

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

Etat de l'art et défis pour la production, le stockage et les usages de l'hydrogène

Guénaël LE SOLLIEC – guenael.lesolliec@cea.fr

02 juillet 2020



- I. Hydrogène, futur pilier de la transition énergétique en France?
- II. Production d'hydrogène par électrolyse
- III. Solutions de stockage d'hydrogène
- IV. Mobilité hydrogène
- V. Plateforme SEA'NERGY dédiée aux applications maritimes



- I. Hydrogène, futur pilier de la transition énergétique en France?
- II. Production d'hydrogène par électrolyse
- III. Solutions de stockage d'hydrogène
- IV. Mobilité hydrogène
- V. Plateforme SEA'NERGY dédiée aux applications maritimes



Hydrogène comme vecteur énergétique

1 kg d'hydrogène c'est ...

33,33 kWh (PCI), soit ~ 16 kWh électriques en sortie de pile à combustible

Autant d'énergie que 2.1 kg de gaz naturel ou 2.8 kg d'essence

~ 100 km pour un véhicule de classe moyenne (~5 l/100km)

~ 25 litres à 700 bar (poids du réservoir env. 20 kg/kg H2)

5 à 10 € selon les méthodes de production utilisées → 5 à 10 € / 100 km

Il est décarboné du puit à la roue s'il est produit par l'électrolyse de l'eau et l'apport d'une électricité renouvelable

Combustible	Cycles de vie (Production jusqu'à utilisation)	Bilan CO ₂ (g CO ₂ / kWh)			Bilan Net Energie		
		Production	Utilisation	Globale	Production	Utilisation	Globale
Essence / Diesel	Extraction, Raffinage	55	270	325	80%	30%	24%
Gaz Naturel	Extraction, Compression	40	200	240	82%	20%	16.4%
Gaz de Pétrole Liquéfié	Extraction, Raffinage, Gazéification, Compression	42	224	266	81%	20%	16.2%
Hydrogène (Gaz)	Reformage du gaz naturel, Compression 350 bars	330	0	330	57%	44%	25%
	Nucléaire, Electrolyse, Compression 350 bars	56	0	56	30%	44%	13.2%
	Eolien, Electrolyse, Compression 350 bars	9	0	9	65%	44%	28.6%

Sources : « La pile à combustibles-L'hydrogène et ses applications », Meziane Boudellal, Dunod 2012 et données internes CEA

H₂: 1 vecteur énergétique, 7 rôles

Intégrer des systèmes à énergies renouvelables

1 Favoriser l'intégration d'énergies renouvelables à grande échelle



Distribuer l'énergie à travers des secteurs et des régions



3 Stockage tampon pour augmenter la résilience des systèmes énergétiques



Décarboner des usages



4 Décarboner les transports



5 Décarboner l'énergie utile à l'industrie



6 Contribuer à décarboner le chauffage des bâtiments



7 Servir de matière première consommatrice de CO₂ séquestré

Source: « Développons l'hydrogène pour l'économie française – étude prospective »

AFHYPAC, Air Liquide, Alstom, CEA, EDF, ENGIE, Groupe Michelin, Hyundai France, Plastic Omnium, SNCF, Total, Toyota Europe.

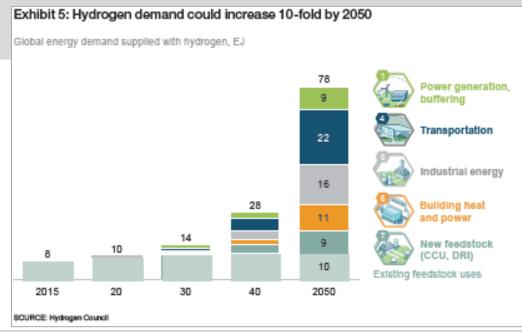


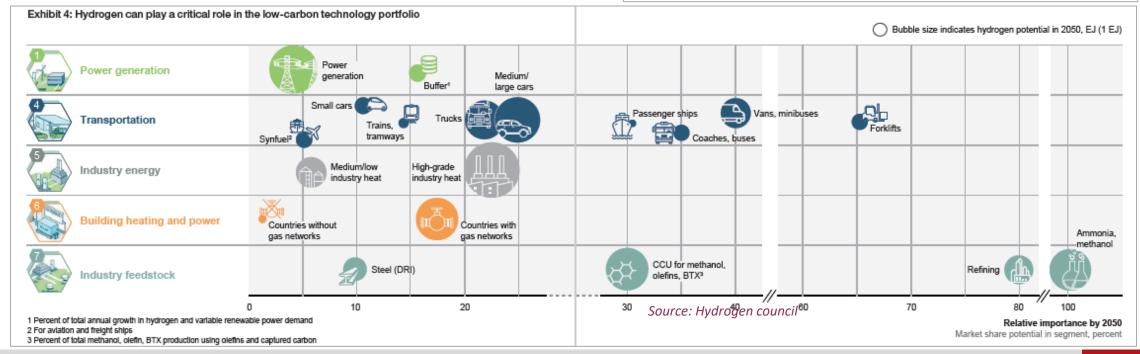
Potentiel de l'H₂ à horizon 2050

Les marchés potentiels pour l'usage de l'H₂ sont principalement dans les secteurs : des **transports**,

du **bâtiment** (via Power-to-Gas) et **industriel**

➤ ~50% du marché porté par les transports et l'énergie industrielle.





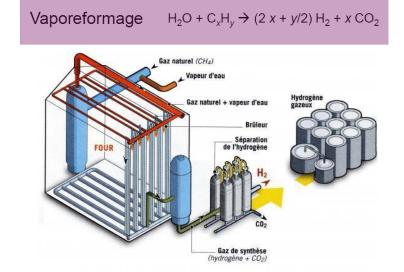


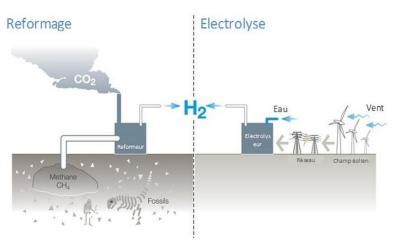


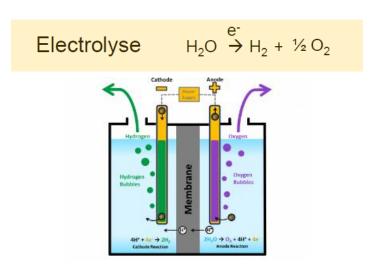
- I. Hydrogène, futur pilier de la transition énergétique en France?
- II. Production d'hydrogène par électrolyse
- III. Solutions de stockage d'hydrogène
- IV. Mobilité hydrogène
- V. Plateforme SEA'NERGY dédiée aux applications maritimes



Voies de production d'hydrogène





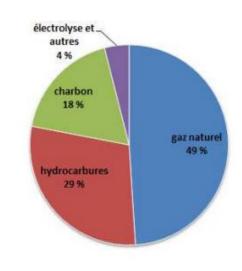


Production par réaction du **méthane** (CH4) avec de la **vapeur d'eau** (H₂O) à haute température (900°C).

Utilise une énergie fossile et rejette de fortes quantités de CO2

$$\Delta H = +41 \text{ kJ/mol}_{H2}$$

Aujourd'hui voie hégémonique de production d'hydrogène pour des usages industriels, mais pas en tant que vecteur énergétique ...



Production par **électrolyse de l'eau** sous forme liquide ou gazeuse (électrolyse haute température) sous l'effet d'un courant électrique.

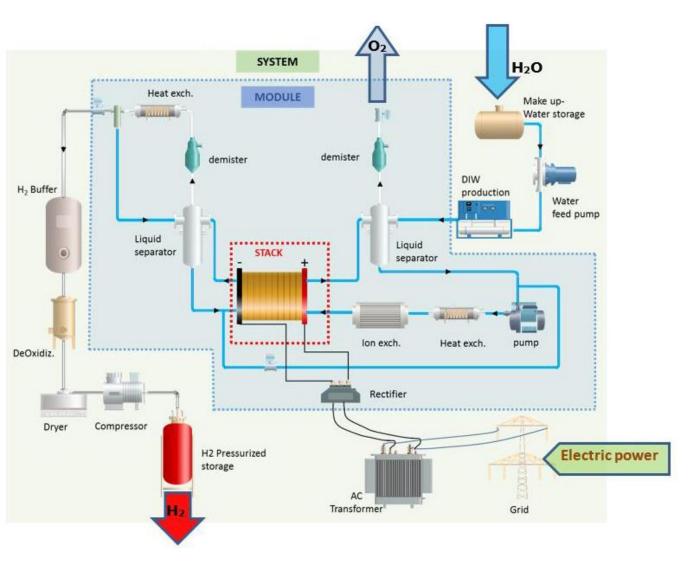
Utilise une énergie décarbonée (nucléaire ou renouvelable) et ne rejette principalement que de l'oxygène.

$$\Delta H = +285 \text{ kJ/mol}_{H2}$$

Mais Il faut 7 fois plus d'énergie pour produire de l'hydrogène par électrolyse de l'eau!



Description générale d'un electrolyseur



Cellule / stack

Une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes anode et cathode reliées à un générateur de courant continu, et séparées par un électrolyte (milieu conducteur ionique) :

- soit une solution aqueuse acide ou basique (Alcalin),
- soit une membrane polymère échangeuse de protons (PEM)
- soit une membrane céramique conductrice d'ions O²⁻ (SOEC)

nécessite un apport d'énergie électrique dépendant essentiellement de l'enthalpie et de l'entropie de réaction.

Circuit d'eau

L'alimentation minimale en eau d'un électrolyseur est de 0.8 l/Nm³ d'hydrogène produit. En pratique, la valeur réelle est proche de 1 l/Nm³.

L'eau introduite doit être la plus pure possible car les impuretés demeurent dans l'équipement et s'accumulent au fil de l'électrolyse.

Le système comporte également un circuit de refroidissement.

Electronique de puissance

Le système nécessite un étage de conversion AC/DC et un redresseur. La réactivité du stack face notamment à des énergies intermittentes dépend du comportement et contrôle de cet étage de conversion

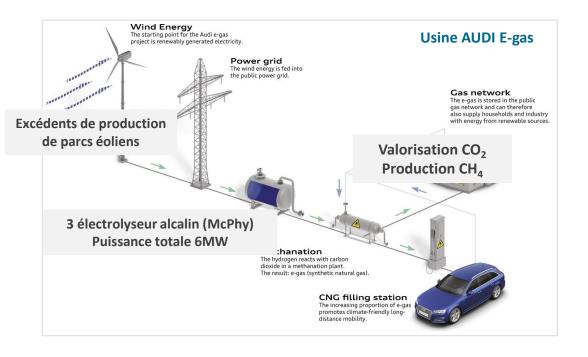


Benchmark electrolyseurs

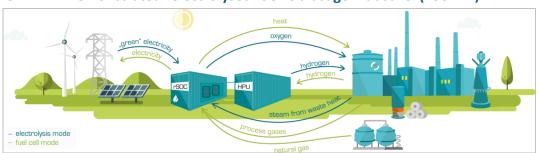
	Alcaline	PEM	SOEC	
Maturité	© (TRL 9)	© (TRL 9)	(TRL 5-6)	
Capacité de production	© (~1000 Nm³/h)	(~100 Nm³/h)	(~10 Nm³/h)	
Rendement énergétique	© (~50-60%PCI)	© (~50-60%PCI)	◎ (~70-80%PCI)	
Performances & flexibilité	8			
Données économiques			8	
Exploitation & Fiabilité				
Avantages	Viabilité économique des systèmes > MW Fiabilité éprouvé en stabilisé CAPEX	Densité de courant = compacité stack Performances dynamiques = adapté aux intermittences EnR Pureté H2 produit	Fort rendement = diminution OPEX (coût de l'électricité) Réversibilité du système (mode pile) Valorisation chaleur externe Traitement CO ₂ par co-électrolyse	
Inconvénients	Faible densité de courant / taille du système Pureté H2	CAPEX, Taille des systèmes (à ce jour)	Maturité technologique CAPEX, Durée de vie	
Axes R&D	Augmenter la densité de courant Augmenter la pureté H2	Augmenter le rendement système Augmenter les puissances système Réduire les coûts du stack Matériaux électrode Structure plaques bipolaires	 Augmenter les puissances système Densité de courant Surface cellules Nb cellules par stack Réduire les coûts du stack 	



Perspectives



GRinHY: Démonstrateur électrolyseur SOEC à usage industriel (150 kW)



Les électrolyseurs alcalins ont démontrés leur maturité technique et économique sur des installations de plusieurs MW. Ils sont particulièrement adaptés à un usage stationnaire avec une source d'électricité stable.

Ils ont une plus faible marge de progression que les 2 autres technologies. Notamment la contrainte sur la densité surfacique des cellules afin de maitriser le vieillissement des cellules.

Les électrolyseurs PEM arrivent à maturité technique et développent leurs avantages concurrentiels sur des puissances < MW :

- La pureté de l'hydrogène produit,
- Une plus grande flexibilité d'usage et des performances dynamiques propice à l'intermittence des EnR (solaire, éolien),
- Une plus grande marge de progression / alcalin (performances, taille, couts).

Les électrolyseurs SOEC sont encore en phase de développement et validation sur des démonstrateurs. Une fois validé le passage à grande échelle, ils promettent de meilleurs rendement par l'apport d'une chaleur externe (fatale) et donc une plus grande rentabilité si leur CAPEX diminue dans la décennie à venir.

Leur réversibilité permettra a fortiori de diversifier l'usage en tant que cogénérateur et donc la valorisation de chaleur (éventuellement fatale).

Et la production offshore ... avec 3 défis à venir :

Facteur d'échelle vers des systèmes de l'ordre de 100 MW Fonctionnement farshore / offgrid Marinisation de la chaine de production





- I. Hydrogène, futur pilier de la transition énergétique en France?
- II. Production d'hydrogène par électrolyse
- III. Solutions de stockage d'hydrogène
- IV. Mobilité hydrogène
- V. Plateforme SEA'NERGY dédiée aux applications maritimes

Problématique du stockage de l'H2

L'hydrogène présente l'énergie massique la plus élevée

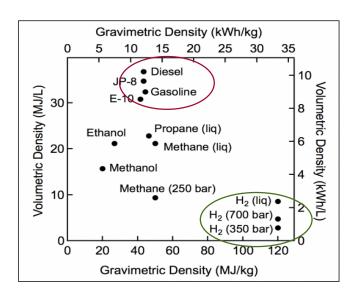
H₂ 123,0 MJ/kg ou 4,1 kWh/kg

Gazole 45,4 MJ/kg ou 12,1 kWh/kg

Pour la même énergie il faut embarquer 3kg de gazole pour 1kg d' H₂

MAIS c'est aussi le gaz le plus léger

aux CNPT pour la même énergie il faut embarquer environ 3000 L d'H₂ pour 1 L de gazole (36,4 MJ/kg ou 10,0 kWh/L)



Le stockage de l'hydrogène nécessite donc une étape de densification.

soit par une transformation thermodynamique de son état :

Etat gazeux: Augmentation de la pression, H₂@700bar: 42 kg H2/Nm3 soit 1.3 kWh/L (@Tatmo)

Etat liquide: Abaissement de la température jusqu'à liquéfaction H_{2 liq}@20K: 71 kg/Nm3 soit 2.4 kWh/L

soit par une composition chimique:

Solide: Adsorption ou absorption dans des poudres métalliques (formation d'hydrures) sous pression de quelques bars à quelques dizaines de bars variable selon les hydrures,

Liquide: LOHC (Liquid Organic Hydrogen Carrier) par hydrogénation de molécules organiques



Stockage gazeux par compression

La pressurisation permet d'augmenter l'énergie volumique, cependant elle engendre des coûts énergétiques et nécessite l'usage de réservoirs résistants et sécurisés.

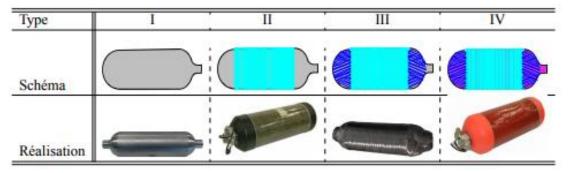
Les coûts induits sont directement liés au niveau de pression qui doit, en conséquence, être adapté aux usages de l'hydrogène produit, et du niveau de densification de l'énergie désiré.

(à pression atmosphérique l'énergie volumique de l'hydrogène est de l'ordre de 10 kJ/l, à 200 bar elle atteint 1.2MJ/l, et 3.5 MJ/l à 700 bar).

La densité en hydrogène d'un système de stockage constitue le rapport de la masse d'hydrogène stockée à la masse totale du système.

La valeur de ce ratio est aujourd'hui de l'ordre de 4% à 6%.

Туре	Descriptif	Performance de stockage = (pression x volume) / masse
1	Réservoir cylindrique en métal	Aluminium : 175 bars.L.kg ⁻¹ Acier : 200 bars.L.kg ⁻¹
II	Réservoir contenant une enveloppe de métal pour la tenue mécanique, frettée par des fibres continues imprégnées de résine	250 à 300 bars.L.kg ⁻¹
111	Réservoir contenant une enveloppe de métal pour contenir l'hydrogène et d'une enveloppe de fibres continues imprégnées de résine pour la tenue mécanique.	300 à 450 bars.L.kg ⁻¹
IV	Réservoir constitué d'une enveloppe non métallique pour contenir l'hydrogène (liner polymère) et d'une enveloppe de fibres continues imprégnées de résine pour la tenue mécanique.	661 bars.L.kg ⁻¹



Les réservoirs de type I et II correspondent aux réservoirs utilisés dans la distribution de gaz de process, ou dans le stockage stationnaire. Les réservoirs de type III et IV adressent les applications transport.



Stockage par Liquéfaction

En phase liquide à pression atmosphérique et à -252.87 °C, l'hydrogène est plus de 800 fois plus dense. L'énergie volumique s'élève de la sorte de 10 kJ/L à 8.5 MJ/L (2.3 kWh/L).

IL existe deux procédés :

dans le cycle de Claude, l'H₂ liquide est obtenu après refroidissement initial à l'azote liquide grâce à un échangeur suivi par un cycle de compressions détentes adiabatiques de l'hydrogène gazeux,

dans le cycle de Brayton par un refroidissement fondé sur un cycle de compression détente de l'hélium (dont la température de liquéfaction est inférieure).

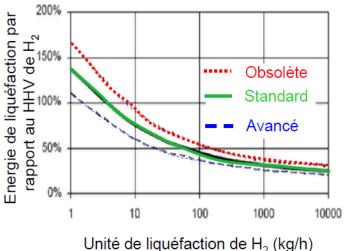
Cependant, liquéfier de l'hydrogène est un **processus énergétiquement coûteux** (cf. figure, rendements énergétiques de 10% à 40% pour des productions de 1t/j à >10 t/j)

La technique est relativement mature ⇒ effet de volume à attendre sur le CAPEX mais peu de marges sur OPEX.

Les usages actuels sont le transport de l'hydrogène par route (ou potentiellement par mer) aujourd'hui principalement pour des usages industriels (H2 gris)

Il est également utilisé pour la propulsion aéronautique et spatiale







Stockage chimique LOHC

La technologie est fondée sur un cycle réversible d'hydrogénation de liquide organique. L'hydrogène est fixé dans un liquide, difficilement inflammable, transportable à pression atmosphérique.

Une application industrielle exploite les propriétés d'hydrogénation/déshydrogénation du **dibenzotoluène** (C21H2O).

Une unité de traitement permet l'hydrogénation, sous pression et en température, de la molécule (exothermique, chaleur valorisable)

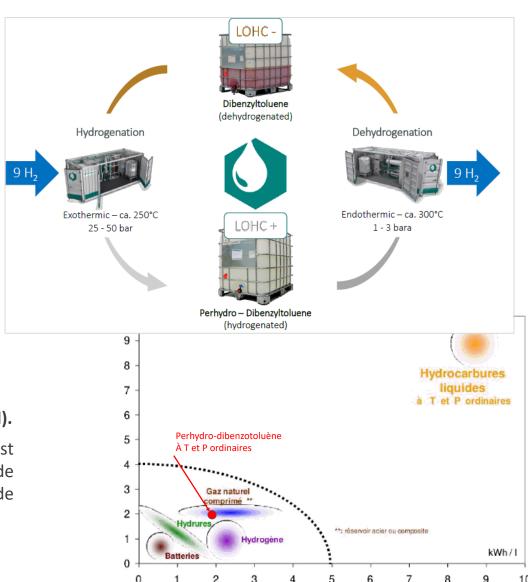
une seconde unité l'extraction de l'hydrogène du liquide vecteur, à des conditions de pression et température données (endothermique).

Le coût énergétique du cycle est ~3 kWh/kg H₂ (10% du PCI H₂)

La capacité de stockage est de l'ordre de 57kg H₂/m³ soit 6.2% en masse.

L'énergie volumique vaut ainsi 1.9 kWh/L soit de l'ordre de 40% de celle du GNL (4.8kWh/l).

Stocké dans le liquide, pour des durées qui peuvent être élevées sans pertes, l'hydrogène est acheminé selon les modes classiques de transport des hydrocarbures, stocké sur site de distribution dans des réservoirs « classiques » et restitué, à la demande, au point de consommation évitant les stocks d'hydrogène trop volumineux.





Quel(s) solution(s) choisir?

Le choix de la solution de stockage se fait à partir de 3 critères :

Le besoin d'autonomie / réserve qui détermine la capacité de stockage nécessaire Les contraintes d'intégration de la solution (masse et volume admissibles) La flexibilité d'usage : logistique de ravitaillement, flexibilité cyclage, ...

	H ₂ @350 bar	H ₂ @700 bar	H ₂ liquide	Hydrures	LOHC
Capacité de stockage					
Contrainte masse	<u> </u>		©	8	(2)
Contrainte volume	8	8	©	©	©
Flexibilité d'usage	SWAP ou station de distribution	SWAP ou station de distribution	SWAP ou station de distribution	SWAP Désorption à bord	SWAP Désorption à bord
Cout de stockage (CAPEX + OPEX)		©	8	©	©
			,	l	

L'H2 compressé est la solution la plus mature, la moins chère et la plus flexible d'utilisation.

Aujourd'hui, la référence est le 700 bars pour les applications automobiles embarqués.

Pour de plus fortes capacités et avec une contrainte moins forte en volume (PL), il existe de grandes bouteilles en 250-350 bars.

L'H2 liquide est la forme de stockage la plus intéressante en terme de capacité (x2 vis-à-vis de la compression)

Elle pâtit d'un process de liquefaction aujourd'hui trop couteux énergétiquement dans une optique d'utilisation d'énergie renouvelable et de réduction du cout d'H2 vert.

Les solutions de stockage combiné (hydrures ou LOHC) offriront à terme de leur maturité de meilleurs capacité de stockage. Le stockage solide commence notamment à aligner sa capacité massique sur la compression.

Leur inconvénient majeur est la nécessité d'intégrer et piloter le process de désorption. Ces solutions sont adaptés à un usage stationnaire.





- I. Hydrogène, futur pilier de la transition énergétique en France?
- II. Production d'hydrogène par électrolyse
- III. Solutions de stockage d'hydrogène
- IV. Mobilité hydrogène
- V. Plateforme SEA'NERGY dédiée aux applications maritimes



Etat des lieux de la technologie PEMFC

Secteur des véhicules légers

- Les objectifs de densités massiques et volumiques sont aujourd'hui atteints
- Il reste des avancées nécessaires en terme de durabilité et de coûts.

Durabilité: les limites actuelles sont principalement dues à l'utilisation de plaques métalliques, favorables pour la compacité mais sensibles à la corrosion de surface (au contact de l'assemblage membrane électrode en milieu acide).

Les industriels travaillent sur les revêtements ou une alternative en composite carbone polymère (plus durable mais moins compact)

Coûts: les projections à moyens terme montrent un prix compétitif des systèmes PEM par l'effet volume du marché automobile.

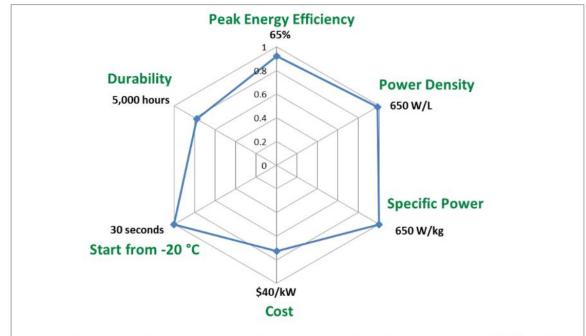


Figure 3.4.5. Fuel cell power system 2020 targets versus 2015 status (blue) for light-duty vehicle applications. (The status is indicated as a fraction of the targets.) Cost status is for a modeled system when manufactured at a volume of 500,000 units/year.

Sources: Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, DOE 2016



Etat des lieux de la technologie PEMFC

Secteur des véhicules lourds

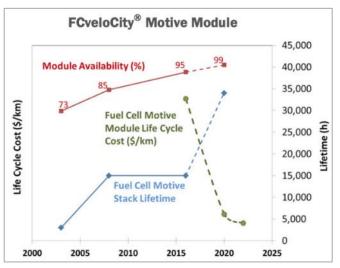
- Forte disponibilité du FCEV vs BEV grâce au remplissage H2 rapide
- Applications bus : déjà un modèle économique et une durabilité élevée grâce à des piles aux plaques bipolaires en graphite
 - moins compacte que les piles pour véhicules légers à plaques métalliques
 - Bus: garantie 12 000 h / 5 ans sur le système pile complet.
 - Pile Ballard ayant effectué plus de 25 000 h de service sans remplacement ni réfection du cœur de pile (1)
- Futurs camions (Toyota, Hyundai...) basés sur la récente brique technologique 100kW automobile = brique élémentaire
 - Toyota planifie la baisse des coûts de production des piles pour véhicules lourds grâce à la production de masse pour les véhicules légers (2) → quid de la durabilité avec des piles à plaques métalliques?

Potentiels et verrous à lever à moyen terme

- Maillage stations H2 encore faible : Flotte captive à privilégier
- u masse & volume système pour
 ¬ charge & volume utiles
- Coût, notamment CAPEX (stations H2, système pile)
- Fiabilité et disponibilité opérationnelle: la plupart des pannes sont dues aux composants auxiliaires (BOP) et non au stack
- Développement de tests de vieillissement accélérés pour identifier et traiter plus rapidement les modes de défaillance qu'en conditions réelles
- Développement du système pile en fonction de l'application (profil de roulage, stratégie d'hybridation...)
- (1): https://www.gasworld.com/ballard-powered-bus-achieves-durability-record-/2013390.article
- $(2): \underline{https://www.reuters.com/article/us-toyota-hydrogen/toyota-plans-to-expand-production-shrink-cost-of-hydrogen-fuel-cell-vehicles-idUSKBN1KG0Y0$

FCEV : Fuel Cell Electric Vehicle BEV : Battery Electric Vehicle

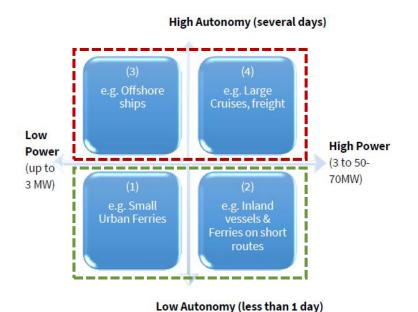


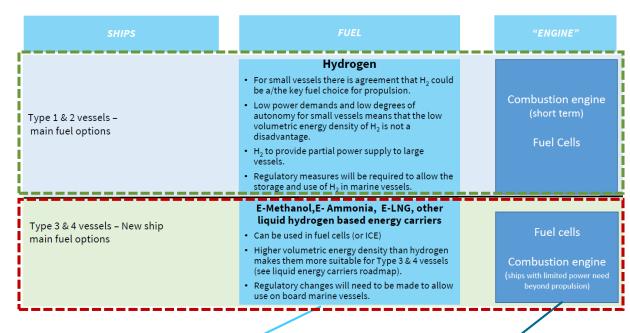


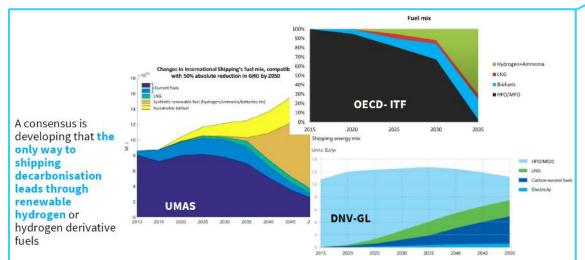
Sources : Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan , DOE 2016

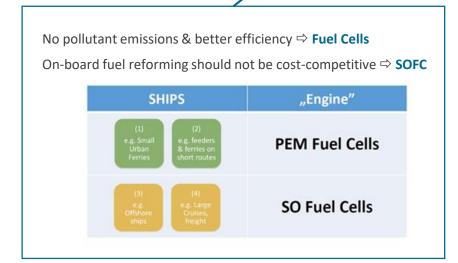


PERSPECTIVES DÉCARBONISATION DU TRANSPORT MARITIME



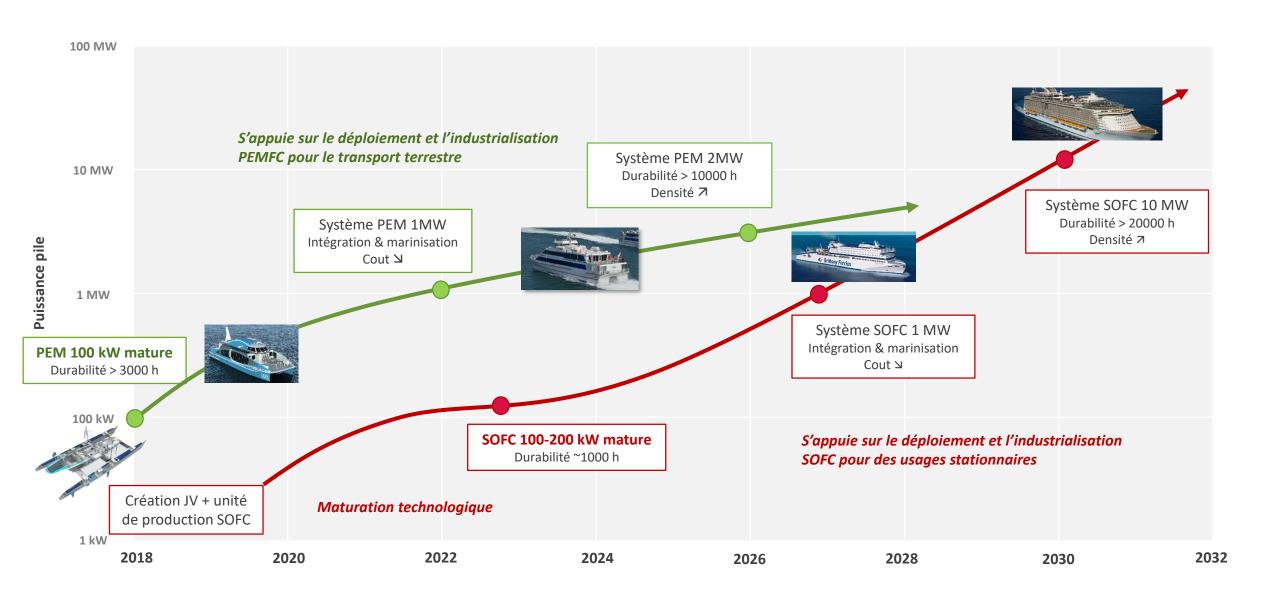








ROADMAP PEMFC & SOFC POUR APPLICATIONS MARITIMES





Conclusion mobilité Hydrogène

Deux technologies zéro-émission concurrentes et complémentaires

- BEV (Battery Electric Vehicle) vs FCEV (Fuel Cell Electric Vehicule)
- Une solution hydrogène permet d'ameliorer la charge utile, la disponibilité du véhicule (temps de recharge) et l'autonomie
- En fonction des cas d'usage, la solution hydrogène est plus compétitive (TCO plus faible)

Le déploiement de masse des voitures et bus FC va profiter aux secteurs poids lourds / maritimes

- Développement d'architectures modulaires permettant le facteur d'échelle en puissance tout en utilisant des briques élémentaires du marché de masse naissant : gains sur les performances, la durabilité et le coût TCO.
- Bilan CO₂ ⇔ développement de filières de production H₂ vert
- Infrastructures de recharge en déploiement (maillage du territoire, baisse des coûts d'infrastructure)

Deux technologies pour la pile PEM (plaques bipolaires graphite vs metallique)

- Plaques bipolaires graphite (bus Ballard) : meilleure durabilité. CAPEX plus faible rapporté à la durée de vie de la pile
- Plaques bipolaires métalliques (automobile, Toyota) : meilleure densité de puissance massique et volumique = meilleure charge utilise x autonomie

Un fort potentiel à terme pour la pile SOFC sur les applications très fortes puissances (ex. paquebots)

• Cf. lancement du projet ADEME PACBOAT avec notamment les Chantiers de l'Atlantique et le CEA





- I. Hydrogène, futur pilier de la transition énergétique en France?
- II. Production d'hydrogène par électrolyse
- III. Solutions de stockage d'hydrogène
- IV. Mobilité hydrogène
- V. Plateforme SEA'NERGY dédiée aux applications maritimes



DOMAINES D'APLICATIONS : SYSTEMES ENERGETIQUES MARINS

Chaine de conversion et stockage EMR

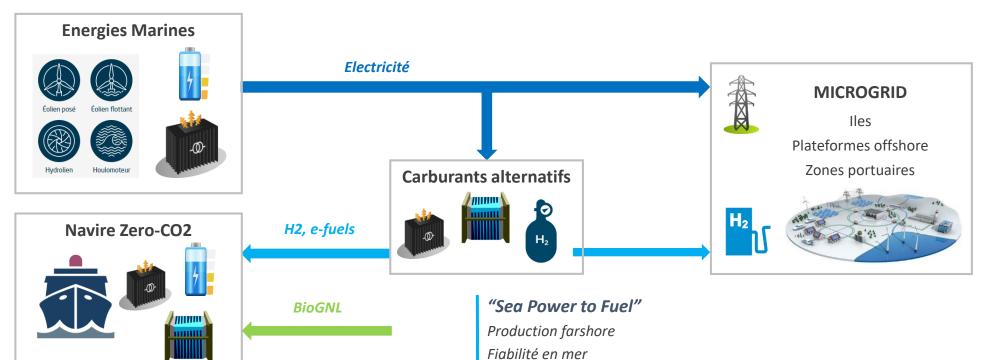
Qualité de la puissance injectée Contrôle, fiabilité et durée de vie



Environnement marin



Pollution atmosphérique



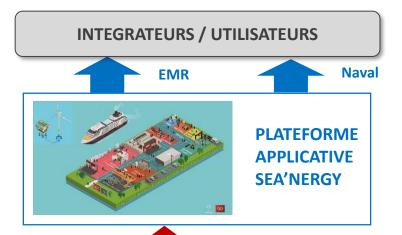
Propulsion et réseau de bord

Batteries et piles à combustible hautes puissances Réseau de bord DC et PMS (Power management system) Rendement, durabilité, EMS (Energy Management System)

POSITIONNEMENT DE LA PLATEFORME SEA'NERGY

Objectifs

- Déploiement applicatif des technologies CEA ou tierce
- ✓ Suivre la road map techno application maritime: H₂, Bio GNL, SOFC, ...
- Accompagner la région sur leur roadmap application maritime
- ✓ Accompagner les démonstrateurs



Plateforme applicative filières maritimes EMR / Naval

- Intégration de systèmes modulaires hautes puissance pour les applications maritimes
- Caractérisation des systèmes
- Fiabilisation des systèmes H2 et batteries en environnement sévère (brouillard salin, polluants)
- ✓ Power/Energy Management System



KEY ENABLING TECHNOLOGIES INTEGRATION
XIL CONNECTIVITY FRAMEWORK

PLATEFORMES TECHNOLOGIQUES DU LITEN











Des plateformes multi-technologies

- ✓ Conception de systèmes piles / batteries
- ✓ Caractérisation des stacks
- ✓ Optimisation et contrôle BMS / FCMS
- Modélisation multi-physique / multi-échelle
- ✓ Energy Management System

SEA'NERGY: UNE PLATEFORME SYSTÉMIQUE ET INTÉGRATIVE

Plateforme numérique

- Modélisation et simulation système 0D
- ✓ Contrôle / commande composants
- ✓ Power & Energy Management system
- ✓ Analyse de données

Plateforme Power-HIL

- Simulation temps réel
- ✓ Prototypage contrôle
- ✓ Modules de puissance AC et DC
- ✓ Emulation réseau
- ✓ Intégration et validation système en boucle fermée

Moyens d'essais

- ✓ Batteries (2x400 kW), piles à combustible (500 kW), machines électriques (120 kW)
- Caractérisation, qualification et tests d'endurance de systèmes électriques & H₂.
- ✓ Caractérisation en environnement sévère : chambre climatique (55 m³) et brouillard salin (9m³)
- Emulation circuit de refroidissement et gestion thermique





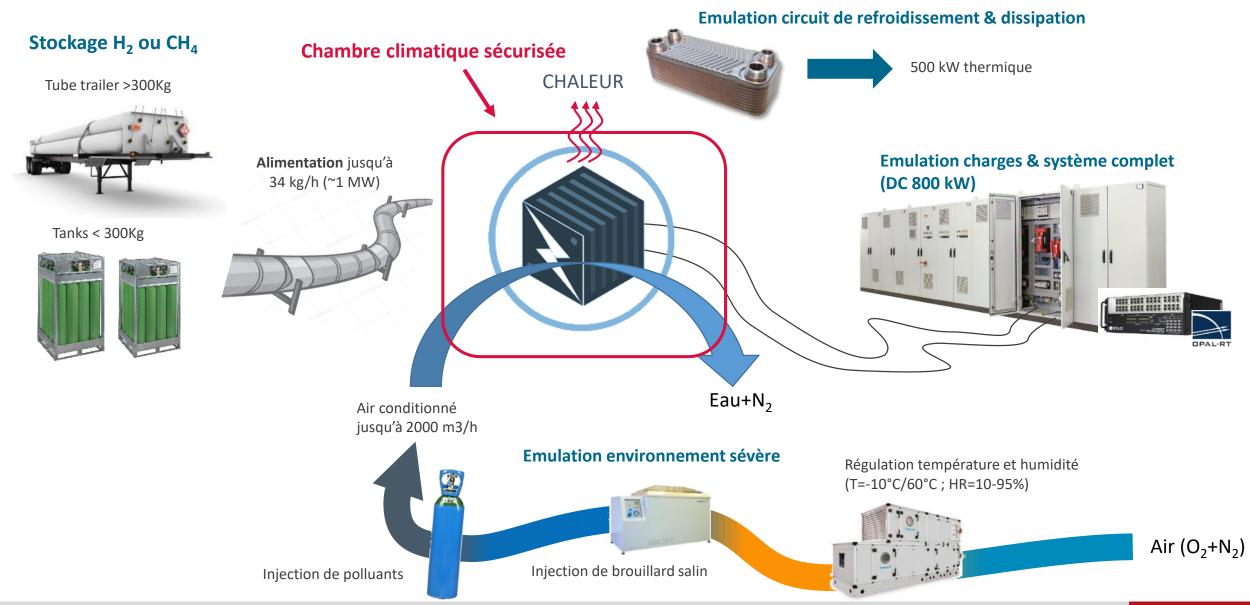






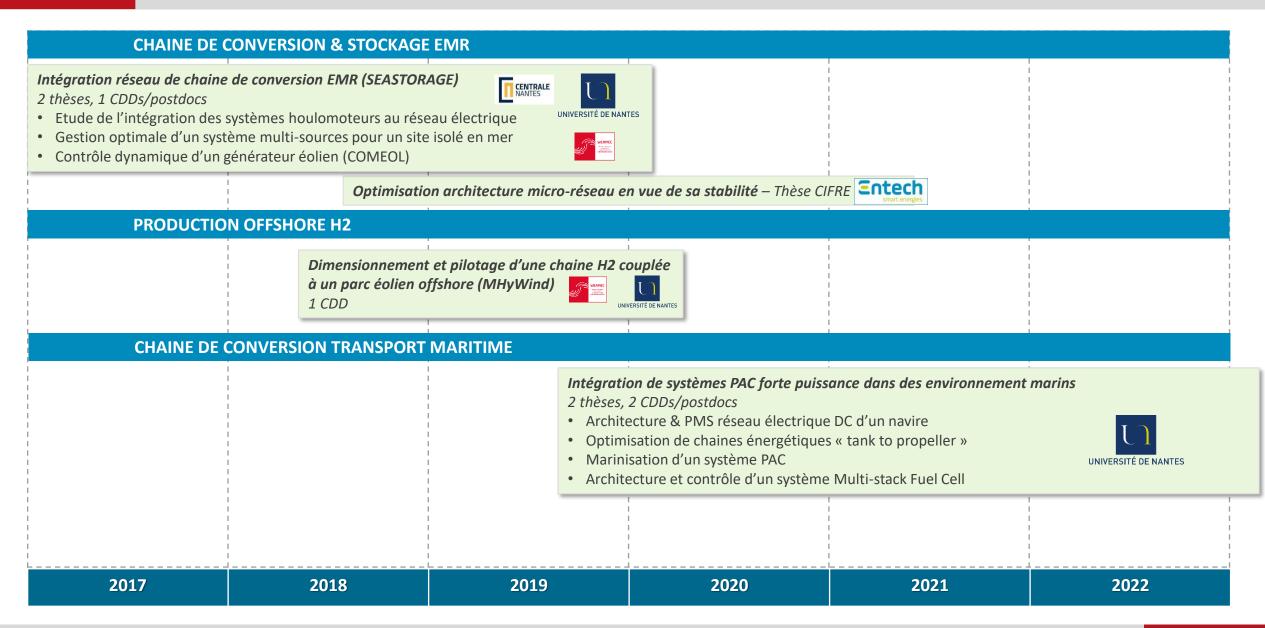
Démarche « model-based design »

ENVIRONNEMENT D'ESSAIS APPLICATIFS DE PILES À COMBUSTIBLE PEM & SO





PROGRAMME SCIENTIFIQUE & TECHNIQUE



Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives 17 rue des Martyrs | 38054 Grenoble Cedex www.cea-tech.fr