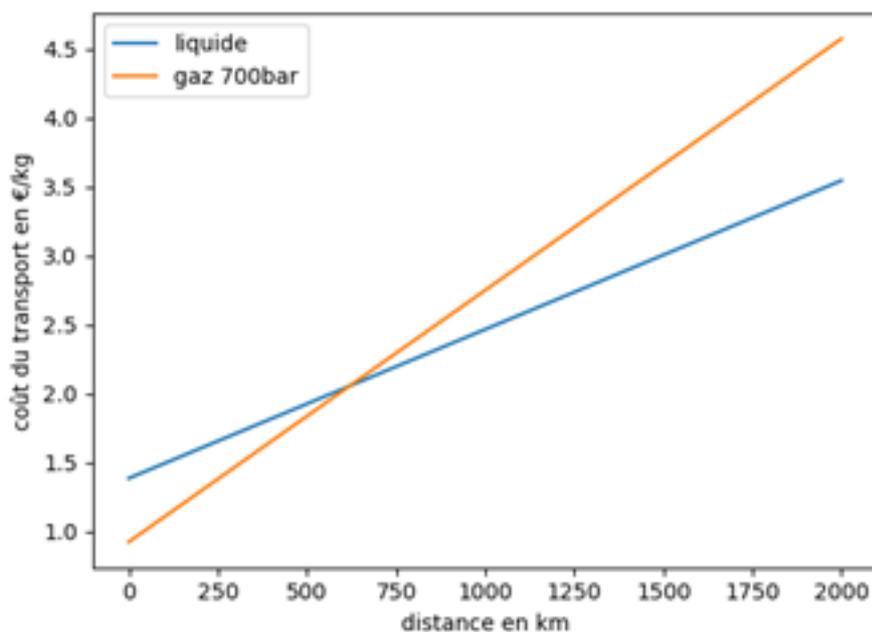


Figure 11 : graphique du coût du transport en fonction de la distance

On remarque que pour les courtes distances il est plus rentable de le transporter sous sa forme gazeuse, comprimé à 700bar, compte tenu du coût important de la liquéfaction qui représente 30% de du PCI de l'hydrogène. Cependant à partir de 650km, c'est le transport d'hydrogène liquide qui est plus rentable étant donné que la quantité embarquée dans une citerne de 6000L

est nettement plus importante (426 kg contre 252 kg). Un tel transport n'est cependant envisageable que pour des demandes d'une importance suffisante.

## B. Transport longue distance : utilisation d'un réseau de pipeline

Pour être transporter sur de plus longues distances, l'hydrogène doit nécessairement être liquéfié [9] ou être transporté par pipeline, ce choix dépend de la distance et de la quantité d'hydrogène à fournir par jour. Ainsi l'étude *The future of hydrogen* indique que pour un approvisionnement sur une distance de 500km, si la demande est inférieure à 5t/jours, il est plus rentable d'effectuer le transport par bateau mais au-delà l'investissement de la construction du pipeline est rapidement amorti.

Compte tenu du Capex colossal de la construction d'un réseau de pipeline, l'utilisation du réseau actuel de distribution de gaz naturel (cf. annexe) (de plus de 3 Mkm) semble être économiquement beaucoup plus viable. Mélanger de l'hydrogène au gaz naturel requiert néanmoins quelques considérations techniques :

### a. Risque de fuite

L'hydrogène est une molécule de taille particulièrement faible ce qui le rend plus susceptible de fuir que le gaz naturel. De plus, il peut traverser certains matériaux par perméation. Enfin certains matériaux peuvent se fragiliser en présence d'hydrogène. Cette fragilisation provient de la propension des atomes d'hydrogène à pénétrer dans certains alliages métalliques, endommageant la structure cristalline, rendant le matériau fragile et accélérant la propagation des microfissures notamment sous contrainte (ce qui est le cas dans les conduites sous pression). Ce phénomène de corrosion fissurante peut aller jusqu'à provoquer des ruptures brutales du matériau bien au-dessous de sa limite de rupture en l'absence d'hydrogène. Il est donc crucial de contrôler la fraction d'hydrogène dans les mélanges avec du gaz naturel afin d'adapter la composition du gaz à la conduite utilisée, sachant que tous les réseaux n'ont pas la même tolérance. Il existe néanmoins des matériaux qui présente une haute tolérance à l'hydrogène, c'est le cas du polyéthylène qui permet le transport d'hydrogène pur. [11]

Figure 26. Current limits on hydrogen blending in natural gas networks

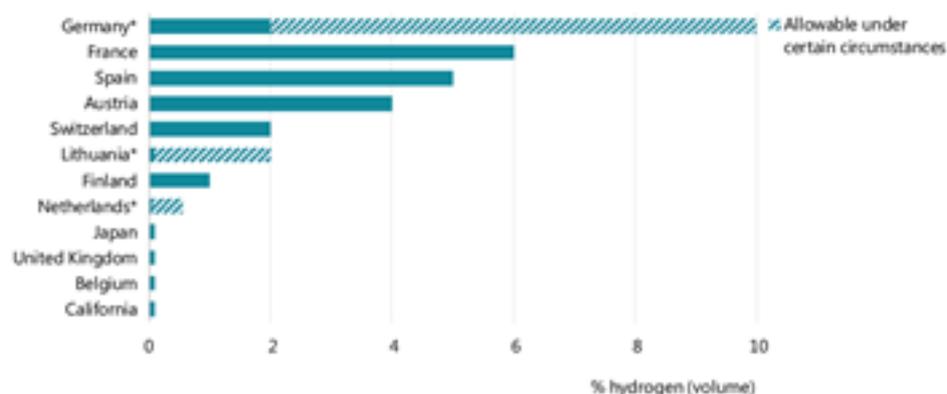


Figure 12 : Proportion maximale d'hydrogène injectable dans le réseau de distribution de gaz

Son inflammabilité ainsi que son haut risque de fuite représentent un risque d'accident majeur. Il serait donc nécessaire d'équiper les réseaux d'un nouveau système de détection de fuite et d'incendie coûteux et potentiellement complexe compte tenu de la difficulté à détecter l'hydrogène.

### **b. Diminution du linepack**

Le linepack correspond à la quantité d'énergie stockée en permanence dans le réseau de distribution. La densité énergétique de l'hydrogène ( $12\text{MJ}/\text{Nm}^3$ ) étant plus faible que celle du gaz naturel ( $40\text{MJ}/\text{Nm}^3$ ), il est nécessaire d'augmenter le débit de gaz dans la conduite pour assurer le même débit d'énergie en sortie. Or comme le montre le calcul [8] l'augmentation du débit volumique diminue le linepack. Pour l'hydrogène, on considère qu'il est réduit d'environ 30%.

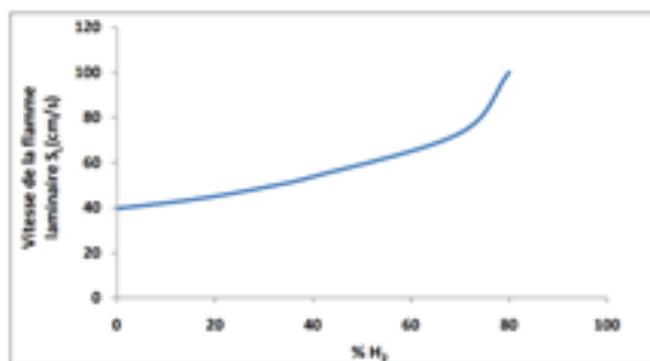


Figure 13 : Vitesse de flamme d'un mélange H2 gaz naturel en fonction de la teneur en H2

### **c. Vitesse de flamme**

C'est la vitesse de flamme (définition en annexe) de l'hydrogène qui est le principal obstacle à l'utilisation du réseau actuel de pipe-line. Une vitesse de flamme trop importante peut engendrer un retour de flamme et une inflammation de la conduite de gaz compte tenu de la forte inflammabilité de l'hydrogène. C'est donc le paramètre clé qui limite le taux d'hydrogène dans le mélange avec le gaz naturel. [10]

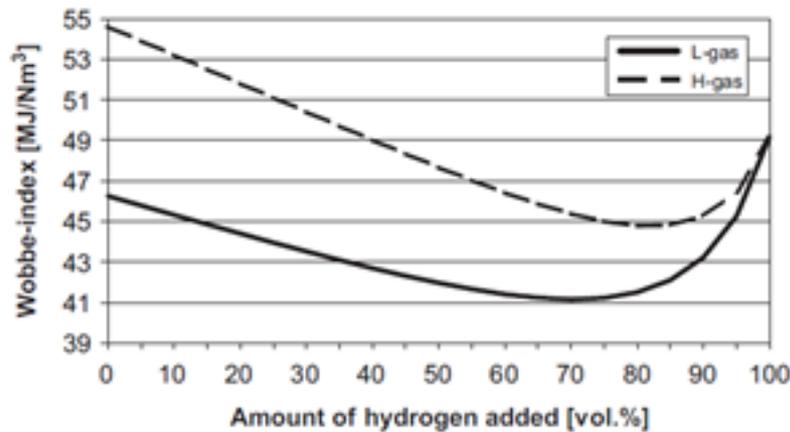


Figure 14 : graphique de la variation de l'indice de Wobbe en fonction de la teneur de l'hydrogène ajouté

#### d. Variation de l'indice de Wobbe

L'ajout d'hydrogène au gaz naturel (composition en annexe) modifie son pouvoir calorifique ainsi que sa densité. Cette modification peut poser de sérieux problème de sécurité si les appareils en sortie de la conduite de gaz ne sont pas adaptés. Pour contrôler l'énergie sortant du robinet de gaz, on définit l'indice de Wobbe :  $W_s = H_s / d^{0,5}$  avec  $H_s$  : pouvoir calorifique supérieur,  $d$  : densité par rapport à la masse volumique de l'air. Pour une pression déterminée, la quantité de gaz qui passe à travers un orifice (tel un brûleur) est inversement proportionnelle à la racine carrée de sa densité ; la quantité d'énergie qui passe par cet orifice est donc proportionnelle au pouvoir calorifique du gaz et inversement proportionnelle à la racine carrée de sa densité. Pour garantir la sécurité d'utilisation d'un appareil, il faut ajuster précisément la quantité d'air nécessaire à la combustion à la quantité d'énergie apportée par le gaz, donc la caler sur l'indice de Wobbe.

Ceci étant dit, il est important de remarquer que ce n'est pas ce paramètre qui est un facteur limitant pour l'introduction d'hydrogène dans les pipelines de gaz naturel.[8]. En effet, les pays comme la France et la Belgique sont équipés de brûleurs pouvant fonctionner pour des indices de Wobbe allant de 41 à 58 MJ/Nm<sup>3</sup>.

#### e. Effet Joule-Thomson

Une des conséquences de la présence d'hydrogène dans un mélange avec du gaz naturel est la modification du coefficient de Joule-Thomson. Or afin de maintenir une pression minimale nécessaire au transport du gaz, des compresseurs sont disposés tout au long de la conduite. Le coefficient de Joule-Thomson, défini par  $\mu = dP/dT$ , vaut 0,5K/bar pour le GN, 40K, et -0,035K/bar pour l'hydrogène. Ainsi l'ajout d'hydrogène a plutôt tendance à diminuer l'échauffement du gaz lié à sa compression. La modification de l'effet Joule-Thomson n'est donc pas un problème pour le transport par pipeline. [8]. On peut remarquer qu'à température ambiante, le coefficient de Joule Thomson de l'hydrogène est négatif, on parle alors de détente de Joule-Thomson inversée. [Annexe 4]

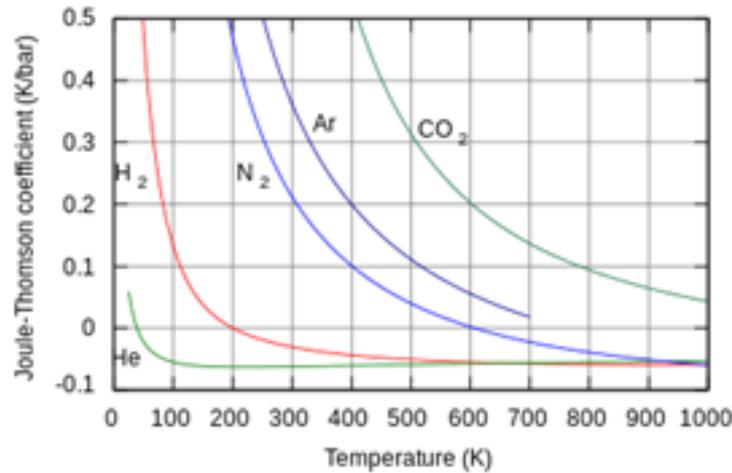


Figure 15 : Évolution du coefficient de Joule-Thomson en fonction de la température

#### f. Conclusion

L'objectif final de cette démarche est de remplacer définitivement le gaz naturel par l'hydrogène afin d'adopter une source d'énergie décarbonée. Cette transition sera cependant complexe en vue des considérations techniques précédentes et ne pourra s'effectuer du jour au lendemain comme elle avait eu lieu lors du passage du gaz de ville au gaz naturel en 1960.

L'hydrogène est encore loin d'être un vecteur énergétique très compétitif sur le marché, ainsi la conversion du réseau actuel de distribution de gaz naturel en réseau de distribution d'hydrogène est en quelque sorte un pari et un choix politique en vue d'adopter une source d'énergie plus décarbonée. Faire ce choix entraînera une augmentation du nombre d'appareils fonctionnant à l'hydrogène et ainsi accélérer la transition vers une économie basée sur l'hydrogène.

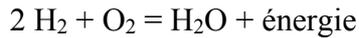
## III) Applications : focus sur les véhicules électriques

Le développement de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique a des applications potentielles multiples : stockage de l'électricité (*power to hydrogen*) notamment pour les ENR, réactif pour produire des hydrocarbures synthétiques, combustible pour le chauffage de bâtiments et surtout combustible de piles à combustible (PAC). Les technologies de PAC sont variées et seront détaillées ci-dessous. Nous nous intéresserons à une application particulière des PAC à basse température : la mobilité électrique atteinte par l'utilisation de l'électricité produite dans un moteur électrique. Une condition nécessaire (mais pas suffisante) pour que cela joue un rôle dans la transition énergétique est que l'électricité doit être verte...

### 1- Présentation technologie des voitures électriques et à hydrogène

## A. Moteur à hydrogène thermique : moteur à combustion interne

Dans les moteurs thermiques, l'énergie mécanique transmise par les pistons provient de la détente des gaz après combustion du carburant avec le dioxygène de l'air. L'on retrouve les quatre phases suivantes : admission du mélange air-carburant, compression par le piston, combustion déclenchée par la bougie ce qui repousse le piston vers le bas du cylindre (phase motrice) puis échappement du combustible brûlé. Il est possible de modifier un tel moteur pour qu'il soit compatible avec l'H<sub>2</sub> et ne libère ainsi que de l'eau. La réaction prenant place dans ces nouveaux types de moteurs est la suivante :



Néanmoins, de nombreux désavantages peuvent être observés tels que des difficultés liées à l'auto-allumage de l'hydrogène, une combustion trop rapide, émission d'oxyde d'azote nocif pour la santé et qui nécessite un dispositif de dépollution. De plus, seulement 25% de l'énergie de l'hydrogène est transmise aux roues. L'énergie résiduelle est transformée en chaleur ce qui détériore les parties internes du moteur qui sont de plus habituellement lubrifiées par les résidus de carburant, ce qui se cumule avec le problème de corrosion.

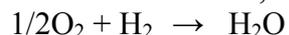
Finalement, cette technologie qui se voulait plus simple à mettre en œuvre se heurte à des difficultés technologiques. De plus, les recherches sur les piles à combustibles en font aujourd'hui de très bons candidats pour les voitures à hydrogène.

## B. Pile à combustible H<sub>2</sub>

Une pile à combustible permet de générer une tension électrique par oxydation d'un réducteur (ici le dihydrogène, carburant) et réduction d'un oxydant (ici le dioxygène de l'air, puisé dans l'air ambiant). Un catalyseur constitué de platine est installé sur l'anode pour activer l'oxydation de l'hydrogène. Il existe différents types de piles à combustibles selon les températures d'utilisations souhaités :

- Les piles à oxydes solides (SOFC, solid oxide fuel cell). Il s'agit de piles haute température, plus de 800°C. Cette température élevée améliore la cinétique de la réaction, il n'y a donc pas besoin d'utiliser des catalyseurs formés de métaux rares. La réactivité de ces cellules est plus mauvaise, les composants doivent être plus résistants aux températures élevées. Cette technologie est donc plus appropriée à la production d'électricité pour l'habitation. Son rendement est très bon : 70%.
- Les piles à membranes échangeuses de protons (PEMFC, proton exchange membrane fuel cell). Il s'agit de piles faible température, inférieure à 100°C ayant une réactivité importante ce qui est bien pour les accélérations. Pour assurer la dissociation du dihydrogène l'on utilise un catalyseur en platine. Il s'agit donc de candidats idéaux pour l'automobile. Son rendement est bon : 50%.

Dans cette dernière, l'électricité est formée par une réaction d'oxydoréduction de formule :



Cette formule est élémentaire, mais la circulation des ions, des électrons et de l'eau dans des parties isolées de la cellule, tout en restant le plus léger et petit possible en fait un sujet actif de recherche. En effet, l'électrolyte doit être constituée d'un matériau iono-covalent, afin de ne laisser passer que les ions et non les électrons d'une électrode à l'autre. Ce matériau doit également empêcher les gaz de se rencontrer et résister à une réduction ou oxydation comme elle est à la fois présente à l'anode et à la cathode. Pour cela des membranes en polymères

sont utilisées dans les PEMFC. Pour éviter les pertes résistives, la membrane doit être la plus fine possible (aujourd'hui 50  $\mu\text{m}$ )

### C. Batterie lithium ion

La majorité des batteries utilisées aujourd'hui, et les plus performantes sont les batteries lithium ion. En effet, le lithium est le troisième métal le plus léger libérant facilement un de ses électrons devenant l'ion  $\text{Li}^+$ . En combinant une cathode formée d'oxyde de cobalt et de lithium avec une anode en graphite dans un électrolyte liquide, l'on obtient une grande tension et une excellente densité énergétique (4 fois mieux que les autres technologies). De plus, ces accumulateurs supportent de nombreux cycles de charge/décharge avec un effet mémoire moins important que pour les autres couples de matériaux tel le Nickel [19]. Une batterie est composée d'une succession d'accumulateurs, où la circulation d'ions a lieu, chaque cellule à une tension de 3,7 V.

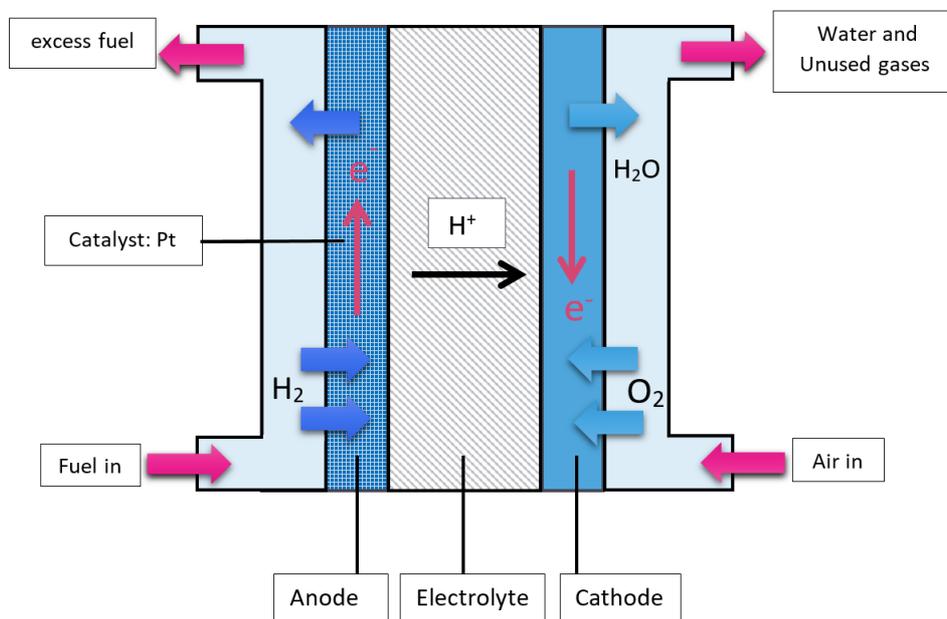


Figure 16 : Schéma d'illustration d'un accumulateur (réalisation du groupe)

### D. Moteur électrique

Différentes technologies de moteurs sont utilisées aujourd'hui dans les voitures électriques, mais il s'agit uniquement de moteurs à courant alternatif. D'un côté le moteur asynchrone est léger, bon marché et robuste ce qui en fait un bon candidat pour une utilisation ponctuelle donc pour les véhicules hybrides. D'un autre côté, le moteur synchrone possède un meilleur rendement (pas de glissement) et peut recharger la batterie de la voiture lors du freinage avec un fonctionnement en mode générateur. Pour ceci le moteur synchrone est utilisé dans les voitures électriques.

Le moteur électrique possède un excellent rendement de 90%, mais il faut également prendre en compte le rendement de l'électrolyse nécessaire à la recharge de la batterie, ce qui conduit à un rendement final de 55 à 60 %. Il possède d'autres avantages comme son silence, un couple disponible à tout moment, pas de vitesses à passer et avant tout pas de pollution.

Cette technologie de moteur est utilisée aussi bien avec les batteries lithium ions que les piles à combustible.

## 2- Embarquement de l'hydrogène

Dans des conditions usuelles de température et de pression, l'hydrogène a une densité volumique énergétique très faible (environ 3 Wh/L) car c'est un gaz très léger (0,090 g/L dans des conditions normales de température et de pression). Pour en stocker 5 kg, quantité nécessaire pour faire parcourir 500 km à un véhicule léger, il faudrait alors un réservoir de 55 m<sup>3</sup>. Il doit donc être stocké sous des conditions particulières afin d'augmenter sa densité énergétique volumique.

### A. Stockage gazeux

Une première méthode pour stocker l'hydrogène dans une voiture est de le conserver sous forme gazeuse, à température ambiante et à une pression de 700 bars pour en augmenter la masse volumique à 39.6 kg/m<sup>3</sup>. Ainsi, les 5 kg d'hydrogène que l'on souhaite stocker occupent un volume de 126 L.

La densité volumique peut encore être augmentée en refroidissant l'hydrogène à des températures de 200 K (gain de 30 % à 700 bars).

L'hydrogène doit alors être stocké dans un réservoir pouvant résister à une telle pression, voire plus si l'on prend en compte un coefficient de sécurité de 2,5.

Les performances d'un tel réservoir varient beaucoup en fonction des matériaux utilisés : pour stocker 126 L d'hydrogène à 700 bars, un réservoir tout en acier pèserait 441 kg, soit un rapport en poids de 1,2%, alors qu'un réservoir fait de thermoplastique et de fibre de carbone (réservoir de type IV) pèse 130 kg (rapport en poids de 3,8%) [12].

C'est ce moyen de stockage qui est pour l'instant le plus utilisé pour les véhicules individuels, comme par exemple la Toyota Mirai.



Figure 17 : réservoir à hydrogène gazeux conçu par Toyota [13]

Pour comprimer de l'hydrogène à 700 bars, on dépense en moyenne 15 % de son énergie.[12] D'un point de vue sécurité, le réservoir de type IV est plus résistant qu'un réservoir d'essence ; il peut résister à des tirs de balles et à des charges d'explosifs (tests réalisés par le CEA,

INERIS et le Mossad) [14]. De plus, même en cas de fuite, l'hydrogène s'enflamme sans explosion, ne détruisant pas le véhicule (la flamme s'élève très vite du fait de la faible densité de l'hydrogène). L'incendie s'éteint en moins de 100s, faute d'hydrogène.



Figure 18 : Véhicule à hydrogène et véhicule à essence une minute après que leur réservoir ait été percé et enflammé [15]

## B. Stockage liquide

Plutôt que de comprimer l'hydrogène pour augmenter sa densité, on peut le refroidir pour le liquéfier, à une température de 20K et à une pression d'une dizaine de bars. Sa masse volumique est alors de  $71 \text{ kg/m}^3$ , ce qui représente un volume de 70L pour 5 kg. Cette méthode augmente donc la densité énergétique de l'hydrogène et ne nécessite pas de réservoir résistant aux pressions importantes.

Ce réservoir doit cependant être parfaitement isolé thermiquement afin que l'hydrogène puisse être maintenu sous forme liquide sans système de réfrigération embarqué.

On utilise pour cela un cryostat, constitué de deux couches d'acier inoxydable séparées par une couche de vide (ou d'un matériau isolant) contenant des feuillets métalliques. Les couches d'acier assurent la résistance du réservoir aux chocs et aux différences de pression, la couche d'air protège des flux thermiques conductifs et les feuillets renvoient les rayonnements.

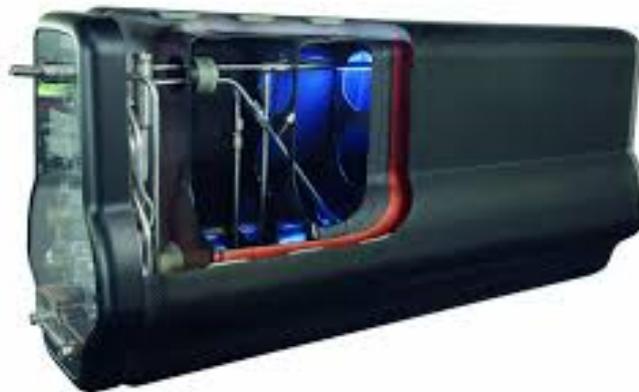


Figure 19 : réservoir à hydrogène liquide développé pour la BMW Série7 [16]

Cependant, une telle isolation n'est pas parfaite, et l'hydrogène liquide se réchauffe, s'évaporant au rythme moyen de 1 % par jour. L'apparition de gaz augmente la pression à l'intérieur du réservoir. Il doit alors être évacué afin de garantir l'intégrité du réservoir. Ces « fuites » rendent le stationnement dans un lieu non-aéré impossible, à moins de placer un dispositif stockant ce gaz dans un autre réservoir, ce qui alourdit encore l'appareil et augmentera son prix.

Le poids du réservoir est moins élevé que pour le stockage gazeux : un réservoir de 145 kg peut stocker 9,5 kg d'hydrogène, soit un rapport en poids de 6,5%.

Pour liquéfier de l'hydrogène, on dépense environ 30 % de son énergie pour une grande production, et plus encore pour des productions plus réduites. [17]

Ce moyen de stockage semble plus adapté aux grands volumes de stockage, qui relativisent les pertes d'hydrogène. Pourtant, des projets de réservoirs à hydrogène liquide existent : la voiture BMW Hydrogen 7 est commercialisée depuis 2006, et un projet de camion Nikola One est prévu pour 2020.

### **C. Stockage solide**

L'hydrogène peut être stocké physiquement par adsorption ou chimiquement par absorption.

L'adsorption du gaz consiste à le concentrer à la surface d'un solide. Ce procédé est d'autant plus efficace que la pression est importante et que la température est faible. L'efficacité dépend également de la surface active du solide sur laquelle peuvent se fixer les molécules d'hydrogène.

On peut par exemple utiliser des charbons actifs ou des nanotubes de carbone ; les nanotubes présentes l'avantage de pouvoir être compacté, diminuant le volume nécessaire au stockage de l'hydrogène. Ces méthodes permettent de stocker 8 % du poids du réservoir en hydrogène à basse température.

L'absorption de l'hydrogène consiste en une réaction réversible afin de le lier chimiquement à des molécules. On peut ainsi lier l'hydrogène à des métaux afin de former des hydrures métalliques, avec un rapport massique de 7,6% pour les hydrures de magnésium  $MgH_2$ . Cependant, la réaction de déhydruration est fortement endothermique, et est efficace à des températures proches de 350°C, ce qui nécessite un apport de chaleur conséquent.

Cette contrainte rend le stockage solide plus intéressant pour des stockages stationnaires de taille moyenne. [18]

### **D. Bilan**

Pour des véhicules individuels, le moyen de stockage de l'hydrogène le plus efficace semble être le stockage gazeux sous une pression de 700 bars. En effet, même si cette technique a un moins bon rapport masse d'hydrogène stocké par masse du réservoir, elle est moins contraignante en termes de transformations et ne requiert pas de moyens de réfrigération ou de chauffage embarqué.

En comparaison, une batterie lithium ion peut stocker environ 200 Wh/kg, et 400 Wh/l. Ainsi, un kilo de batterie contient l'équivalent en énergie de 6 g d'hydrogène, soit un « rapport en poids » de 0,6 %.

### 3- Distribution de l'hydrogène dans les stations de recharge

La solution de stockage envisagée étant l'hydrogène sous pression à 700 bars, on s'intéresse à la distribution de dihydrogène dans les stations de recharge sous forme gazeuse. On prendra à titre de comparaison l'exemple des voitures à batteries lithium-ion.

#### A. Remplissage du réservoir

Il existe deux méthodes principales pour remplir le réservoir : soit on utilise un compresseur, soit on crée une forte différence de pression entre le réservoir et la pompe. Le problème principal est dû, comme **détaillé dans la partie II** à l'effet Joule-Thomson et au changement de pression qui cause une forte augmentation de température dans le réservoir. Cela conduit lors du retour à température ambiante à une chute de pression et donc une perte de capacité de stockage. La solution la plus utilisée consiste donc à refroidir l'hydrogène à environ  $-40^{\circ}\text{C}$  et à contrôler la vitesse d'injection du gaz de manière à limiter le réchauffement et à faire en sorte que le gaz finisse directement à température ambiante à la fin du remplissage. Avec de telles méthodes on arrive à des remplissages de réservoir complets en 3 à 5 minutes. Le schéma suivant donne un aperçu de la méthode utilisée la plus couramment.

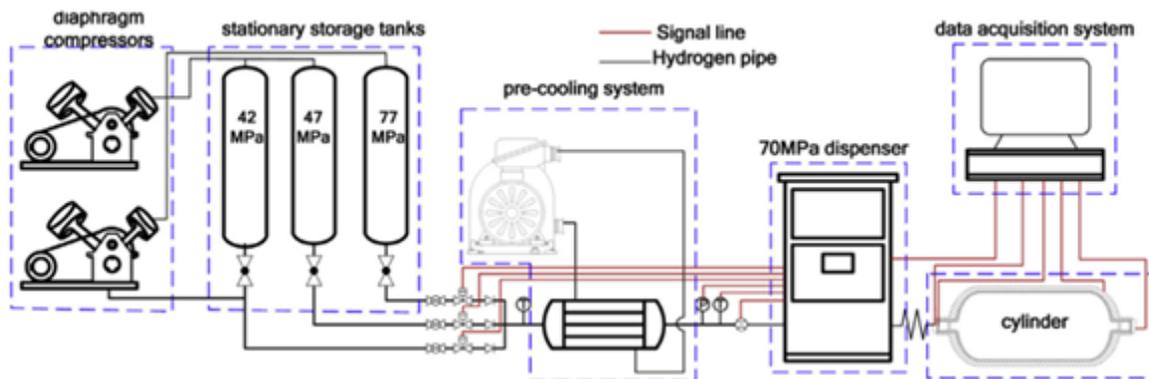


Figure 20 : Schéma du système de remplissage de réservoir [20]

Une autre méthode envisagée consisterait à remplacer directement le réservoir vide par un réservoir pré-rempli. Cependant, le poids du réservoir nécessite l'installation d'un matériel spécifique compliqué à manipuler.

On note que le remplissage d'un réservoir d'hydrogène liquide ne pose pas de problème technique majeur. Une pompe cryogénique à piston suffit pour le remplissage. Le problème majeur vient comme détaillé précédemment du stockage de l'hydrogène sous forme liquide dans le réservoir.

Pour les batteries lithium-ion, il existe plusieurs types de chargement. Le chargement classique peut se faire à une borne classique en 6 à 8h pour une autonomie d'environ 300 km. Ce type de chargement est prévu pour les temps où la voiture n'est pas utilisée mais à l'avantage de pouvoir être réalisé depuis des bornes installées chez l'utilisateur. Cependant pour des trajets plus longs, une charge plus rapide est nécessaire, ainsi il existe des bornes de rechargement rapide en une à deux heures. Enfin, Tesla et Porsche ont annoncé qu'ils seraient

capables de réaliser une charge d'environ 150 km en 5 minutes. Cependant, une telle charge demande une puissance d'environ 600 kW qui n'est pas disponible dans les habitations.

## B. Approvisionnement de la station

Il existe deux méthodes principales pour l'approvisionnement des stations en dihydrogène. Soit on produit localement l'hydrogène sous forme gazeuse pour éviter les coûts liés au transport de l'hydrogène, soit on achemine l'hydrogène sous forme liquide par camions avant de le réchauffer pour le distribuer sous forme gazeuse. Pour la production locale, l'objectif est de produire de l'hydrogène « vert ». On essaie donc de produire l'hydrogène par électrolyse grâce à des panneaux solaires ou des éoliennes. L'acheminement d'hydrogène par camions quant à lui génère un coût et une consommation supplémentaire d'énergie. Ainsi, on tend de plus en plus vers une production d'hydrogène décentralisée. Pour les stations de recharge de batteries lithium-ion, les stations sont branchées sur le secteur donc potentiellement installées à proximité de toute source d'électricité ce qui offre une grande flexibilité.

## C. Problèmes liés à l'installation des stations

Le site [www.netinform.net](http://www.netinform.net) [21] recense toutes les stations à hydrogène présentes dans le monde. Pour l'instant la majorité de ces stations sont des stations privées. En effet, le faible nombre de stations présentes par exemple en France ne permet pas une grande mobilité dans la plupart des régions. Pour l'instant, la répartition des stations est plus adaptée à un fonctionnement de flottilles de véhicules comme par exemple des bus ou des flottes de taxis. La France a mis en place un plan pour développer l'hydrogène, l'idée consiste à d'abord développer les infrastructures pour ces flottes de véhicules et encourager les innovations dans le domaine de l'hydrogène afin de pouvoir ouvrir les stations au public lorsque les infrastructures seront suffisantes.

# 4- Optimisation de la mobilité

Examinons les différents avantages et inconvénients des filières batterie et hydrogène.

## A. Autonomie/volume, poids

La puissance minimale pour faire avancer une voiture est d'une quinzaine de kilowatts et dépend de la masse du véhicule [Annexe 3]. Partons d'un constat simple des propriétés des deux systèmes pour comparer leur praticité :

	<b>Batterie Li-ion</b>	<b>Hydrogène gazeux 700 bar</b>	<b>Essence</b>
<b>Masse volumique</b>	0,5 kg/L	42 g/L	0,75 kg/L

<b>Masse réservoir à vide</b>	-	40 kg de réservoir pour 1kg	1 kg/L
<b>Densité énergétique massique</b>	0,2 kWh/kg	33 kWh/kg	45 MJ/kg = 12,6 kWh/kg
<b>Densité énergétique volumique</b>	0,4 kWh/L	1,4 kWh/L	10 kWh/L
<b>Coût de l'énergie à la recharge</b>	0,2 €/kWh	10 €/kg	1,5 €/L

	Moteur électrique	Moteur thermique	PAC	Compression H2	Électrolyse eau
Rendement	80%	30%	60%	85%	60%

Tableau 4 :(Source : [7]).

Ainsi, le rendement total à partir de l'électricité de H<sub>2</sub> est de 24% et le rendement total à partir du H<sub>2</sub> gazeux dans les CNTP est de 40%, plus faible donc que le rendement batterie. Les deux systèmes ont meilleur rendement que le moteur thermique limité par le rendement de Carnot, ce qui les rend intéressants malgré leur coût total en plus en plus de leur faible empreinte carbone.

Pour parcourir 100 km à 100 km/h, il faut une énergie d'environ 15 kWh en prenant 15 kW de puissance. Soit avec des rendements de 100% : environ 1,5 L d'essence, 0,45 kg d'H<sub>2</sub> et 75 kg de batterie. D'où avec les rendements réels : 5 L d'essence, 1 kg d'H<sub>2</sub> soit 50 L et 20 kWh d'électricité de masse 100 kg en arrondi pour simplifier les calculs. Puis avec les réservoirs, 9 kg pour l'essence, 41 kg pour H<sub>2</sub> et 100 kg de batterie. Pour 700km, tout est multiplié par 7 et on ajoute la masse de la PAC de 100 kg :

	H2 700 bar	Essence	Batterie
Masse	400 kg	70 kg	700 kg
Volume perdu	400 L	40 L	300 L

Tableau 5 : Comparaison Essence-Batterie

Par rapport à l'essence, pour parcourir 600 km, le réservoir d'hydrogène à 700 bars est près de dix fois plus gros et cinq fois plus lourd qu'un réservoir d'essence. On peut cependant encore l'insérer dans une voiture moyenne, même s'il y a forcément moins de place disponible et de charge utile possible. Une optimisation du volume des batteries est largement possible, ce n'est pas une grosse contrainte, mais la masse est encore plus importante qu'avec l'hydrogène, on divise donc ces chiffres par deux en diminuant aussi l'autonomie par deux.

Il y a des problèmes spécifiques aux batteries : masse, durée de la recharge (de 30 min à 10h), nombre de cycle charge/décharge limité à environ 500 cycles. Par ailleurs, l'autonomie des batteries électriques dépend de la météo et du cycle d'usage et une batterie Li-ion ne doit pas être déchargée à plus de 80%. Cependant, la progression vers le Li-ion à électrolyte solide en

particulier, rendant possible des autonomies de 600 km, et des pleins en moins de 10 minutes, grâce à des accus au graphène, a le potentiel de diminuer largement une partie de ces défauts. Mais les défis techniques de l'hydrogène ne le rendent pas encore assez compétitif par rapport à la batterie... C'est un coûteux vecteur énergétique, et non une source d'énergie, et ce à cause du mode de production, de stockage et de distribution et du coût des infrastructures. Par ailleurs, il existe des problèmes en amont de l'utilisation de ces filières.

## **B. Énergie grise et performance environnementale des BEV par rapport aux FCEV**

Les deux technologies présentent un problème d'énergie grise : elles nécessitent des matières premières (lithium et cobalt pour les batteries, platine pour l'hydrogène et néodyme pour le moteur électrique) qui sont extraites de mines en Chine et en Afrique. Leur extraction et leur traitement entraînent une pollution des sols, un assèchement des rivières, et un accroissement des intoxications et maladies graves pour les populations locales. Leur rareté et difficulté (technique/géopolitique) d'accès les rendent cher. Enfin, ces ressources sont potentiellement limitées. Il faudra donc diminuer la quantité de terre rare nécessaire, apprendre à mieux les recycler ou bien trouver des matériaux alternatifs. Des projets sont déjà en cours [Annexe 1].

Les émissions de carbone du BEV dépendent du mix de production de l'énergie (surtout électrique) utilisée pour alimenter la voiture et de l'alimentation pour le processus de fabrication des batteries, en plus de l'énergie grise en soi. Les études estiment les émissions entre environ 70 g / km (mix énergétique actuel) et 25 g / km (électricité entièrement renouvelable). Cela met les émissions totales d'un BEV produit et circulant en Chine sur un pied d'égalité avec un ICE ; en Allemagne, à égalité avec un FCEV alimenté en hydrogène par SMR sans CCS. En utilisant de l'électricité verte pour la fabrication et le ravitaillement, les BEV présentent une intensité en carbone similaire à celle des FCEV.

Les camions représentent un potentiel encore plus important en matière de décarbonation. Bien que le nombre de camions paraisse petit comparé aux voitures particulières, la réduction des émissions pourrait être importante : en raison de leur kilométrage élevé et de leurs poids lourds, le parc de camions aurait le même potentiel de réduction que près de 2,5 millions de FCEV dans le segment des voitures particulières.

En fait, tous les véhicules, quel que soit leur système de propulsion, génèrent des particules fines polluantes et nocives pour la santé ; tout simplement parce qu'une bonne part d'entre elles provient de l'abrasion des pneumatiques et des freins. Celles-ci représentent ainsi près de la moitié du total des émissions liées au transport routier dans les zones urbaines.

Ainsi, les deux technologies ne s'excluent pas mutuellement : elles présentent chacune des problèmes et des points forts. Il s'agit donc de savoir quand et comment les utiliser. [6]

## **C. Arbitrage et complémentarité des deux technologies**

Il y a une double complémentarité : hybridation avec gestion électronique pour avoir un compromis énergie/puissance illustré dans le projet Spacetrain à Cercottes. D'autre part distinction des segments d'utilisation en discriminant selon la longueur du trajet et la masse du véhicule.

La consommation d'énergie par kilomètre tend à être plus importante sur les gros véhicules utilisés sur de longues distances. Cela signifie que les coûts de carburant représentent généralement une part plus importante des coûts totaux des véhicules plus lourds

et des véhicules à forte utilisation. Étant donné que le coût en capital d'une voiture représente entre 70% et 95% du coût total de possession, il sera impératif de réduire le coût des systèmes de piles à combustible et des réservoirs de stockage d'hydrogène pour atteindre un coût concurrentiel par rapport aux autres options. Le cas est différent pour les camions, pour lesquels le coût en capital varie de 40% à 70% du coût total de possession, ce qui signifie que les réductions de coût pour l'hydrogène livré sont tout aussi importantes [5].

L'hydrogène a une densité d'énergie massique beaucoup plus élevée que les batteries, cela permet donc aux FCEV de parcourir de plus longues distances et de mieux fonctionner pour les véhicules plus lourds pour lesquels les batteries deviennent impraticables et inefficaces. Dans le cas des poids lourds sur les longues distances, les coûts de la pile à combustible sont plus élevés que ceux des véhicules légers, principalement en raison des exigences de durabilité élevées. Les coûts futurs des systèmes de piles à combustible pour les poids lourds sont estimés à 95 USD / kW (pour un volume de production de 100 000 unités par an) (US DOE, 2019). Même avec les coûts actuels des piles à combustible, les FCEV pourraient en général être compétitifs par rapport aux BEV dans les applications lourdes à des distances supérieures à 600 km si l'hydrogène pouvait être livré à moins de 7 USD / kg H<sub>2</sub>, bien que le prix exact de l'hydrogène auquel ils deviennent compétitifs dépend du kilométrage annuel global et d'autres caractéristiques opérationnelles [Annexe 2].

## Conclusion

En conclusion, la filière hydrogène a un grand potentiel malgré de grands défis techniques et industriels à relever pour diminuer le coût de production et augmenter le rendement tout en n'émettant pas de gaz à effet de serre. Il a de très nombreuses applications possibles dans pratiquement tous les secteurs. Il est important de comprendre que si l'hydrogène a certainement un rôle à jouer dans la lutte contre le changement climatique, il n'est pas notre seul atout et doit être complémentaire à d'autres technologies. C'est notamment le cas pour la mobilité électrique pour laquelle la batterie fonctionne bien. Au-delà du progrès technique cependant, la société doit consommer moins si l'on veut rester sous la barre de 2°C de réchauffement global : les émissions mondiales de CO<sub>2</sub> doivent baisser de 4% par an (source : JM Jancovici) à partir de maintenant. En effet, même si le miracle technologique est trouvé demain, l'optimisation industrielle et la logistique globale, aussi bien les infrastructures de production et d'acheminement que les objets d'utilisation, ne se réalisera qu'assez lentement, que cela soit pour l'hydrogène ou pour les énergies renouvelables.

# Références bibliographiques

- [1] Ministère de la transition écologique et solidaire. (2018). *Plan de déploiement de l'hydrogène pour la transition énergétique*. [https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/sites/default/files/Plan\\_deploiement\\_hydrogene.pdf](https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/sites/default/files/Plan_deploiement_hydrogene.pdf)
- [2] Kleijn, R., & van der Voet, E. (2010). Resource constraints in a hydrogen economy based on renewable energy sources: An exploration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(9), 2784–2795. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.066>
- [3] Bouallou, C., Castro, J. de, & Werkoff, F. (2010). *How to improve the public perception of hydrogen?* <https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-00509418>
- [4] Ball, M., & Weeda, M. (2015). The hydrogen economy – Vision or reality? *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(25), 7903–7919. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.032>
- [5] International Energy Agency. (2019). *The Future of Hydrogen: Seizing Today's Opportunities*. OECD, doi:10.1787/1e0514c4-en
- [6] Hydrogen Council. (2017). *Hydrogen Scaling up*, <https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2017/11/Hydrogen-scaling-up-Hydrogen-Council.pdf>
- [7] Gay, M., (20 mai 2019). Véhicules : l'avenir n'est (pas du tout) à l'hydrogène, *Contrepoints*. <https://www.contrepoints.org/2019/05/20/344755-vehicules-lavenir-nest-pas-du-tout-a-lhydrogene>, consulté le 21/11/2019.
- [8] Haeseldonckx, Dries & D'haeseleer, W. The Use of the Natural-Gas Pipeline Infrastructure for Hydrogen Transport in a Changing Market Structure. *International Journal of Hydrogen Energy*, EHEC2005, 32, n° 10 (1 juillet 2007): 138186. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.10.018>.
- [9] Millet, C. Transport et stockage de l'hydrogène liquide et gazeux - L'Actualité Chimique. *L'actualité chimique* 252 (décembre 2001) : 3844.
- [10] Said, Rachid, Yahya, A. & Ennetta, R. *Étude de la combustion du méthane enrichi à l'hydrogène*. Tozeur, Tunisia, 2012. [https://www.researchgate.net/publication/269101767\\_Etude\\_de\\_la\\_combustion\\_du\\_methane\\_enrichi\\_a\\_lhydrogene](https://www.researchgate.net/publication/269101767_Etude_de_la_combustion_du_methane_enrichi_a_lhydrogene).
- [11] Surla, K. Hydrogène. Text. Ref : TIP452WEB - Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique, 10 mai 2019. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42319210-fabrication-des-grands-produits-industriels-en-chimie-et-petrochimie/download/j6368/hydrogene.html>.
- [12] AFHYPAC, (20 septembre 2019). *Stockage de l'hydrogène sous forme de gaz comprimé*. [http://www.afhypac.org/documents/tout-savoir/Fiche%204.2%20-%20Stockage%20hydrogene%20comprime\\_rev%20sept%202019%20TA-PM.pdf](http://www.afhypac.org/documents/tout-savoir/Fiche%204.2%20-%20Stockage%20hydrogene%20comprime_rev%20sept%202019%20TA-PM.pdf)

- [13] Doche, A. (janvier 2014). *Toyota : les réservoirs d'hydrogène à l'épreuve des balles*.  
<https://www.caradisiac.com/Toyota-les-reservoirs-a-hydrogene-a-l-epreuve-des-balles-91823.htm>
- [14] Chauvet, B. (2013). *L'hydrogène pour les transports : hybridation batteries et piles à hydrogène*.  
[http://www.afhypac.org/documents/publications/colloques/SalonENR2013/03\\_enrlyon2013\\_symbio.pdf](http://www.afhypac.org/documents/publications/colloques/SalonENR2013/03_enrlyon2013_symbio.pdf)
- [15] Swain, M. (2001). *Fuel leakage simulation*.  
<https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/30535be.pdf>
- [16] *BMW invente un nouveau réservoir de stockage pour l'hydrogène liquide*, 16 juillet 2008.  
<https://www.abricocotier.fr/331/bmw-invente-un-nouveau-reservoir-de-stockage-pour-lhydrogene-liquide>
- [17] AFHYPAC, (20 janvier 2019). *L'hydrogène liquide*.  
[http://www.afhypac.org/documents/tout-savoir/Fiche%20%204.3%20-%20Liqu%C3%A9faction%20de%20l%27hydrog%C3%A8ne%20r%C3%A9v.%20P.M.%20janv2019%20%20v.%20St\\_.pdf](http://www.afhypac.org/documents/tout-savoir/Fiche%20%204.3%20-%20Liqu%C3%A9faction%20de%20l%27hydrog%C3%A8ne%20r%C3%A9v.%20P.M.%20janv2019%20%20v.%20St_.pdf)
- [18] AFHYPAC, (20 janvier 2018). *Stockage solide de l'hydrogène*.  
<http://www.afhypac.org/documents/tout-savoir/Fiche%204.4%20-%20Stockage%20solide%20de%20l%27hydrog%C3%A8ne%20r%C3%A9v.%20jan.%202018.pdf>
- [19] <https://www.planete-energies.com/fr/medias/decryptages/la-batterie-lithium-ion-comment-ca-marche>
- [20] <https://hal-mines-albi.archives-ouvertes.fr/hal-02081359/document>
- [21] <https://www.netinform.net/h2/h2stations/>

# Annexes

## Carnet de bord du MIG

### Semaine 1

Mardi 12/11 - Matin

- Présentation du projet - Conférence d'introduction AL et hydrogène par P. Arpentinier d'Air liquide aux Mines à Paris.

**Thèmes abordés :** Présentation générale d'Air Liquide, la production et l'utilisation de l'hydrogène depuis sa « découverte » jusqu'à nos jours, prévisions pour le futur.

Mardi 12/11 – Après-midi

- Production industrielle d'hydrogène par P. Arpentinier d'Air Liquide aux Mines à Paris.

**Thèmes abordés :** Passage en revue des différentes manières de produire de l'hydrogène dans l'industrie, en particulier du SMR (Steam Methan Reforming).

Mercredi 13/11 - Matin

- Stockage de H<sub>2</sub> en cavité saline par Pierre Bérest de l'Ecole polytechnique aux Mines à Paris.

**Thèmes abordés :** Définition des cavités salines, possibilité de stocker du gaz grâce à celle-ci.

- Travail de groupe

**Thèmes abordés :** Début des recherches

Mercredi 13/11 – Après-midi

- Recherche de documentaire aux Mines à Paris.

**Thèmes abordés :** Explication sur les droits d'auteur, présentation du logiciel Zotero pour citer les sources

Jeudi 14/11 – Journée entière

- Transport, distribution et stockage de l'hydrogène et visite des installations par F. Legrand chez ENGIE

**Thèmes abordés :** Visite du site, les moyens de production d'hydrogène en développement chez ENGIE, utilisation de l'hydrogène chez ENGIE (en remplacement du gaz naturel ou pour stocker de l'énergie).

Vendredi 15/11 – Matin

- Présentation et discussion autour du développement durable par C. Descamps – Large aux Mines à Paris

**Thèmes abordés :** Définition du développement durable, discussion sur les critères à prendre en compte pour savoir si un procédé est durable.

Vendredi 15/11 – Après-midi

- Travail de groupe aux Mines à Paris  
**Thèmes abordés :** Dresser un bilan, repérer quelles informations sont utiles pour chaque mini-projet.

## Semaine 2

Lundi 18/11 – Matin

- La production d'hydrogène par électrolyse par D. Frimat d'Air Liquide  
**Thèmes abordés :** Nouveau mode de production plus écologique en développement ; par électrolyse de l'eau, définition et calcul du CAPEX et de l'OPEX

Lundi 18/11 – Après-midi

- Travail en groupe par mini-projet

Mardi 19/11 – Journée entière

- Présentation de la pile à combustible haute température par Anthony Chesnaud aux Mines à Evry.  
**Thèmes abordés :** Atelier Fabrication d'un électrolyte, puis état de l'art PAC HT et rupture technologique
- Propriétés de l'hydrogène par E. El Ahmar aux Mines à Evry  
**Thèmes abordés :** Propriétés de l'hydrogène, évaluations des risques associées à son stockage, comparaison avec d'autres gaz.

Mercredi 20/11 – Journée entière

- Suite de la présentation de la pile à combustible haute température par Anthony Chesnaud aux Mines à Évry.  
**Thèmes abordés :** Atelier Fabrication d'un électrolyte, puis état de l'art PAC HT et rupture technologique

Jeudi 21/11 – Matin

- Travail en groupe par mini-projet aux Mines à Paris.  
**Thèmes abordés :** Lien entre la pile à combustible et l'électrolyseur et les différents mini-projets.

Jeudi 21/11 – Après-midi

- Départ pour Sophia Antipolis

Vendredi 22/11 – Matin

- Analyse du cycle de vie par P. Perez-Lopez aux Mines à Sophia Antipolis.  
**Thèmes abordés :** définition de l'analyse de cycle de vie, ses différentes étapes et son utilité et application sur quelques exemples.
- Présentation de la pile à combustible Basse Température par C. Beauger à Sophia Antipolis.

**Thèmes abordés :** Présentation du fonctionnement de la pile à combustible basse température et de ses applications.

Vendredi 22/11 – Après-midi

- Suite de la présentation de la pile à combustible Basse Température par C. Beauger à Sophia Antipolis.  
**Thèmes abordés :** Présentation du fonctionnement de la pile à combustible basse température et de ses applications.
- Visite laboratoire PERSEE

### Semaine 3

Lundi 25/11 – Journée entière

- Visite de l'espace de développement du Spacetrain à Cercottes.  
**Thèmes abordés :** Explication du fonctionnement du Spacetrain, présentation des technologies en développement pour améliorer ses performances et réduire ses besoins en énergie.
- Travail en groupe par mini-projet

Mardi 26/11 – Matin

- Visite du CTP par E. El Ahmar aux Mines à Fontainebleau.  
**Thèmes abordés :** présentation des machines à disposition, des sujets en étude et des règles de sécurité.

Mardi 26/11 – Après-midi

- Travail en groupe par mini-projet aux Mines à Fontainebleau.

Mercredi 27/11 – Journée entière

- Travail en groupe par mini-projet aux Mines à Paris.  
**Thèmes abordés :** Ébauche de plan pour le rapport final

Jeudi 28/11 – Journée entière

- Travail en groupe par mini-projet aux Mines à Paris.

Vendredi 29/11 – Journée entière

- Présentation par chaque groupe de son mini-projet aux autres groupes aux Mines à Paris.

### Annexe 1

Tesla a annoncé la sortie de batteries dépourvues de métaux lourds, donc sans lithium. Des nanotubes de carbone et des batteries au graphène sont aussi évoqués. Mais ces innovations

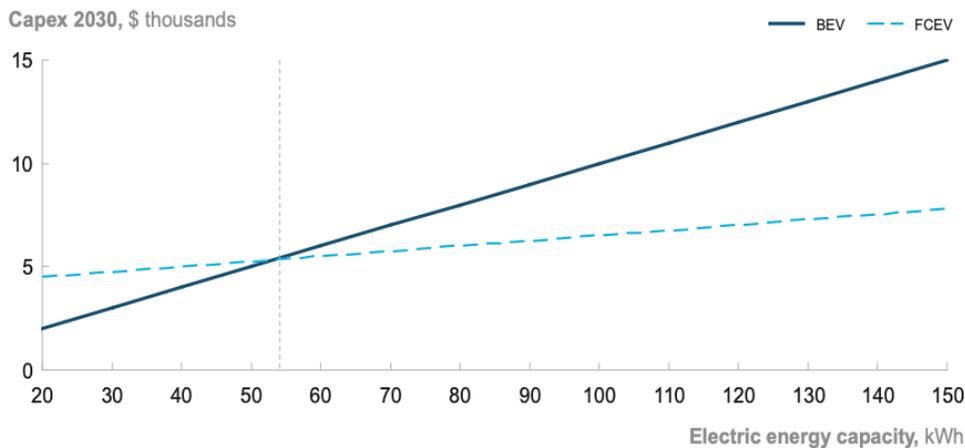
ne sont encore en projet et le lithium reste l'option largement prévue par les industriels. Or l'essor de la mobilité électrique devrait avoir un très fort impact sur la demande de lithium. Heureusement, l'épuisement prochain de cette ressource initialement prévu peut être relativisé : la recherche minière a commencé à en identifier de nouveaux gisements (Afghanistan, Algérie, Portugal, etc.) et a réévalué les ressources à au moins 60 millions de tonnes ; son recyclage fait également beaucoup de progrès. De même, le catalyseur de platine pour les PEMFC est rare. Mais de moins en moins de platine est requis pour des performances accrues et un recyclage à 95% maîtrisé. Ces ressources sont limitées mais on est en train de trouver des alternatives comme on l'a vu au centre PERSEE de Sophia Antipolis. Finalement, ces terres rares ne semblent pas si problématiques.

(Source : Didier Julienne (2018), in Les Échos, disponible sur <https://www.lesechos.fr/idees-debats/cercle/une-crise-du-lithium-se-profile-t-elle-130332>)

## Annexe 2

### Exhibit 9: FCEVs have lower investment costs for long-range vehicles

Scenario analysis of powertrain costs for FCEVs and BEVs at different capacity levels, 2030



Assumptions: battery \$100/kWh, fuel cell of 100 kW with \$40/kW, hydrogen tank \$24/kWh, FCEV battery with 1% of total capacity, FC to electricity efficiency 55%

SOURCE: Avere-France; DoE fuel cell technology office; McKinsey: Automotive revolution – perspective towards 2030

(Source : Annexe 6)

## Annexe 3

### Dépendance en masse de la puissance nécessaire pour faire avancer un véhicule

$$P = \frac{1}{2} C_x \rho S v^3 + C_r m g \cos(\alpha) v + m g \sin(\alpha) v + m \Gamma v$$

Où  $\Gamma$  est l'accélération du véhicule et  $\alpha$  l'angle de la route avec l'horizontale. On a pris en compte la puissance du poids (projeté sur les deux axes), la puissance aérodynamique qui domine et la puissance pour l'accélération.

## Annexe 4

### Détente de Joule-Thomson du dihydrogène

On fait subir à une mole de dihydrogène, initialement à la température  $T_1$  une détente de Joule-Thomson ; sa température finale est  $T_2$ . La pression en amont est  $P_1$  et la pression en aval est  $P_2$ . Le dihydrogène obéit à l'équation d'état de Yang et Lee :

$$P + \frac{a}{V^2} = -\frac{RT}{b} \ln \left( 1 - \frac{b}{V} \right)$$

Son enthalpie s'écrit alors :

$$H = C_{Pm}T + \left( \frac{b}{2} - \frac{2a}{RT} \right) P$$

En supposant  $a$  et  $b$  constants.

→ Variation de température  $\Delta T = T_2 - T_1$  :

La détente de Joule-Thomson est isenthalpique d'où l'équation suivante :

$$T_2^2 + BT_2 + C = 0 \quad \text{où} \quad \begin{cases} B = - \left[ T_1 + \left( \frac{b}{2} - \frac{2a}{RT_1} \right) \frac{P_1}{C_{Pm}} - \frac{bP_2}{C_{Pm}} \right] \\ C = - \frac{2aP_2}{RC_{Pm}} \end{cases}$$

On résout en prenant la seule solution physiquement acceptable (racine positive). On obtient :

$$\Delta T = 14,6 \text{ K d'où une énergie reçue de } C_{Pm} \Delta T = 417,5 \text{ J}$$

Données :

$$a = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}, b = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, C_{Pm} = 28,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

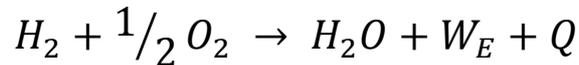
$$T_1 = 293 \text{ K}, P_1 = 700 \text{ bar}, P_2 = 1 \text{ bar}$$

D'où un danger si atmosphère concentrée en hydrogène car il est caractérisé par un domaine d'inflammabilité très large (de 4 à 75 % du volume dans l'air), provoquant une déflagration à partir d'un apport d'énergie d'activation très faible (une étincelle suffit si elle apporte une énergie de 0,02 milli joule (mJ) alors qu'il faut 0,29 mJ pour déclencher une explosion du méthane).

(Source : Qadri Jean-Philippe (depuis 2006), *T4 – Appendice 1 DETENTES DE JOULE*, in PCSI : un autre regard, <http://webetab.ac->

### Annexe 5 : étude électrochimique d'une Pile A Combustible

La réaction globale de la pile est :



La différence de potentiel entre les électrodes est :

$$\Delta E(j_i) = E_C - E_A, \text{ avec } E_{rev} = -\frac{\Delta G}{nF} = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \right)$$

En réalité, le potentiel s'écrit :

$$U_{(j)} = E_{rev} - A \ln \frac{(j + j_x)}{j_{oc}} - j \cdot r - B \ln \left( 1 - \frac{j}{j_l} \right)$$

À cause des pertes ohmiques, d'activation et de diffusion (transfert). Le but étant bien sûr de maximiser la tension de sortie.

Rendement :

$$\eta = \frac{\text{Energie produite}}{\text{Energie thermique fournie par la la réaction chimique}}$$

25°C	$\eta_{rev} = 83\%$
650°C	$\eta_{rev} = 82\%$
1000°C	$\eta_{rev} = 74\%$

$$\text{Rendement maximal (sans pertes) : } \eta_{rev} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

**Rendement en tension :**  $E(j) < E_{rev}$

- Réactions irréversibles (énergies d'activation)
- Transferts de charges (pertes ohmiques)
- Alimentation en réactifs (baisse de concentration)

$$\eta_U = \frac{E(j)}{E_{rev}}$$

Rendement faradique :  $\eta_f$

- Nombre d'électrons utiles
- $H_2, MeOH (H_2CO, HCOOH), O_2 (H_2O_2)$ , courts-circuits internes

Efficacité des réactifs :  $\eta_m$

- Proportion des différents réactifs
- Eviter les baisses de concentration locale

Efficacité du système :  $\eta_s$

- Conditionnement des réactifs
- Pression, température, contrôle...

Rendement :

$$\eta_{PAC} = \eta_f \cdot \eta_m \cdot \eta_s \cdot \eta_U$$

**PAC**

$$1 \text{ kW} / (\eta = 50\%) \rightarrow 0,7 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1} (64 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1})$$

$$1 \text{ W} \rightarrow 0,7 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$$

(Source : exposé de Christian Beauger sur les PEMFC, MINES ParisTech/PERSEE, dans le cadre du MIG)

La réaction chimique globale masque les enjeux des deux demi-équations qui dépendent des électrodes, d'où les travaux de recherches exposés dans l'annexe suivante.

### **Annexe 6 : enjeux sur l'étude des matériaux de la PEMFC (proton exchange membrane fuel cells)**

Les piles à combustibles sont constituées d'une juxtaposition de cellules élémentaires assemblées en série appelé stack dont on contrôle la tension. Chacune de ces cellules comporte un électrolyte, une anode et une cathode et entre chaque cellule, on place une couche de diffusion de gaz et une plaque bipolaire dont on fait jouer la forme pour homogénéiser la surface de contact. L'enjeu aujourd'hui est d'optimiser les surfaces de contact pour augmenter les échanges. Il s'agit en effet d'augmenter l'intensité délivrée par notre pile ainsi que sa tension puisque c'est la puissance, produit des deux, qui nous intéresse. Le second facteur qui est au cœur de la recherche est la régulation de l'apport de gaz combustibles sur ces surfaces.

On a :  $I_{stack} = \sum I_{cellule}$  et  $U_{stack} = \sum U_{cellule}$

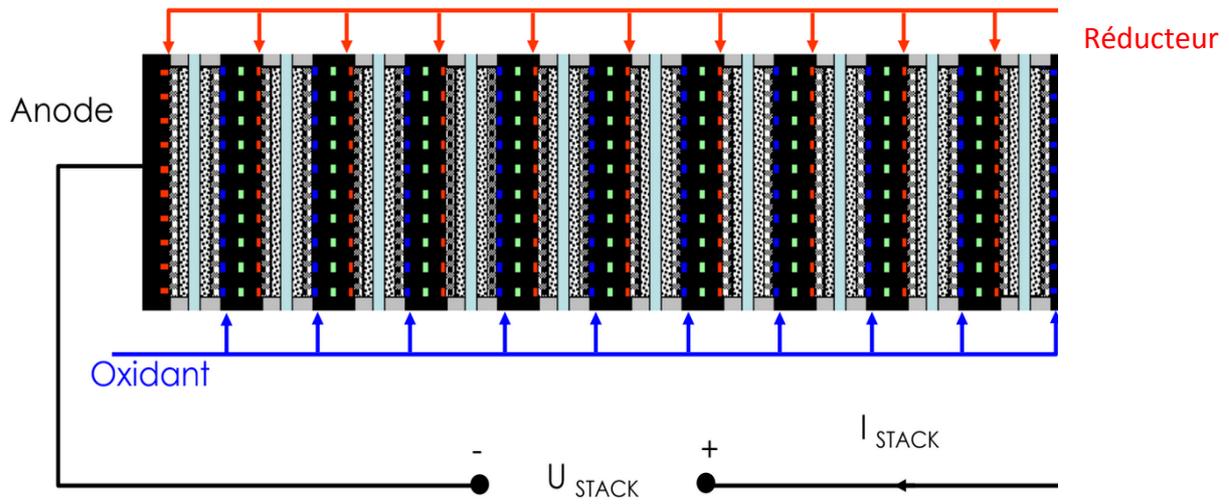
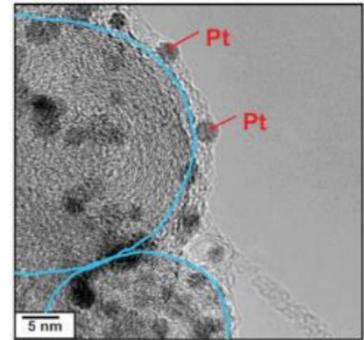


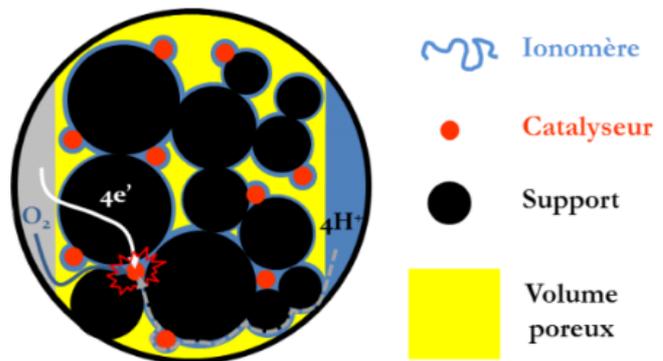
Figure : schéma d'une pile à combustible

Intéressons-nous maintenant aux différents matériaux qui constituent la cellule élémentaire :

- Le catalyseur placé au niveau de la cathode permet de réduire l'O<sub>2</sub> de façon plus rapide, disperser les produits de réaction. Aujourd'hui constitué de platine, mais l'on tente de le remplacer par un matériau moins rare et aux propriétés semblables.



L'on retrouve ici le catalyseur qui doit se fixer sur le support qui lui-même est fixé sur l'électrolyte : le support du catalyseur est constitué majoritairement de noir de carbone pour l'instant, mais de nombreuses alternatives sont développées en ce moment comme des aérogels, notamment dans le laboratoire PERSEE à Sophia-Antipolis. Ainsi les combustibles passent forcément proche d'un catalyseur avant de réagir.



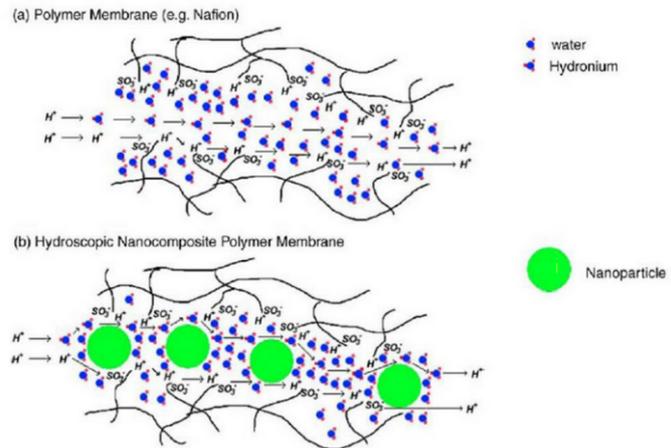
- La membrane doit être conductrice de protons, mais ne doit ni laisser passer les gaz ni les électrons. De plus, celle-ci ne doit pas se détériorer avec la température. En effet, on utilise aujourd'hui des membranes en Nafion, qui doivent être maintenues à des températures faibles. Pour augmenter la température des PEMFC de quelques dizaines de degrés et



ainsi le rendement de ces piles, des alternatives au Nafion sont en train d'être testées dans les laboratoires.

Il s'agit notamment d'incorporer des additifs qui augmenteraient l'évacuation de l'eau et l'imperméabilité de la surface à l'eau et aux différents gaz présents lors de la réaction.

Ces tests visent également à obtenir des cellules fonctionnant avec de l'hydrogène de moins bonne qualité, ce qui réduirait son coût d'achat.



W.H.J. Hogarth et al. / Journal of Power Sources 142 (2005) 223–237

Source : Christian Beauger, MINES ParisTech/PERSEE

### Annexe 6 : Définitions

**Pouvoir calorifique supérieur (PCS) :** énergie thermique libérée par la combustion d'un kilogramme de combustible. Cette énergie comprend la chaleur sensible, mais aussi la chaleur latente de vaporisation de l'eau, généralement produite par la combustion. Cette énergie peut être entièrement récupérée si la vapeur d'eau émise est condensée, c'est-à-dire si toute l'eau vaporisée se retrouve finalement sous forme liquide.

**Pouvoir calorifique inférieur (PCI) :** énergie thermique libérée par la combustion d'un kilogramme de combustible sous forme de chaleur sensible, à l'exclusion de l'énergie de vaporisation (chaleur latente) de l'eau présente en fin de réaction.

**Vitesse de flamme :** Vitesse de déplacement du front de flamme

**Front de flamme :** Zone séparant la zone contenant les combustibles de la zone contenant les produits de la combustion.

### Annexe 7 : composition du gaz naturel

- Méthane (CH<sub>4</sub>) : 90 %
- Éthane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) : 5 %
- Propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) : 1 %
- Butane (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) : 0,2 %
- Azote (N<sub>2</sub>) : 2,2 %
- Dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) : 1,4 %