



PAC et la filière hydrogène : un projet du Groupe des Ecoles des Mines

Christian Beauger, Patrick Achard, Julien Marie, Alain Thorel, Julien Hafsaoui, Sylvain Salvador, Jean-Michel Commandre, Carole Couhert, Christophe Pijolat, Jacques Bourgois, et al.

► To cite this version:

Christian Beauger, Patrick Achard, Julien Marie, Alain Thorel, Julien Hafsaoui, et al.. PAC et la filière hydrogène : un projet du Groupe des Ecoles des Mines. Michel Cournil. 11ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Oct 2007, Saint-Étienne, France. SFGP (Société Française de Génie des Procédés), 96, pp.Thème 3 Article 339, 2007. <emse-00432363>

HAL Id: emse-00432363

<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/emse-00432363>

Submitted on 16 Nov 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Pile A Combustible, Production d'hydrogène à partir de biomasse, Stockage d'Hydrogène sur carbones nanostructurés, Analyse du Cycle de Vie : un projet du Groupe des Écoles des Mines en Génie des Procédés, Énergie et Environnement (GEM GP E2)

BEAUGER Christian^{a*}, ACHARD Patrick^a, MARIE Julien^a, THOREL Alain^b, HAFSAOUI Julien^b, SALVADOR Sylvain^c, COMMANDRE Jean-Michel^c, COUHERT Carole^c, PIJOLAT Christophe^d, BOURGOIS Jacques^d, AISSANI Lynda^d, PRE Pascaline^e, DUMONT Eric^e, Philippe SESSIECQ^f

^aÉcole des Mines de Paris, Centre Énergétique et Procédés BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex

^bÉcole des Mines de Paris, Centre des Matériaux BP 87 91003 Evry cedex

^cÉcole des Mines d'Albi Carmaux Campus Jarlard - 81013 Albi CT Cedex 09

^dÉcole des Mines de Saint-Étienne, Centre SPIN 158, cours Fauriel F-42023 Saint-Étienne Cedex 2

^eÉcole des Mines de Nantes B.P. 20722 44307 NANTES Cedex 3

^fÉcole des Mines de Nancy Parc de Saurupt, 54002 Nancy Cedex

Résumé

Les équipes de différents centres de recherche des Ecoles des Mines, impliquées dans les domaines liés à la filière hydrogène, se sont regroupées au sein du Groupe des Ecoles des Mines en Génie des Procédés, Energie et Environnement (GEM GP E2). Le projet H2-PAC mis en place, a ainsi permis de regrouper les compétences de ces équipes pour aborder de manière plus efficace les quatre problématiques suivantes : les piles à combustible à membrane échangeuse de protons, la production d'hydrogène à partir de biomasse, le stockage d'hydrogène sur matériaux carbonés nanostructurés et l'analyse du cycle de vie. Dans chacun de ces thèmes des progrès ont été enregistrés et les équipes se sont mutuellement enrichies de nouvelles connaissances.

Le projet a dans l'ensemble permis de créer des liens entre les différentes équipes impliquées, qui permettront de futures collaborations et la concrétisation de nouveaux projets.

Mots-clés : Pile A Combustible, Hydrogène, Biomasse, Analyse du Cycle de Vie

1. Introduction

Le projet H2-PAC du GEM GP E2 a pour objectif par une mise en commun des compétences des différents centres de recherche des Écoles des Mines, et par leur collaboration, de faire progresser et d'intensifier les travaux sur la filière hydrogène. Il est coordonné par l'équipe du CEP de l'EMP.

Dans ce projet, le domaine des piles à combustible se limite à celui des PEMFC, étudiées depuis une quinzaine d'années au CEP et actuellement les plus en vue. Les travaux menés concernent l'élaboration de cathodes à faible taux de platine et leur évaluation après intégration dans des Assemblages Membrane-Electrodes, avec pour objectif d'en diminuer le coût et d'augmenter leur durée de vie. Le centre SPIN de l'ENSM-SE participe à cette thématique par l'étude du dépôt de ces électrodes sur la membrane par « screen printing », afin de permettre d'envisager, à terme, une production industrielle de ces AMEs.

Deux points de blocage à une large diffusion des piles à combustibles sont la production et le stockage d'hydrogène.

La production est abordée par les voies pyrolyse-gazéification de biomasse à l'EMAC, reformage sur membrane à base de nanodiamants au CDM et reformage de l'éthanol au CEP. L'étape de purification est également abordée, à l'EMN et au CDM, lequel développe une membrane à base de céramique conductrice protonique, visant à être couplée à la membrane de reformage précédemment citée.

Le stockage d'hydrogène est étudié par l'EMN sur charbon actif (forme granulaire ou tissée), le CEP de l'EMP sur carbones nanostructurés (aérogels et nanotubes).

* Auteurs à qui la correspondance devrait être adressée : beauger@ensmp.fr, cpijolat@emse.fr

Des capteurs de gaz, sélectifs à l'hydrogène au moins dans l'air, sont mis au point au centre SPIN de l'ENSM-SE. Ils sont testés sur les bancs de reformage et de test de piles à combustible par les laboratoires des centres partenaires (CEP et EMAC).

Enfin l'Analyse du Cycle de Vie de cette filière est étudiée au centre SITE de l'ENSM-SE par comparaison entre deux voies de production d'hydrogène et la voie actuelle de production de carburant pour moteur à combustion interne.

2. Piles A Combustible

2.1 Problématique abordée

Deux des principaux freins à l'émergence des piles à combustible sur le marché sont le coût et la durée de vie. Ils concernent principalement les plaques bipolaires, la membrane et les électrodes.

Un premier programme de recherche dédié aux matériaux d'électrode pour PEMFC est aujourd'hui conduit par l'équipe EM&P du CEP, dans le cadre de la thèse de Julien MARIE.

La réussite de ce programme repose sur la réalisation de matériaux d'électrode innovants, leur intégration dans l'Assemblage Membrane-Electrodes (AME) et le montage d'un banc de test mono-cellule pour l'évaluation des performances de ces électrodes.

2.2 Matériaux d'électrode pour PEMFC

Outre la durée de vie, le problème majeur des électrodes pour PEMFC est leur coût, du fait de la quantité de platine utilisé et dont une grande partie n'est pas active. A cela s'ajoute l'extrême sensibilité du platine au monoxyde de carbone qui est malheureusement produit dans la majorité des procédés de production d'hydrogène.

La réalisation de ces électrodes est un procédé relativement complexe qui fait intervenir au moins trois constituants: le catalyseur, le support de catalyseur et un électrolyte solide polymère. Afin d'optimiser le procédé il est nécessaire de contrôler la morphologie de chacun de ces constituants, le défi étant d'assurer:

- une bonne accessibilité du gaz aux sites catalytiques (porosité du support restant ouverte même après imprégnation par l'électrolyte) ;
 - un chemin de conduction des électrons (chemin de percolation au sein du support de catalyseur) vers les collecteurs (plaques bipolaires) ;
 - un chemin de conduction des ions vers la membrane, grâce à l'électrolyte.
- Pour le catalyseur, les voies de recherche peuvent donc s'orienter vers:
- une optimisation du taux de platine déposé ;
 - la mise au point de nouveaux catalyseurs.

L'optimisation du taux de platine est actuellement traitée, au sein du CEP, par dépôt de platine sur des aérogels de carbone dont l'intérêt est d'allier grande surface spécifique et large porosité (Thèse de Julien MARIE) (Figure 1). Ces travaux, très prometteurs, permettent de nourrir des espérances quant à la réduction des quantités de platine utilisées et par conséquent du coût des électrodes. Ils ouvriront peut-être la voie à l'utilisation de nouveaux catalyseurs, moins efficaces que le platine mais meilleur marché, utilisation rendue possible par l'augmentation de la surface catalytique active.

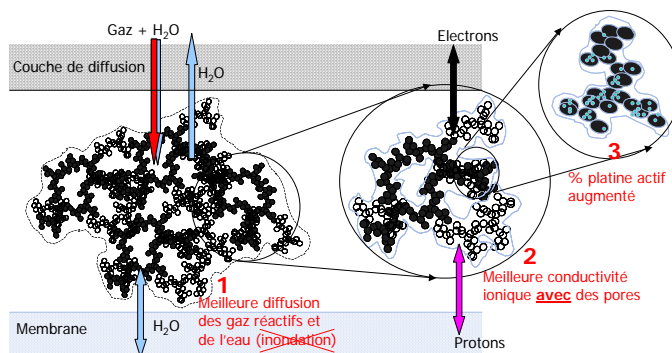


Figure 1. Avantages de la structure des aérogels pour la réalisation d'électrode

La synthèse des aérogels de carbone étant bien maîtrisée au laboratoire, l'enjeu ici a été d'établir un procédé de dépôt du platine catalytique, sur ce support. Cette étape effectuée, la formulation d'une encre a été mise au point afin de pouvoir déposer une électrode sur la membrane et de réaliser ainsi un Assemblage Membrane-Electrodes.

2.3 Assemblage Membrane-Electrodes

L'assemblage optimal de l'empilement représente un autre défi. Il faut minimiser le plus possible les résistances d'interface. Cela passe par une optimisation des interactions entre les différents matériaux qui peut être réalisée par le choix des matériaux et des procédés d'assemblage les mieux appropriés.

La réalisation d'AMEs au laboratoire constitue une première étape vers le montage de "stacks" complets. Les travaux entrepris sur les plaques bipolaires viendront compléter le savoir faire nécessaire. L'ambition est à terme de maîtriser toutes les étapes de la conception d'un "stack" depuis la conception des matériaux jusqu'aux tests finaux, en conditions proches des conditions réelles de fonctionnement.

Les premiers AMEs ont été réalisés au laboratoire en utilisant la technique du transfert (Figure 2). L'encre catalytique est d'abord déposée par spray sur une feuille de kapton. La couche catalytique est ensuite déposée sur la membrane par pressage.

Sont ensuite ajoutées les couches de diffusion des gaz pour obtenir un empilement prêt à être testé dans une mono-cellule.

Des essais de dépôt d'électrode par sérigraphie en couche épaisse ont été réalisés au centre SPIN de l'ENSM-SE. Les AMEs réalisés n'ont pas encore été testés en monocellule sur banc.

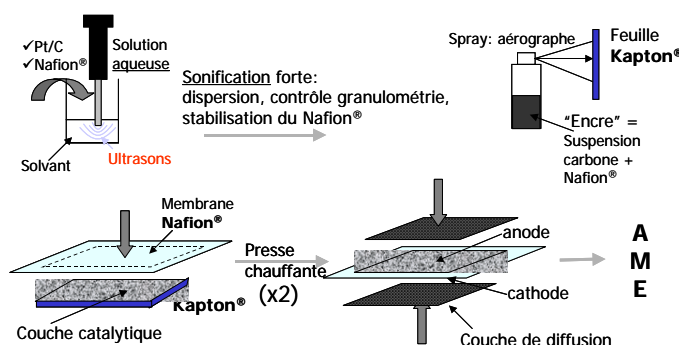


Figure 2. Technique de réalisation des AMEs

2.4 Test en mono-cellule

Pour pouvoir évaluer les performances des matériaux d'électrode développés, un nouveau banc de test a été réalisé, afin d'adapter les spécifications aux besoins de puissance et de débits fournis et demandés par la pile.

Les premiers AMEs ont ainsi pu être testés et les premières caractéristiques obtenues (Figure 3). On a donc pour la première fois pu produire de l'énergie avec des matériaux élaborés au CEP. Les performances de ces AMEs ne rivalisent pas encore avec les meilleurs résultats publiés (comparables aux deux références du graphe ci-dessous) mais ce sont des résultats préliminaires et il reste encore à mener toute une phase d'optimisation du procédé qui devrait permettre d'améliorer les résultats.

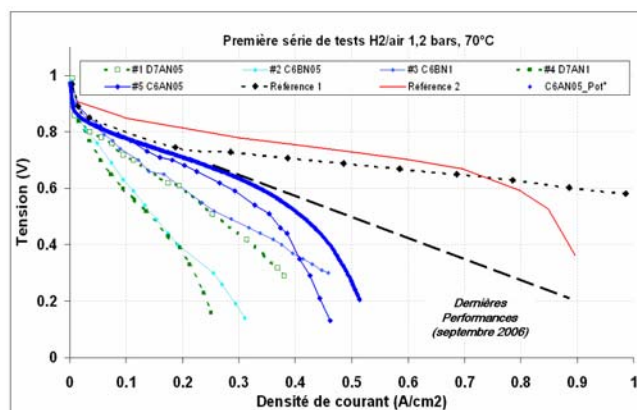


Figure 3. Courbes de polarisation des AMEs réalisées au laboratoire

3. Production d'hydrogène

3.1 Problématiques abordées

Dans un souci de rendre les piles à combustible compétitives avec les modes de production d'énergie actuels, il convient d'optimiser les procédés de production d'hydrogène. La problématique du rendement énergétique de ces procédés est donc cruciale.

Elle n'est cependant pas la seule force motrice du développement des systèmes PAC. Leur réputation de systèmes propres ne pourra être assurée que si les procédés de production d'hydrogène le sont. On pense évidemment aux émissions de CO₂ pour des raisons environnementales, mais cela concerne également le CO et le soufre. L'extrême sensibilité des piles à combustible au soufre et au CO (au moins à basse température pour ce dernier) nécessite des unités de purification qui produiront à leur tour du CO₂.

Parmi les sources d'hydrogène à notre disposition, les plus pérennes et les plus propres sont vraisemblablement la biomasse et l'eau, à condition d'attacher une attention particulière aux procédés « d'extraction » de l'hydrogène.

L'ensemble du projet s'est concentré dès l'origine sur la biomasse. Elle peut être utilisée pour produire de l'hydrogène par pyrolyse-gazéification, du biogaz par fermentation, ou de l'éthanol par fermentation ou traitement des gaz de gazéification ou à l'avenir directement à partir de biomasse lignocellulosique.

Le bilan de CO₂ est ouvert à discussion mais il reste que cette filière émet beaucoup moins de CO₂ que la production d'hydrogène à base de combustibles fossiles, dont les ressources économiquement utilisables sont de toute façon amenées à disparaître.

3.2 Pyrolyse de la biomasse solide

L'étude actuellement en cours à l'EMAC, en partenariat avec le CEP Sophia, concerne la pyrolyse flash de biomasse, menée dans le cadre de la thèse de Carole COUHERT.

L'objectif ici est de produire, à partir de biomasse solide, un gaz riche en hydrogène, en minimisant les productions de goudrons et de particules solides.

Une des approches consistera à prédire le comportement de la matière première utilisée en fonction de sa composition afin de pouvoir ajuster les paramètres du procédé. Pour cela, on tentera de clarifier le rôle de chacun des trois constituants principaux de la biomasse, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, et de mettre en évidence l'existence ou non d'interactions entre eux.

L'utilisation de vapeur d'eau dans l'étape de dévolatilisation et de craquage des goudrons pourra se révéler particulièrement bénéfique en favorisant les réactions de reformage sans diluer le gaz de synthèse par l'azote provenant de l'air.

Enfin, le troisième volet de l'étude portera sur l'impact du diamètre des particules de bois (choisi comme biomasse pour les expériences) sur les rendements en hydrogène.

Après une étude bibliographique, les premiers traitements des trois composés de la biomasse solide ont été effectués afin de déterminer l'influence de chacun d'eux. Les premiers résultats ont montré que la prédiction du comportement d'une biomasse donnée, en fonction de sa composition, apparaît relativement délicate (Figure 4).

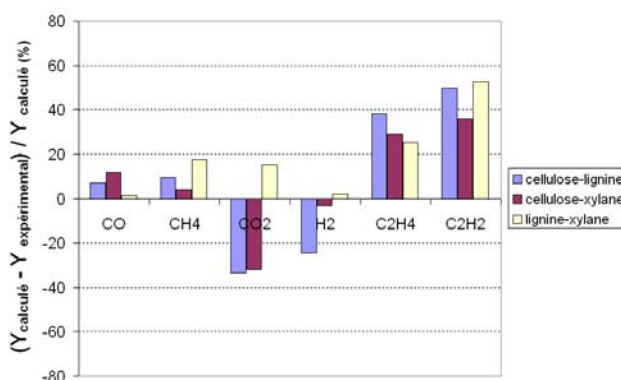


Figure 4. Différences entre les quantités de gaz analysées lors des expériences de pyrolyse de mélanges ($Y_{expérimental}$) et les quantités de gaz calculées par l'Equation 1 ($Y_{calculé}$)

Il ne semble pas y avoir de relation simple et directe entre la dégradation des constituants pris séparément et leur mélange. S'il n'y avait pas d'interactions au sein d'un mélange lors de la pyrolyse, les quantités de gaz produites par le mélange devraient être égales aux quantités de gaz produites par les deux composés du mélange, pondérées par leur fraction dans le mélange :

$$Y_{\text{mel}} = \alpha Y_{\text{c1}} + (1-\alpha) Y_{\text{c2}} \quad (1)$$

Avec : Y_{mel} : quantités de gaz analysées lors de la pyrolyse du mélange
 Y_{c1} et Y_{c2} : quantités de gaz analysées lors de la pyrolyse du composé 1 et du composé 2
 A : proportion du composé 1 dans le mélange

3.3 Reformage de l'éthanol

Le reformage de combustible liquide pourrait palier le manque d'infrastructure de distribution d'hydrogène, par l'utilisation de l'infrastructure existante. Parmi les différents candidats envisageables, les alcools, et plus spécifiquement l'éthanol, sont particulièrement intéressants. L'éthanol peut en effet être produit à partir de biomasse, on parle de bio-éthanol, et son utilisation est alors pratiquement neutre en ce qui concerne les émissions de CO₂. Une des voies de production d'hydrogène à partir d'éthanol est le vaporeformage, procédé avantage par la miscibilité de l'éthanol et de l'eau. Le reformage autotherme (action combinée de l'oxygène et de l'eau) permet quant à lui de s'affranchir de l'apport d'énergie nécessaire dans le cas précédent.

Le CEP Sophia conduit un programme de recherche sur la modélisation du reformage de l'éthanol dans le but d'optimiser le rendement énergétique global du procédé. Deux systèmes sont comparés d'un point de vue énergétique : reformage autotherme associé à une chaîne de purification par réaction du gaz à l'eau et oxydation préférentielle d'une part et vaporeformage plus purification membranaire d'autre part. Les premiers résultats semblent démontrer un gain d'efficacité du couplage vaporeformage-purification membranaire avec utilisation du rétentat pour la production des calories nécessaires au reformage.

L'éthanol peut également être utilisé pour alimenter directement des piles (piles à éthanol direct) mais celles-ci nécessitent de très gros efforts de recherche, notamment en électrocatalyse. Ce sujet pourrait être envisagé dans un effort à plus long terme.

3.4 Membrane de Reformage et de Filtration

Les travaux menés au CDM de l'EMP concernent la réalisation d'un système catalytique pour le reformage de méthane et d'alcool (MeOH, EtOH) à relativement basse température (600°C). L'originalité repose sur l'utilisation d'une couche mésoporeuse de nanodiamants comme support de catalyseur (Ni). Les nanodiamants ont la particularité de faire croître en filament le carbone se formant dans ce domaine de température. Il empêche ainsi l'empoisonnement des particules de Ni. Afin de purifier l'hydrogène produit, une membrane céramique protonique sera associée à la précédente.

Différents échantillons de nanodiamants ont été caractérisés par MET, MEB, analyse d'images, spectroscopie IR et microsonde de Castaing.

Un protocole de préparation d'échantillons (Nanodiamants + agglomération + oxydation de surface + introduction de Ni) a été établi et des premiers essais de densification, fonctionnalisation et imprégnation du Ni par une solution colloïdale de nanodiamants par voie chimique ont été réalisés. L'oxydation de surface par fonctionnalisation (groupements O-H et C=O) des nanodiamants a été vérifiée par FTIR.

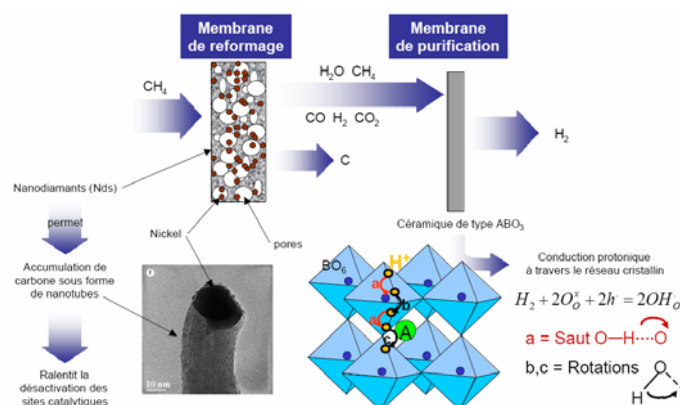


Figure 5. Production d'hydrogène purifié par procédé membranaire

Un protocole de préparation des céramiques protoniques par voie chimique a également été établi et des premiers essais de synthèse de cérate de strontium ou de baryum dopés ont été réalisés. Ces matériaux ont été caractérisés par DRX, IR, ATD, ATG, MEB et MET.

La conductivité protonique de ces céramiques a été évaluée par spectroscopie d'impédance.

Enfin des membranes de reformage et de purification ont été réalisées et caractérisées.

3.5 Purification de l'hydrogène

Les gaz issus des différentes voies thermiques de production d'hydrogène (gazéification de la biomasse, vaporeformage du gaz naturel, oxydation partielle d'hydrocarbures, gazéification du charbon,...) contiennent du CO, dont la plus grande part est convertie en hydrogène et CO₂ par la réaction catalytique de "Water Gas Schiff". A l'issue de cette étape, les teneurs en CO sont abaissées à raison de 1 à 2% en volume. Une étape de purification ultime est alors nécessaire pour atteindre un seuil de quelques ppm dans l'hydrogène utilisé pour alimenter les PAC. Les procédés PSA (Pressure Swing Adsorption) sont actuellement utilisés industriellement pour l'obtention d'hydrogène sous pression très pur (de 99,9 à 99,999%). Ces procédés sont néanmoins complexes en raison du nombre élevé de colonnes mises en oeuvre d'une part, et ne permettent d'autre part d'obtenir des rendements de séparation que d'environ 75%.

En vue d'optimiser le fonctionnement des procédés PSA, différents matériaux carbonés adsorbants ou composites, préalablement sélectionnés et caractérisés, seront évalués pour séparer des mélanges H₂-CO (essais dans des conditions de pression et température variables). Les taux de séparation mesurés en fonction des conditions opératoires appliquées doivent permettre de mettre en évidence les propriétés des matériaux favorables au rendement de séparation du procédé. Ces travaux sont menés à l'EMN.

3.6 – Détection de l'hydrogène

Les premiers travaux, menés par le centre SPIN de l'ENSM-SE, ont été axés sur la détection de fuites d'hydrogène au voisinage du reformeur d'une pile à combustible, l'objectif visé étant la sécurité des procédés. Il convenait de préparer des capteurs spécifiques pour la détection de l'hydrogène et de les tester en laboratoire afin d'évaluer leurs performances. La dernière étape sera bien entendu l'installation sur site pour validation des résultats précédents. Un certain nombre de capteurs de type semi-conducteur à base de SnO₂ ont été préparés (couche épaisse de SnO₂ déposée par sérigraphie sur substrat d'alumine équipé d'une résistance de platine pour assurer le chauffage du dispositif) (Figure 6a).

Les performances des capteurs vis-à-vis de la détection de l'hydrogène ont été évaluées sur bancs de tests permettant d'étudier l'influence de divers gaz interférents (C₂H₅OH, CO, CH₄, H₂O). Il s'est avéré nécessaire d'améliorer leur sélectivité vis-à-vis de H₂ pour espérer pouvoir détecter de faibles traces d'H₂ dans l'air ambiant. Pour cela, certains capteurs ont été traités selon une procédure récemment mise au point au laboratoire qui consiste à déposer un filtre de silice à la surface de SnO₂ par CVD haute température sous hexaméthylsiloxane (HMDS). Ce "filtre" poreux agit comme un tamis moléculaire en ne laissant passer pratiquement que l'hydrogène (améliorant sélectivité et sensibilité pour la détection de H₂).

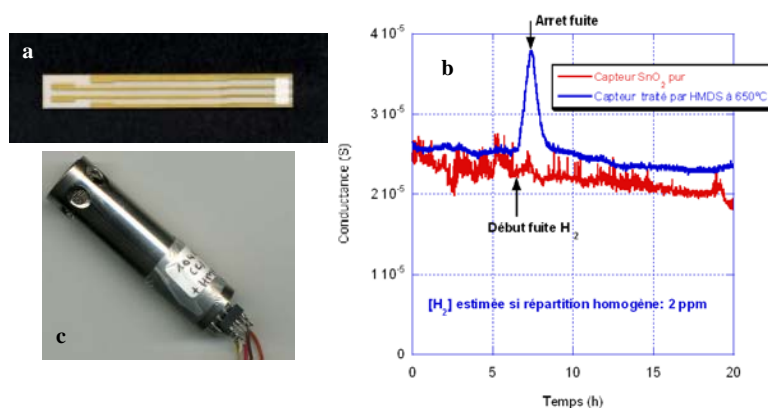


Figure 6. Détection sélective d'hydrogène dans l'air

Un dispositif comportant deux capteurs, l'un standard, l'autre traité par HMDS, ainsi que deux cartes de gestion a été réalisé. Les performances de ce dispositif ont été évaluées en générant des fuites contrôlées d'hydrogène, de méthane ou d'éthanol dans le laboratoire. Le capteur "traité" présente une sensibilité suffisante pour détecter une faible teneur d'hydrogène (environ 2 ppm) et sa réponse est très peu influencée par la présence de méthane (20 ppm) ou d'éthanol (quelques %) (Figure 6b). Un système d'encapsulation des capteurs a été développé (Figure 6.c). Un dispositif complet (avec pompe à circulation, 2 cartes électroniques pour la gestion des capteurs, une alimentation 12 V et une carte d'interface pour micro-ordinateur), va être installé au voisinage du reformeur d'une pile à combustible pour détecter des éventuelles anomalies de fonctionnement

4. Stockage d'hydrogène

4.1 Problématiques abordées

Résoudre le problème de stockage de l'hydrogène est primordial et aucune solution satisfaisante n'a encore été trouvée. Plusieurs voies sont à l'étude : stockage sous forme comprimée, liquéfiée, adsorbée, de composés...

Le coefficient de diffusion élevé de l'hydrogène et sa faible densité énergétique volumique en font effectivement un gaz difficile à confiner de manière efficace.

Pour augmenter les capacités de stockage sous forme comprimée, il faudra résoudre les problèmes d'étanchéité et améliorer la résistance mécanique des matériaux utilisés pour fabriquer les réservoirs (les matériaux composites utilisés aujourd'hui permettent d'atteindre 700b).

De nombreux matériaux peuvent stocker de l'hydrogène et beaucoup d'éléments former des hydrides. Le domaine d'intérêt limité à la fois en pression et en température ([1-10b], [0-100°C]), et la cible en terme de stockage par unité de masse (6.5%_m, réservoir inclus) limitent cependant le nombre de matériaux potentiellement intéressants.

Dans le cadre de ce projet, les charbons actifs et les carbones nanostructurés sont évalués.

4.2 Charbons actifs et carbones nanostructurés

Les matériaux carbonés sélectionnés pour le stockage d'hydrogène sont essentiellement des charbons actifs fibreux (PICA) et des aérogels de carbone (EMP). Les analyses et mesures des caractéristiques de porosité des matériaux adsorbants sont en cours. Le banc expérimental de l'EMN, équipé initialement d'une cellule de stockage de 250 ml, a été complété d'une cellule de 50 ml permettant de tester avec une précision suffisante les échantillons disponibles en petites quantités, de la température ambiante à celle de l'azote liquide et jusqu'à 30 bars.

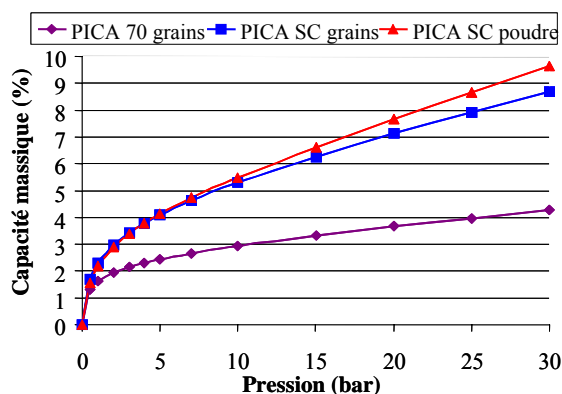


Figure 7. Stockage d'hydrogène sur différents charbons actifs à 77K (% par rapport à la masse de carbone)

5. Analyse du Cycle de Vie

L'Analyse de Cycle de Vie a pour but de comparer d'un point de vue environnemental la filière hydrogène à la filière essence et à la filière bioéthanol (issu de la biomasse lignocellulosique et reformé pour obtenir de l'hydrogène).

La première étape de cette ACV a été effectuée, elle consiste en la définition des objectifs et du champ de l'étude.

Deux finalités ont, tout d'abord, été déterminées :

- dans un premier temps, la sélection d'une filière énergétique par rapport à ses performances environnementales
- dans un second temps, l'amélioration de la filière hydrogène développée par le GEM grâce à l'identification de ses points forts et faibles.

Le système « motorisation d'une voiture citadine » a, ensuite, été choisi comme objet de l'étude. L'unité fonctionnelle choisie pour quantifier les performances de ce système est la quantité de carburant consommée pendant toute la durée de vie du système. Le système de référence choisi est le moteur essence puisqu'il s'agit de système le plus développé à l'heure actuelle et présentant les meilleures performances (les filières hydrogène et bioéthanol n'étant qu'au stade de développement). Dès lors, la durée de vie du moteur à explosion est déterminée par 150 000 km parcourus pendant 15 ans. Puis, pour fixer les frontières de chacun des trois systèmes, un arbre des processus ou diagramme de flux a été réalisé (Figure 8), suivi d'un bilan matière et énergie « théorique » pour chaque processus élémentaire (éléments constitutifs du système). Puis en fonction des règles de décisions fixées (selon trois critères masse, énergie et pertinence environnementale), les flux et les processus élémentaires à étudier seront sélectionnés. Pour l'instant, les frontières ont été déterminées pour la filière hydrogène.

La deuxième étape de l'ACV a également été entamée, il s'agit de « l'analyse de l'inventaire et les bilans matière et énergie » réalisés à partir des données obtenues expérimentalement pour cette même filière.

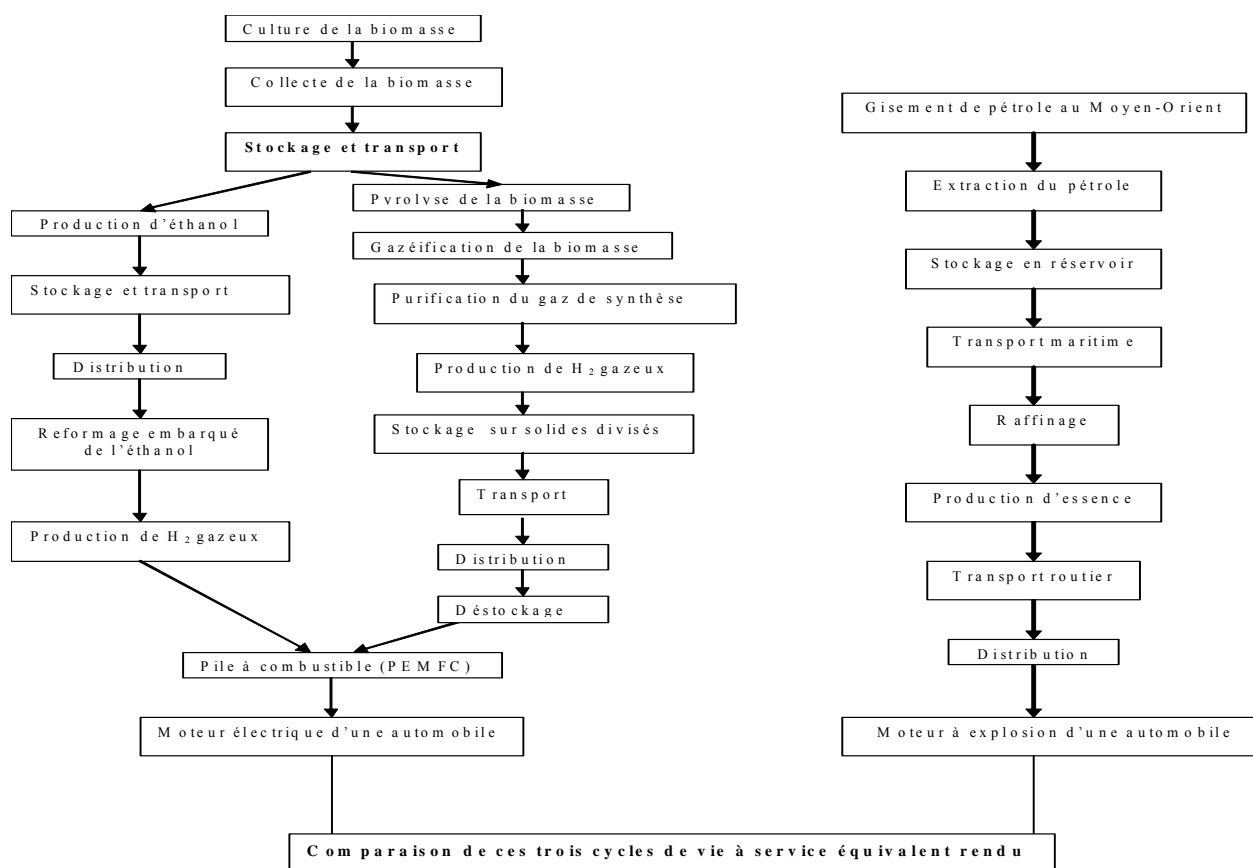


Figure 8. Diagramme de flux de l'ACV à réaliser

6. Conclusion

Les travaux de mise au point de matériaux d'électrode ont abouti à la réalisation d'assemblages membrane-électrode prometteurs, qui ont été testés en pile, aboutissant ainsi à la première réalisation d'une pile au laboratoire. Les résultats obtenus ont également permis de mettre en évidence l'influence de la morphologie des aérogels de carbone sur les limitations diffusives de la couche catalytique.

L'étude de la pyrolyse de la biomasse a révélé des résultats importants quant au comportement des différents constituants traités séparément puis en mélange.

Les travaux de modélisation du reformage de l'éthanol suivant deux voies distinctes devraient permettre de valider l'intérêt du vaporeformage couplé à un procédé de purification membranaire pour la production d'hydrogène pur.

Les premiers matériaux catalytiques pour la production d'hydrogène et matériaux céramiques pour la filtration ont été réalisés. Les premiers travaux sur la purification et le stockage de l'hydrogène ont donné des résultats encourageants.

Une évaluation des performances environnementales des différentes étapes du cycle de vie de la filière hydrogène énergie est entrain d'être réalisée à travers les activités menées dans chaque école grâce à la méthodologie ACV.

La collaboration initiée lors de ce projet entre les différents centres des Écoles des Mines partenaires du projet a permis de confirmer la complémentarité des équipes impliquées. Réunies, elles sont à même de couvrir une part conséquente du vaste domaine de recherche que recouvre la filière hydrogène. De nouveaux projets fédérateurs devraient pouvoir voir le jour valorisant ainsi les compétences réparties sur plusieurs centres.

Références

- Bénard, P. & R. Chahine, 2001. Modeling of adsorption storage of hydrogen on activated carbons. *Int. J. Hydrogen Energy*, 26, 849-855
- Biagini, E., F. Barontini, L. Tognotti, 2006. Devolatilization of biomass Fuels and Biomass Components Studied by TG/FTIR Technique, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 4486-4493.

- Bouza, A., C.J. Read, S. Satyapal, J.A. Milliken, 2004. Hydrogen storage. Annual DOE hydrogen program review, US Department of Energy
- Brunauer, S, P.H. Emmett, E. Teller. 1938. J. Am. Chem. Soc., 60, 309
- Caballero, J.A., R. Font, A. Marcilla, 1996. Comparative study of the pyrolysis of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin, Product yields and kinetics, Thermochemica Acta,276, 57-77.
- Grisel, et Osset, 2004. L'analyse du cycle de vie d'un produit ou d'un service - Applications et mise en pratique. AFNOR
- Jolliet, 2005. Analyse du cycle de vie - Comprendre et réaliser un écobilan
- Li, S., S. Xu, S. Liu, C. Yang, Q. Lu, 2004. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas, Fuel Processing Technology 85, 1201-1211.
- Marie, Julien, Berthon-Fabry Sandrine, Achard Patrick, Chatenet Marian, Pradourat Aurélie, Chainet Eric, 2004. Highly dispersed platinum on carbon aerogels as supported catalysts for PEM fuel cell-electrodes: comparison of two different synthesis paths. Journal of Non-Crystalline Solids 350(15), 88-96
- Marie, Julien, Berthon-Fabry Sandrine, Achard Patrick, Chatenet Marian, Chainet Eric, Cornet Nathalie, Pirard R., 2006. Synthesis of Highly Porous Catalytic Layers for Polymer Electrolyte Fuel Cell Based on Carbon Aerogels. ECS Transactions 1(6), 509-519.
- NF EN ISO 14040, 2006. Management environnemental - Analyse du cycle de vie - Principes et cadre, AFNOR,
- NF EN ISO 14041, 1998. Management environnemental - Analyse du cycle de vie - Définition des objectifs et du champ de l'étude et analyse de l'inventaire, AFNOR
- NF EN ISO 14042, 2000. Management environnemental - Analyse du cycle de vie - Evaluation de l'impact du cycle de vie, AFNOR
- NF EN ISO 14043, 2000. Management environnemental - Analyse du cycle de vie - Interprétation du cycle de vie, AFNOR
- NF EN ISO 14044, 2006. Management environnemental - Analyse du cycle de vie - Exigences et lignes directrices, AFNOR
- Yang, H., R. Yan, H. Chen, C. Zheng, D.H. Lee et D.T. Liang, 2006. In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components : Hemicellulose, Cellulose and Lignin, Energy and Fuels 20, 388-393.
- Zanzi, R., K. Sjöström et E. Björnbom, 1996, Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor, Fuel 75(5), 545-550.
- Zhou, L. Progress and problems in hydrogen storage methods. 2005. Renewable & Sustainable Energy Reviews 9, 395-408
- Zhou, L. and Y. Zhou 2001. Determination of compressibility factor and fugacity coefficient of hydrogen in studies of adsorptive storage. Int. J. Hydrogen Energy 26, 597-601
- Zhou, L., Y. Zhou, Y. Sun, 2004. Enhanced storage of hydrogen at the temperature of liquid nitrogen. Int. J. Hydrogen Energy 29, 319-322