



HAL
open science

Étude du potentiel de décarbonisation de l'industrie papetière : valorisation de l'hydrogène vert et de ses co-produits

Mathilde Cartwright

► **To cite this version:**

Mathilde Cartwright. Étude du potentiel de décarbonisation de l'industrie papetière : valorisation de l'hydrogène vert et de ses co-produits. Sciences de l'ingénieur [physics]. 2020. dumas-03228054

HAL Id: dumas-03228054

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-03228054v1>

Submitted on 17 May 2021

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.

Copyright

Mathilde Cartwright
Edition le 01.10.2020
Rapport de TFE - ENTPE

Etude du potentiel de décarbonisation de l'industrie papetière : valorisation de l'hydrogène vert et de ses co-produits

Membres du jury

Jean-Michel Sylvestre - maitre de TFE
Gaël Maranzana - expert de la soutenance
Rafael Angulo-Jaramillo - président de jury



L'école de l'aménagement durable des territoires

" Oui, mes amis,
je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible,
que l'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent,
utilisés isolément ou simultanément,
fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisable
et d'une intensité que la houille ne saurait avoir " .

Jules Verne - L'île Mystérieuse (1874)

NOTICE ANALYTIQUE

Mémoire de Master

Session d'examen : 2020

| | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------|
| Auteur | CARTWRIGHT | Mathilde | |
| Titre | Etude du potentiel de décarbonisation de l'industrie papetière : valorisation de l'hydrogène vert et de ses co-produits | | |
| Direction d'évaluation | Jury : - Rafael ANGULO JARAMILLO – président de jury - Jean-Michel SYLVESTRE – tuteur de stage - Gaël MARANZANA – expert de la soutenance | | |
| Stage | Organisme d'accueil Vent d'Est | Maitre de stage Jean-Michel SYLVESTRE | |
| Collation | Nombre de pages 61 | Nombre d'annexes 7 | Nombre de figures 53 |
| Mots clés | Hydrogène, pâte à papier, chlorate de sodium, flotte captive | | |
| Résumé français La décarbonisation de l'industrie papetière passe notamment par la conversion de la flotte de camions thermiques en camions électriques, alimentés par du dihydrogène. Le dimensionnement de l'électrolyseur en fonction des besoins en dioxygène pour le blanchiment de la pâte à papier contribue à créer un écosystème hydrogène viable et optimisé pour les industriels, autour duquel s'inscrit l'objectif du « zéro émissions carbone » en 2050 et l'allègement des crédits carbone. La profitabilité nouvelle et les bénéfices environnementaux associés constituent un levier puissant au service de la transition énergétique, avec notamment le développement des énergies renouvelables en charge d'alimenter l'électrolyseur et de la mobilité décarbonée. | | | |
| English abstract The decarbonisation of the paper industry involves, in particular, converting the fleet of combustion engine trucks into electric – dihydrogen powered vehicles. Sizing the electrolyser according to the oxygen requirements for pulp bleaching contributes to creating a viable and optimised hydrogen ecosystem for the industry, around which the "zero carbon emissions" in 2050. The planned reduced carbon credits allocation may prove an adequate financial incentive for that purpose. All the more than large on-site renewable power generation fosters a very efficient electrolysis, paving the way for a new income stream along the associated environmental benefits. This proves an astute and powerful linchpin of the energy transition, killing two birds with the same stone: clean industry and and decarbonised mobility. | | | |

Table des matières

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Table des figures..... | 6 |
| I - L'H ₂ , vecteur d'énergie. Etat de l'art des schémas de production et de consommation..... | 10 |
| A) Place de l'hydrogène dans l'Univers | 10 |
| B) Une molécule dense en énergie | 11 |
| C) La production de dihydrogène dans le monde – dedicated hydrogen | 13 |
| a) Vaporeformage – hydrogène gris..... | 14 |
| b) Electrolyse de l'eau – hydrogène vert..... | 15 |
| c) Biomasse énergie – hydrogène vert..... | 18 |
| D) Consommation de dihydrogène dans le monde..... | 21 |
| a) Pétrochimie | 21 |
| b) Chimie des engrais | 22 |
| c) Chimie des agrocarburants..... | 23 |
| d) L'hydrogène mobilité | 23 |
| E) Récapitulatif des différents schémas possibles de production et de consommation du dihydrogène..... | 27 |
| II - La décarbonisation de la mobilité par l'hydrogène vert : le cas des papetiers..... | 28 |
| A) Identification des besoins de la filière en hydrogène et co-produits (dioxygène et chaleur) | 28 |
| B) Procédés de fabrication de la pâte à papier..... | 30 |
| C) Estimation de la quantité d'hydrogène fatal produit par une papeterie | 31 |
| D) Récupération et stockage de l'hydrogène fatal | 32 |
| a) Comportement du dihydrogène en fonction de la pression | 33 |
| b) Consommation énergétique du stockage sous forme gazeuse | 33 |
| c) Technologie de stockage..... | 34 |
| E) Estimation de la flotte de véhicules de transport de matières premières..... | 35 |
| F) Estimation du potentiel de conversion de la flotte..... | 36 |
| G) Bénéfices environnementaux..... | 37 |
| III – Valorisation des co-produits : écosystème hydrogène en boucle fermée..... | 40 |
| A) Oxygène : co-produits de l'électrolyse | 40 |
| B) Procédés de blanchiment : Estimation des besoins en dioxygène..... | 40 |
| C) Procédés de blanchiment : estimation des besoins en ozone | 41 |
| a) Besoins en ozone..... | 41 |
| b) Fabrication de l'ozone et besoins en dioxygène | 42 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| D) Dimensionnement de la production de dihydrogène pour alimenter les processus de blanchiment au dioxygène et à l’ozone | 44 |
| E) Alimentation électrique nécessaire à l’alimentation de l’électrolyseur..... | 44 |
| a) Alimentation éolienne..... | 46 |
| b) Alimentation solaire | 47 |
| F) Potentiel d’alimentation de la flotte de véhicule..... | 48 |
| G) Solutions de valorisation du dihydrogène excédentaire..... | 48 |
| a) Injection dans le réseau de gaz naturel – verdissement du réseau..... | 48 |
| b) Hydrogénation du CO ₂ | 49 |
| CONCLUSION | 52 |

Table des figures

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 1 : répartition par source des émissions de GES (hors UTCATF) en France en 2016 - DATALAB 2019 | 8 |
| Figure 2 : Carte non exhaustive des émanations déjà connues d'hydrogène natif et de méthane abiotique dérivé de l'hydrogène qui réagit en particulier au niveau des fumeurs avec le CO2 (©Isabelle Moretti, modifiée d'après Prinzhofer et Deville, 2015)..... | 10 |
| Figure 3: Densité d'énergie massique - différents vecteurs d'énergie..... | 11 |
| Figure 4: Densité d'énergie volumique - différents vecteurs d'énergie | 12 |
| Figure 5: Construction de la filière hydrogène et perspectives - source : energylab (2019)..... | 13 |
| Figure 6 : Production et consommation de dihydrogène dans le monde en 2015 - Institution of Mechanical Engineers | 14 |
| Figure 7 : composition du gaz obtenu par vaporeformage avant la conversion du CO selon la nature de la charge - source : fiche AFHYPAC 3.1.1..... | 15 |
| Figure 8 : Comparaison des différents types d'électrolyse - source : eifer | 17 |
| Figure 9 : procédé Hynoca® - thermolyse et gazéification de la biomasse - source : Mob'hy..... | 18 |
| Figure 10 : Comparaison des composants majeurs du biogaz celui l'origine de celui-ci. . CET=centre d'enfouissement technique / STEP=Stations d'épuration | 20 |
| Figure 11 : Résumé des voies de production du dihydrogène - modifié d'après CEA (2011) | 21 |
| Figure 12 : Différence entre les coupes pétrolières..... | 22 |
| Figure 13 : Comparaison de l'avantage concurrentiel du dihydrogène face au full batterie – source : étude interne | 24 |
| Figure 14 : schéma simplifié d'une pile à combustible - source : h2sys..... | 24 |
| Figure 15 : Répartition des stations hydrogène en Europe - source : h2sation.org (2020)..... | 25 |
| Figure 16 : Structuration du marché du gaz industriel dans le monde - source : energylab2018 | 26 |
| Figure 17 : La filière hydrogène, de la production à la consommation - adapté de energylab (2019) | 27 |
| Figure 18 : Carte des industries papetières en France - source : géorisques..... | 28 |
| Figure 19 : Écosystème hydrogène industrie papetière - adapté de COPACEL | 29 |
| Figure 20 : Estimation la quantité de pâte à papier produite - Fibre Excellence Saint- Gaudens... | 31 |
| Figure 21 : Estimation des besoins en chlorate de sodium pour le blanchissement de la pâte à papier - Fibre Excellence Saint Gaudens | 31 |
| Figure 22 : Masse d'hydrogène par tonne de NaClO3 produit | 32 |
| Figure 23 : Comportement du dihydrogène en fonction de la pression..... | 33 |
| Figure 24 : Estimation de la consommation énergétique pour comprimer le dihydrogène, considéré comme gaz parfait, à 700 bars..... | 34 |
| Figure 25 : Analyse comparée de l'indice de performance des différents types de réservoirs - (CEA, 2012)..... | 35 |
| Figure 26 : Estimation de la flotte de véhicules - Fibre Excellence Saint Gaudens..... | 36 |
| Figure 27 : Estimation de la quantité de dihydrogène pour qu'un camion 44 tonnes parcourt 100km..... | 36 |
| Figure 28 : Estimation de la quantité de dihydrogène à produire pour alimenter les véhicules en boucle locale..... | 37 |
| Figure 29 : Comparaison des émissions par type de véhicules - source : Giec 2013 et normes euro https://www.senat.fr/rap/r01-113/r01-1132.html | 38 |
| Figure 30 : Les bénéfices environnementaux de conversion d'une flotte de 44 véhicules | 39 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 31 : Estimation de la quantité de co-produits par jour | 40 |
| Figure 32 : Estimation de la quantité de dioxygène nécessaire pour le blanchiment de la pâte - Fibre Excellence Saint Gaudens | 41 |
| Figure 33 : Estimation de la quantité d'ozone nécessaire pour le blanchiment de la pâte à papier | 42 |
| Figure 34 : Configuration d'une cellule de décharge électrique - source : doc_num_php..... | 42 |
| Figure 35 : Système de génération d'ozone - source : Water factory class nov 2017..... | 43 |
| Figure 36 : Estimation de la quantité de chaleur co-produite par le générateur d'ozone..... | 43 |
| Figure 37 : Estimation de la production de dihydrogène pour le processus de blanchiment de la pâte | 44 |
| Figure 38 : Exemple de perte énergétique sous forme de chaleur lors de l'électrolyse de l'eau... | 45 |
| Figure 39 : Production d'électricité par filière en France : source: RTE eco2mix..... | 45 |
| Figure 40 : Données de production d'électricité par les éoliennes en Occitanie en 2019 - (RTE, 2020)..... | 46 |
| Figure 41 : Estimation de la puissance éolienne à installer pour fournir le dioxygène, co-produit de l'électrolyse de l'eau | 46 |
| Figure 42 : Données de production d'électricité par les parcs solaires en Occitanie en 2019 - (RTE, 2020)..... | 47 |
| Figure 43 : Estimation de la puissance solaire à installer pour fournir le dioxygène, co-produit de l'électrolyse de l'eau..... | 47 |
| Figure 44 : Estimation de la quantité de dihydrogène à produire pour alimenter les véhicules en boucle locale..... | 48 |
| Figure 45 : Réseau de pipelines - Air Liquide 2020 | 49 |
| Figure 46 : Principales voies d'utilisation du méthanol à l'échelle mondiale - (Arab, 2018)..... | 50 |
| Figure 47 : Schéma représentatif des différentes capacités de stockage d'énergie | 53 |
| Figure 48 : Excédents et déficits de la production d'électricité en France en 2018..... | 53 |
| Figure 49 : Etapes de l'oxydation partielle pour les technologies Texaco et Shell - source : AFHYPAC | 53 |
| Figure 50 : Energie minimale nécessaire pour la production d'hydrogène - source : CEA..... | 53 |
| Figure 51 : Valorisation de la biomasse et production d'hydrogène - source : HAJJAJN..... | 53 |
| Figure 52 : Calcul de la densité énergétique volumique et massique de différents vecteurs d'énergie | 53 |
| Figure 53 : Compatibilité des matériaux avec le dihydrogène..... | 53 |

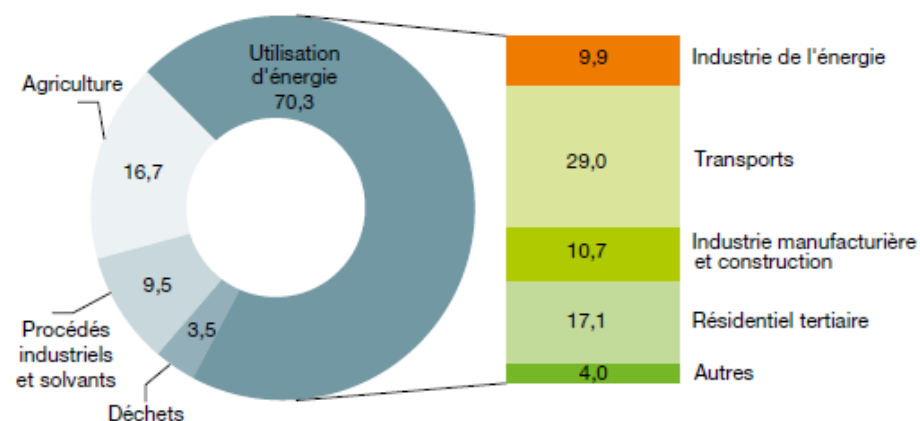
INTRODUCTION

L'explosion démographique mondiale et la volonté d'acquisition d'un niveau de vie élevé ont provoqué une croissance brutale et constante des besoins énergétiques. Cette énergie, jadis allouée aux besoins primaires de l'Homme, est aujourd'hui le monopole des pays industrialisés au détriment de l'égalité de développement, de l'indépendance énergétique, de la protection des ressources naturelles, entre autres. Les accords de Paris prévoient d'atteindre la neutralité carbone d'ici 2050, ratifiés par 183 pays en mars 2020 (« Accord de Paris – État des ratifications | CCNUCC », mars 2020) qui représentent 79% des émissions mondiales de gaz à effet de serre. La neutralité carbone ne signifie pas un retour à l'âge de pierre avec la suppression du patrimoine technologique, culturel et humain de l'anthropocène, mais bien un équilibre entre émissions et absorptions de gaz à effet de serre. Or actuellement aucune prouesse technologique concrète ne permet d'absorber efficacement et durablement ces équivalents CO₂, il faut donc alléger l'autre côté de la balance, celui des émissions.

Selon l'Agence de l'Efficacité Énergétique (AEE), les grands secteurs émetteurs en France sont : les transports, le résidentiel, l'industrie et l'agriculture (AEE, 2018). Il est à noter que 70.3 % des émissions de GES sont provoquées par l'utilisation de l'énergie, et plus particulièrement l'utilisation de l'énergie pour les transports au travers des combustibles fossiles (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Selon NegaWatt, association auteure de scénario de transition énergétique en France et en Europe – prévu pour fin 2021 – , une adaptation des réseaux de transports et une évolution des véhicules vers l'électrique ou le gaz pourraient divisé par vingt les émissions de gaz à effet de serre du secteur automobile (« synthese_scenario-negawatt_2017-2050 », 2017).

RÉPARTITION PAR SOURCE DES ÉMISSIONS DE GES (HORS UTCATF) EN FRANCE EN 2016

En %



Source : AEE, 2018

Figure 1 : répartition par source des émissions de GES (hors UTCATF) en France en 2016 - DATALAB 2019

Une des solutions vertes envisagée est l'hydrogène, comme alternative aux énergies fossiles. Ce nouveau vecteur d'énergie, attendu comme une la solution miracle, car décarbonée à l'utilisation, promet de diminuer de moitié la quantité émise de CO₂/km/véhicules en supposant que l'H₂ soit issu de sources d'énergies renouvelables (CEA, 2019) tout en réduisant largement les autres sources de pollution telles que les particules fines ou les Nox, . Cet H₂ « vert » provient notamment de l'électrolyse de l'eau, procédé simple et maîtrisé depuis le 18^{ième} siècle. Mais qui dit électrolyse, dit nécessité d'apport d'énergie et c'est donc ici qu'intervient le secteur des énergies renouvelables, afin de produire l'hydrogène le plus décarboné possible. La barrière technologique qui empêcherait le remplacement des énergies fossiles par de l'énergie hydrogène n'existe aujourd'hui a priori pas mais certains freins tels que le réseau de distribution de l'H₂ inexistant et la criticité des matériaux des batteries et des électrolyseurs se présentent comme des obstacles à surmonter. Le dihydrogène issu des énergies renouvelables oui, mais pas avec la part actuelle d'énergie consommée ! Produire de l'H₂ est couteux en énergie, il faudrait donc d'énormes unités de production, inconcevable à l'échelle de la planète. De plus son impact n'est pas neutre, au-delà de la transition énergétique, c'est une transition sociétale qui doit s'opérer.

Ainsi, compte tenu de la complexité logistique de distribution de l'H₂, les stations dispersées semblent être, pour le moment, le plan alpha. Les grosses compagnies, comme celles de transport et logistique, ayant une taille suffisamment grande, pourraient posséder leurs propres unités de production et stations d'approvisionnement, mais le développement de l'hydrogène au particulier sans flotte à usage captif est imprévisible. Certaines entreprises semblent être les primo-affectants pour supporter la transition énergétique vers l'hydrogène vert, nous prendrons dans cette étude de cas une papeterie occitane, localisée à Saint-Gaudens et dont nous avons rencontré les équipes dans le cadre d'une campagne de prospection.

Dans quelles mesures l'hydrogène fatal issu des réactions chimiques du blanchiment de la pâte à papier et la production de dioxygène, consommé en grande quantité par les papeteries, issu de électrolyse de l'eau permettrait de créer un écosystème hydrogène viable ?

La valorisation des co-produits de l'électrolyse de l'eau vers des points clés de distribution est un enjeu stratégique puisque celle-ci permet d'augmenter le rendement global du système et le maillage de distribution de l'hydrogène, notamment pour le marché de niche des transports.

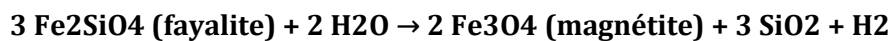
I - L'H₂, vecteur d'énergie. Etat de l'art des schémas de production et de consommation

A) Place de l'hydrogène dans l'Univers

L'hydrogène est un des éléments constitutifs de l'Univers, il n'est pas moins que l'élément de base du processus de formation des étoiles, de l'eau et de la matière vivante. H est l'élément le plus abondant de l'Univers (AFHYPA, 2018) sur Terre il est principalement lié à l'oxygène pour former la molécule d'eau H₂O ou au carbone sous forme de composé organique, constituant la matière vivante. Elément témoin de la mécanique quantique, il fût le cas d'étude d'Erwin Schrödinger et validera les théories contemporaines de la description moderne de l'atome (John C. Kotz, 2015)

Le dihydrogène H₂ est quant à lui un élément rare sous forme moléculaire, découvert par Henry Cavendish en 1766, il se fera appeler « air inflammable » à cause de son caractère explosif en présence de dioxygène, réaction de combustion produisant de l'eau.

Il semble pourtant que le dihydrogène natif ne soit pas aussi rare que présumé, il pourrait émaner des réactions de serpentinisation à basse température au niveau des rides médioocéaniques et d'autres phénomènes géologiques tels que « les ronds de sorcière » (Prinzhofer et al., 2019)



Formule de serpentinisation

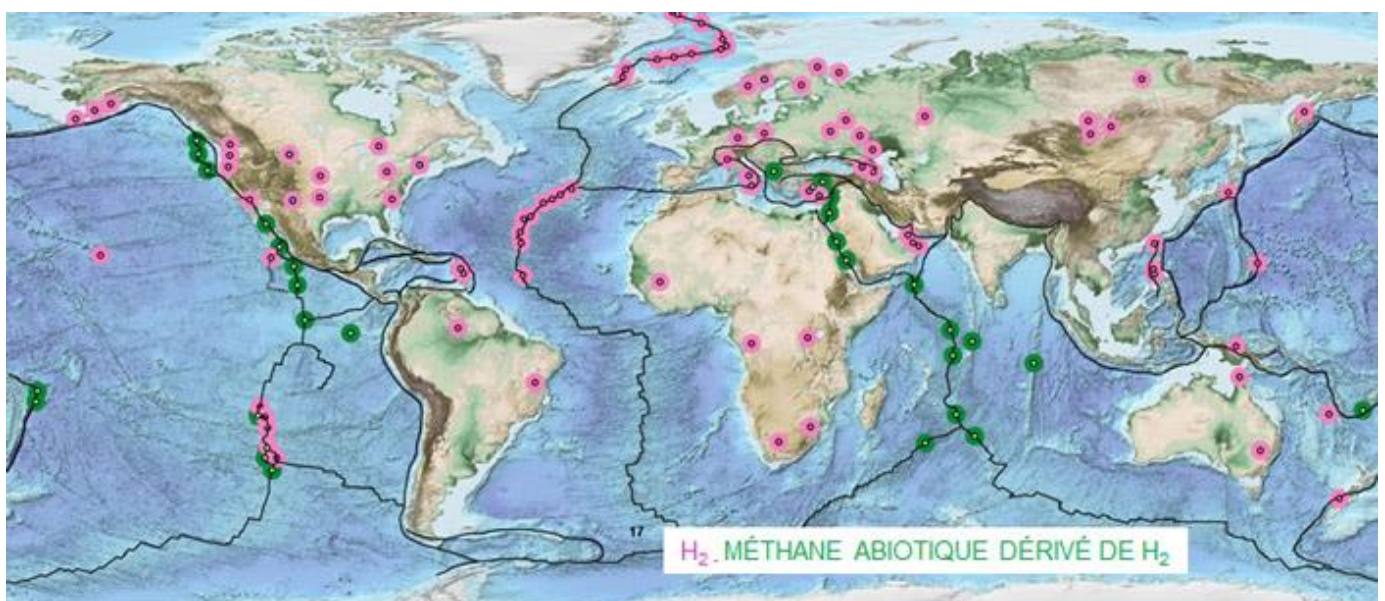


Figure 2 : Carte non exhaustive des émanations déjà connues d'hydrogène natif et de méthane abiologique dérivé de l'hydrogène qui réagit en particulier au niveau des fumeurs avec le CO₂ (©Isabelle Moretti, modifiée d'après Prinzhofer et Deville, 2015)

Ces puits de dihydrogène sont pour le moment incompris et ne sont pas encore considérés sérieusement comme des sources d'avenir, même si depuis 2011 au Sud-Ouest du Mali, la société Petroma exploite un puit d'une centaine de mètres de profondeur afin de produire de l'électricité avec une turbine à gaz (ANCRE, 2019).

Cet hydrogène natif pourrait devenir la source d'hydrogène la plus décarbonée.

B) Une molécule dense en énergie

Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) correspond à la quantité d'énergie évacuée lors de la combustion et par réciprocity, à l'énergie contenue dans un volume ou une masse donnée. Il est calculé en déduisant, par convention, la chaleur de condensation de l'eau formée ou contenue dans le combustible.

Cette densité d'énergie permet de comparer les performances des différents vecteurs d'énergie et de choisir la solution de stockage la plus adaptée, ce qui est particulièrement important pour la décarbonisation des transports puisque la solution de stockage y est embarquée.

Avec ses 142 MJ/kg, le dihydrogène apparaît comme le vecteur d'énergie avec la plus grande densité énergétique massique (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Il est environ 2,6 fois plus dense en énergie que les carburants courants tels que l'essence, le diesel ou le kérosène. Vous trouverez le détail du calcul en annexe.

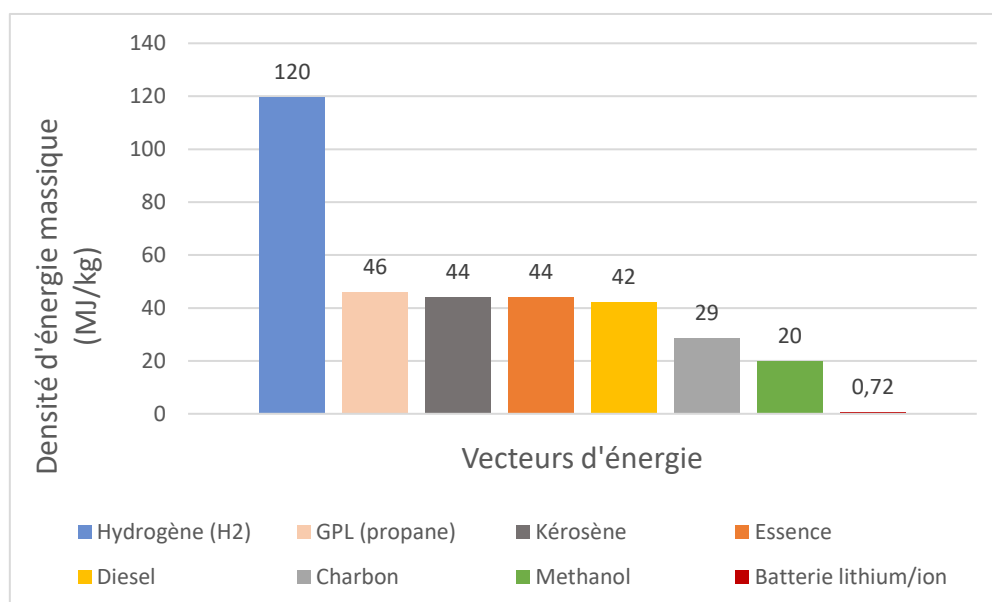


Figure 3: Densité d'énergie massique - différents vecteurs d'énergie

Mais le dihydrogène, sous forme liquide ou gazeuse, est très peu dense en énergie en densité volumique (Figure 4). A pression atmosphérique, 3,226 m³ de dihydrogène correspond à 1 L de diesel en équivalence énergétique.

Cela met en exergue la nécessité d'atteindre la masse volumique élevée au travers de différents procédés tels que la compression ou la liquéfaction. En comprimant à 700 bars, 7 L de dihydrogène correspond à 1 L de diesel, et après liquéfaction 4 L de dihydrogène correspond à 1 L de diesel en équivalence énergétique.

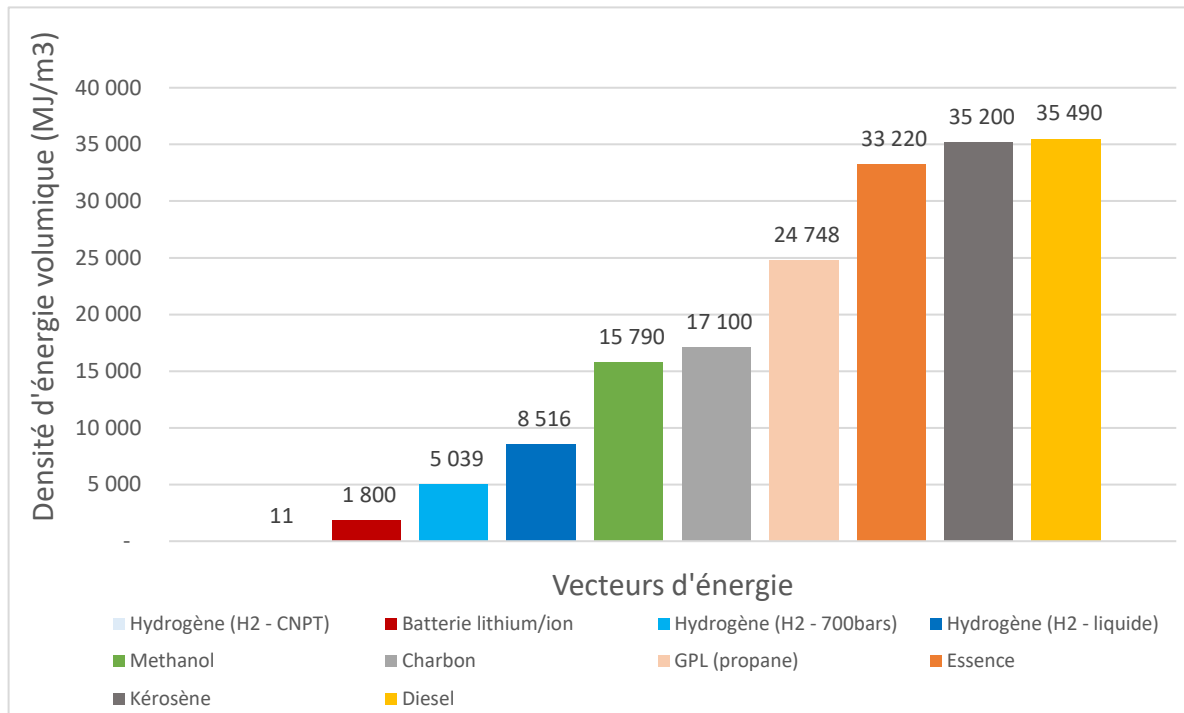


Figure 4: Densité d'énergie volumique - différents vecteurs d'énergie

L'histoire de l'hydrogène comme vecteur d'énergie a débuté il y a bon nombre d'année mais a été stoppée par le crash du Zeppelin, reléguant l'hydrogène à un place de gaz uniquement utilisé par l'aéronautique pour la propulsion des fusées notamment. Le retour de l'hydrogène pour la mobilité terrestre date des années 2010-2015 et la filière ne cesse de se développer.

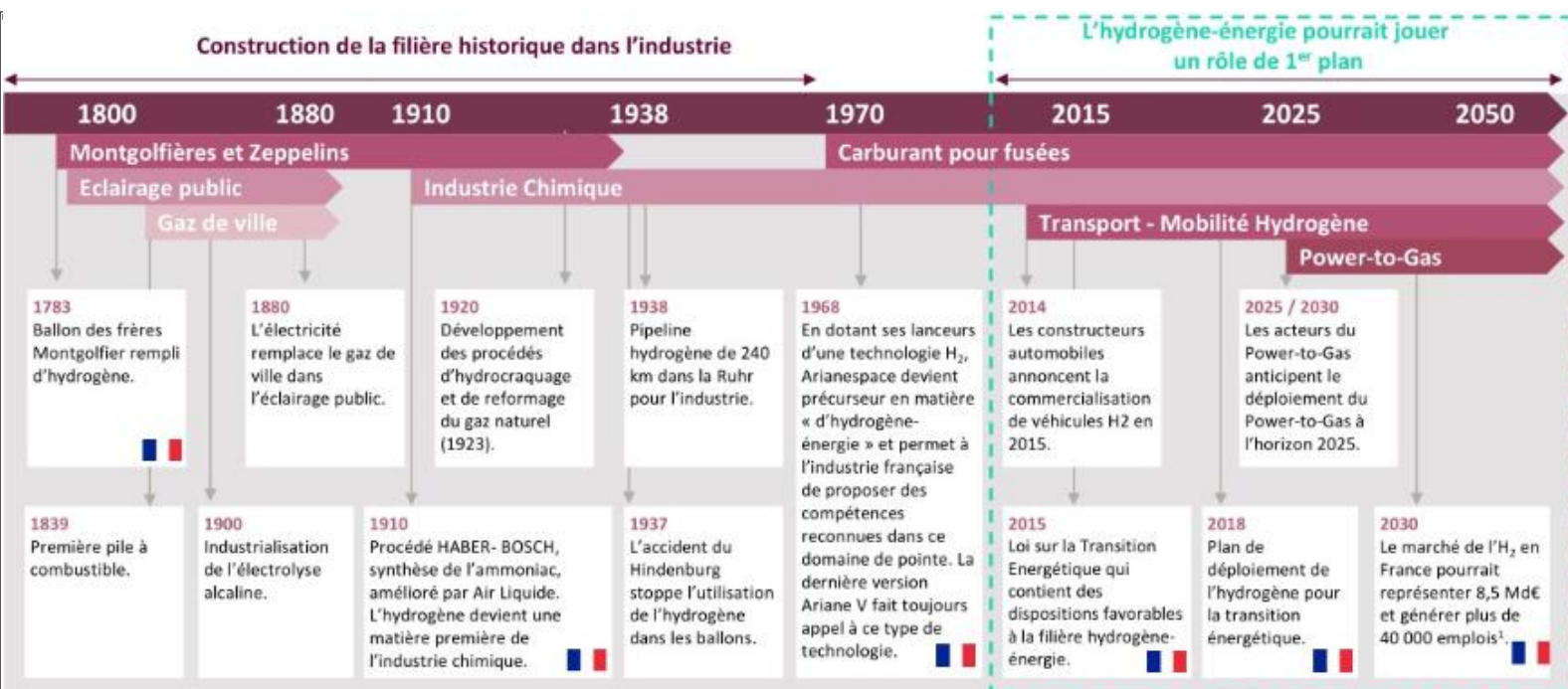


Figure 5: Construction de la filière hydrogène et perspectives - source : energylab (2019)

C) La production de dihydrogène dans le monde – dedicated hydrogen

Près de 60 Mtonnes d'hydrogène ont été produites dans le monde en 2017 (Energylab, 2017), soit une augmentation de 10% en 3 ans. Et cette tendance se confirme avec l'arrivée des nouvelles utilisations telles que l'injection de dihydrogène dans les réseaux de gaz, la génération d'énergie pour l'industrie, le stockage des énergies renouvelables intermittentes et la place du dihydrogène dans le domaine des transports.

Le dihydrogène est principalement produit à partir de ressources non renouvelables, nous parlerons d'hydrogène carboné ou gris, c'est le cas du dihydrogène issu du vaporeformage du méthane, de l'oxydation partielle de coupes pétrolières ainsi que produit par gazéification du charbon, représentant 96% (Figure 5) de la production d'hydrogène mondiale. Lorsque le CO₂ résiduel est capté et séquestré nous parlerons d'hydrogène bleu.

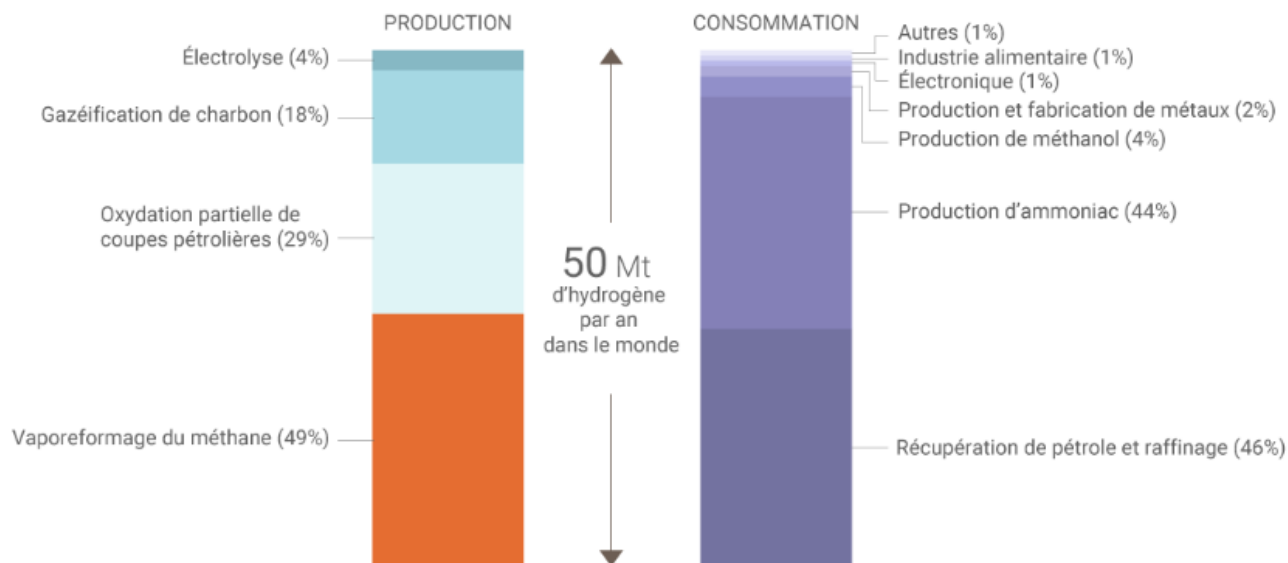
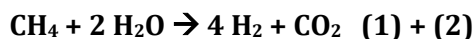
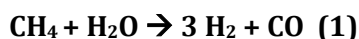


Figure 6 : Production et consommation de dihydrogène dans le monde en 2015 - Institution of Mechanical Engineers

a) Vaporeformage – hydrogène gris

Le vaporeformage, ou Steam Methane Reforming est le procédé le plus utilisé et le plus économique avec 1,5 – 2,5€/kgH₂ produit (CEA, 2012).

Le gaz naturel est principalement composé de méthane, les atomes se dissocient sous l'action de la vapeur d'eau à 900 °C sous une pression de 25 bars, selon la réaction suivante.



H = + 188 kJ/mol ; G = -2 kJ/mol à 873°C + catalyseur : nickel ou ruthénium/AlO₃(Rakib, 2012)

La réaction (1), qui correspond au reformage à la vapeur, est endothermique H= 206 kJ/mol et équilibrée, ce qui implique qu'il est possible de recycler la quantité de méthane n'ayant pas réagi pour constituer un appoint à l'apport de chaleur nécessaire dans le réacteur. 41,64% du méthane alimentant le four est issu du recyclage, cette proportion pouvant varier avec le type d'installation utilisée (HAJJAJI, 2011).

Le gaz issu de la réaction (1) nécessite une seconde réaction, appelée water gas shift - WGS -, améliorant le rendement global de la réaction.

La part de dihydrogène est alors de 75-84 % en volume avec du monoxyde de carbone résiduel de l'ordre de 0,3 – 0,8 % en volume. Cette étape doit être couplée à une étape de purification du gaz de synthèse, méthanation ou par adsorption, et notamment pour les applications mobiles puisque le CO se fixe préférentiellement sur la membre polymère des piles à combustible, diminuant ainsi son activité catalytique (OLIVIER, 2009).

| Matière première | Gaz naturel % volume (sur gaz sec) | Naphta % volume (sur gaz sec) |
|-------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| H ₂ /CO | 4.3 | 3.0 |
| CH ₄ | 7.5 | 5.4 |
| CO | 16.4 | 21.6 |
| CO ₂ | 5.6 | 7.8 |
| H ₂ | 70.2 | 65.2 |
| N ₂ | 0.3 | 0.0 |

Figure 7 : composition du gaz obtenu par vaporeformage avant la conversion du CO selon la nature de la charge - source : fiche AFHYPAC 3.1.1

Les catalyseurs sont sensibles à certains atomes comme le soufre, le vaporeformage n'est donc possible qu'avec les hydrocarbures légers (Deghedi, 2009)

Le rendement de cette réaction est de l'ordre de 72 à 82%, sans et avec valorisation de la chaleur (AFHYPAC, 2019).

La production à partir de gaz naturel génère 10 tCO₂/tH₂ et 19 tCO₂/tH₂ à partir du charbon (CEA, 2012) générant à l'échelle mondiale 561 Mt de CO₂, soit les émissions en 2017 du Canada ou de la France et Benelux (IAE, 2019). Seul le vaporeformage du biométhane constitue une source d'hydrogène décarboné, mais son utilisation reste ultra minoritaire.

b) Electrolyse de l'eau – hydrogène vert

Les 4% restants, issus de l'électrolyse ne sont pas émetteurs de CO₂. La majeure partie est issue de la production de dichlore ou d'hydroxyde de sodium dans lequel le dihydrogène est un co-produit, l'électrolyse de l'eau ne concerne que 10% de la production par électrolyse. Ce procédé nécessite un apport d'énergie électrique pouvant être d'origine renouvelable permettant la séparation de la molécule d'eau en dioxygène et dihydrogène, nous parlerons alors d'hydrogène décarboné ou vert.

Il existe 3 grands types d'électrolyse, l'électrolyse alcaline, l'électrolyse PEM – Proton Exchange Membrane – et l'électrolyseur SOFC – Solid Oxide Fuel Cell. Cette dernière est encore à l'état de démonstrateur mais pourrait être très intéressante couplée à une industrie avec une grande quantité de chaleur fatale, améliorant ainsi les rendements de la réaction.



(H = +285,8 kJ/mol ; G = -237,2 kJ/mol , pour l'eau formée sous forme liquide

H = - 241,8 kJ/mol ; - 228,6 kJ/mol , pour l'eau formée à l'état gazeux)

| | Unités | Alcalin | PEM | SOFC |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Maturité | | Commercialisée | Mature | R & D |
| Electrolyte | | Solution aqueuse d'acide sulfurique ou d'hydroxyde de potassium | Membrane polymère conductrice de proton (fluoropolymère) | Membrane céramique conductrice d'ions oxygènes (mélange d'oxydes YSZ) |
| Catalyseurs | | Non obligatoire | Platine | Non requis |
| Electrodes | | Nickel ou graphite | Dépôt de poudre de carbone sur un support | Composite céramique et oxydes mixtes LSM |
| Température | (°C) | <200 | <200 | Gamme 1 : 400 – 600 Gamme 2 : 650 – 1 000 |
| Pression d'opération | (bars) | 3 - 30 | 1 - 3 | 1 - 10 |
| Puissance | (kW) | 1 - 10 | 0,001 - 100 | 1 - 10 000 |
| Rendement | (%) | 60 - 70 | 65 - 75 | >80 |
| Energie consommée | (kWh/Nm3) | 5 | 5 | 3,5 |
| Durée de vie | (h) | 5 000 (en 2006) | 1 000 - 2 000 (en 2005) | > 30 000 (en 2006) |
| Prix H₂ hors stockage et distribution 2020 | (€/kgH ₂) | 6 | 10,5 | ? |
| CAPEX (prévision 2030) | (\$/kW) | 400 - 800 | 600 - 1 500 | ? |
| R&D | | Remplacer l'électrolyte liquide par des | Prototype PEM/PAC réversibles | Limiter la déformation des pièces et les |

| | | membranes solides | | phénomènes de corrosion |
|----------------------|--|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Avantages | | <ul style="list-style-type: none"> - Coûts d'investissement - Ultra-pureté de l'H₂ et de l'O₂ | <ul style="list-style-type: none"> - Compacité - Excellente réactivité aux variations de puissance - temps de démarrage rapide - insensible au CO₂ | <ul style="list-style-type: none"> - Couplage électrolyseurs/PAC au sein du même appareil - Utilisation de la chaleur fatale des industries |
| Inconvénients | | <ul style="list-style-type: none"> - Peu réactive aux variations de puissance - Electrolyte corrosif - Nécessité de gaz purs - Sensibilité au CO₂ | <ul style="list-style-type: none"> - Coûts d'investissement - Métaux nobles - Sensibilité au CO | <ul style="list-style-type: none"> - Coûts d'investissement - Immaturité - Sensibilité au soufre - Temps de démarrage très long - Sensibilité à la variation de température de fonctionnement |

Figure 8 : Comparaison des différents types d'électrolyse - source : eifer

Le prix de la production de dihydrogène par électrolyse de l'eau est encore un frein à son utilisation. A 10 - 12€/khH₂ en 2020, il deviendra compétitif avec l'industrialisation de la fabrication des systèmes de production du dihydrogène, la production d'électricité à très bas coût et avec la mise en place de malus sur les autres procédés émetteurs de CO₂, tel que la taxe carbone.

La production d'énergie par électrolyse demande beaucoup d'énergie, mais l'hydrogène en rend le stockage possible notamment celui des énergies renouvelables intermittentes. En effet, la production discontinue des systèmes éoliens ou solaires pose un problème de gestion du réseau électrique avec des pics de production non admis par le réseau. Le stockage par hydrogène permet donc d'utiliser cette énergie excédentaire, d'alimenter en différé les différents consommateurs et d'être un soutien local au réseau électrique en cas de déficit énergétique (Université de Corse et CNRS, 2012).

La solution de stockage par l'hydrogène permet de contre balancer le manque de flexibilité des systèmes d'énergies renouvelables, plus précisément éolien et solaire, en proposant la conversion de l'électricité en hydrogène et inversement, entraînant un gain de stabilité des différents réseaux.

L'injection d'hydrogène directement dans le réseau de gaz naturel pourrait également permettre de « verdir » celui-ci en faisant l'hypothèse que l'hydrogène est issu d'énergies renouvelables. Il existe un procédé simple de formation de méthane à partir d'hydrogène appelé méthanation, celui-ci augmenterait également la proportion de « gaz vert ».

c) Biomasse énergie - hydrogène vert

Dans la production d'hydrogène vert nous pouvons aussi citer la thermolyse et gazéification de la biomasse, qui n'est pour le moment pas représentative, même si ce procédé est prometteur car il permettrait de stocker du CO₂ dans le sol grâce au biocharbon. Celui-ci a l'avantage de ne se décomposer que très peu et incorporé dans le sol, celui-ci permet d'améliorer la structure des sols en augmentant la capacité de rétention en eau (Haffner energy, 2020).

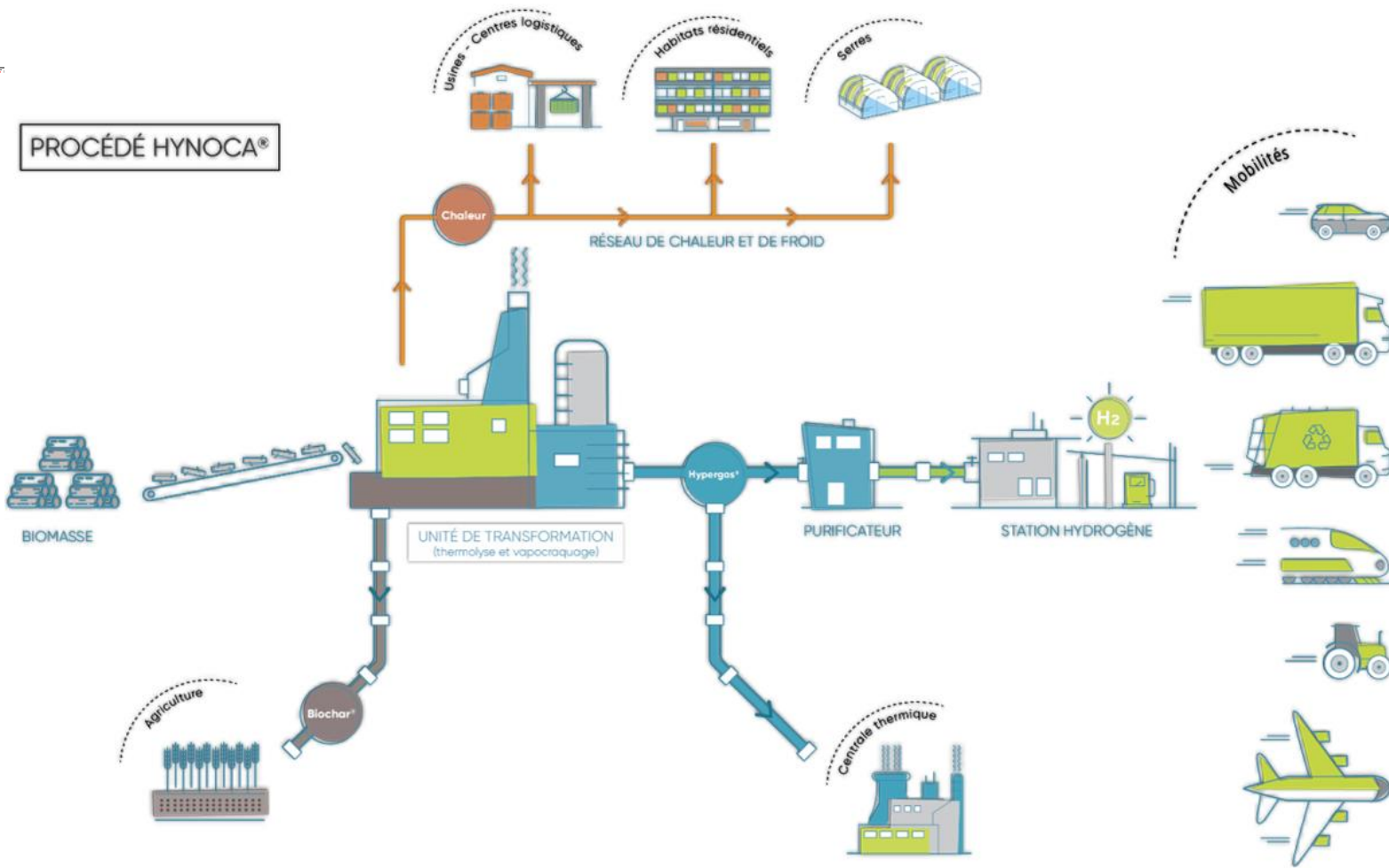
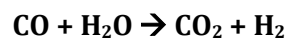


Figure 9 : procédé Hynoca® - thermolyse et gazéification de la biomasse - source : Mob'hy

La biomasse est chauffée dans un four entre 400 et 600 °C, produisant le syngas – mélange de vapeur d'eau, d'H₂, de CH₄, de CO et CO₂ – et le biocharbon. Suite à cela le syngaz est vapocraqué à une température supérieure à 1 000 °C dans un réactif gazeux constitué d'air enrichi en oxygène et en vapeur d'eau. Puis, un procédé de Water Gaz Shift (WGS) est opéré pour augmenter le rendement de la réaction :



$$\Delta_r H \text{ 0 298K} = - 41,2 \text{ kJ/mol, Gr298K} = -28.6 \text{ kJ/mol (Ducamp, 2015)}$$

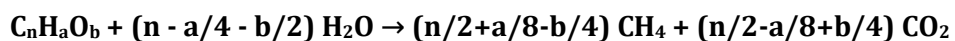
Le gaz final est composé à 70% de dihydrogène et 30% de CO₂, avec un rendement de l'ordre de 70% et un prix à la pompe de l'ordre de 4€.

Un autre procédé d'utilisation de la biomasse pour produire de l'hydrogène est l'oxydation partielle, pour finalement former un gaz de synthèse appelé syngas qui peut ensuite être brûlé ou purifié afin d'obtenir du dihydrogène. Cette oxydation partielle peut également être effectuée avec d'autres composés, tels que le gaz naturel, les résidus lourds ou le charbon. Le surinvestissement pour le traitement de charges lourdes difficilement valorisables se justifie par le faible prix de la matière première. Le prix de l'oxydation partielle de résidu pétrolier lourd se situe dans le même intervalle de prix que le vaporeformage, soit entre 1,5€ et 2,5€. L'industrie préférera le vaporeformage à l'oxydation partielle pour le gaz naturel car le rendement énergétique global est supérieur, 82% pour le premier procédé contre 67% pour le second (AFHYPAC, 2019).

Contrairement aux autres composés l'oxydation partielle de la biomasse permet de produire du dihydrogène vert, issu d'une énergie renouvelable locale. La production d'hydrogène par des procédés utilisant la biomasse permet l'indépendance énergétique des territoires et crée des emplois locaux, dans des régions forestières souvent en perte de dynamisme. De plus, le fléau des bois scolytés, insectes xylophages ravageurs, pourrait générer un marché du bois à très bas prix. Permettant de produire de l'hydrogène à très bas cout et ainsi accélérer les coupes forestières hygiénistes afin d'enrayer la propagation de la scolythe.

Une valorisation des déchets de l'agriculture, de l'industrie agroalimentaire/agricole ou les boues urbaines est possible par méthanisation puis méthanation du CO₂ restant.

La méthanisation est la transformation des déchets végétaux en gaz, par digestion anaérobie de déchets fermentescibles. Ce gaz, autrement appelé biogaz car issu de la fermentation de matière organique, est composé de CH₄ et de CO₂ dont les proportions diffèrent selon l'origine de la biomasse. Le potentiel méthanogène, qui correspond à la quantité théorique de méthane produite par la réaction, est donné par la réaction de Buswel ci-dessous.



A 25°C et pH neutre, la réaction est spontanée (Buswell et Mueller, 1952).

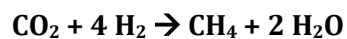
Il s'avère néanmoins que des composés parasites puissent venir diminuer la pureté du biogaz, tels que H₂S ou des composés organiques volatiles (INERIS, 2006).

| Composants majeurs des biogaz | Site 1 | Site 2 | Site3 | Site 4 | Site 5 |
|-------------------------------------|---------------------|---------|---------|-----------------------------|----------------|
| | Industrie papetière | CET | STEP | Centre de tri et compostage | Elevage porcin |
| CH ₄ (%) | 79.0 | 50.2 | 67.6 | 48.7 | 64.6 |
| CO ₂ (%) | 14.8 | 41.6 | 30.9 | 48.9 | 24.7 |
| N ₂ (%) | 3.8 | 1.12 | 0.50 | 0.41 | 5.63 |
| H ₂ (%) | < 0.002 | < 0.002 | < 0.002 | 0.050 | <0.002 |
| H ₂ O (%) | 13.9 | 15.2 | 13.3 | 14.4 | 13.7 |
| CO (ppm) | 12 | 5 | 22 | 10 | 28 |
| S équivalent H ₂ S (ppm) | 720 | 160 | 18 | 280 | 1510 |

Tableau 2 : Résultats de l'INERIS

Figure 10 : Comparaison des composants majeurs du biogaz celui l'origine de celui-ci. .
CET=centre d'enfouissement technique / STEP=Stations d'épuration

Le méthane peut directement être utilisé dans le réseau de gaz comme gaz naturel et le dioxyde de carbone peut être combiné à du dihydrogène, dans un processus appelé méthanation.



$$\Delta_r H_{0 \text{ 298K}} = -165 \text{ kJ/mol} ; \text{Gr}_{298\text{K}} = -141.8 \text{ kJ/mol (Ducamp, 2015)}$$

Le réseau d'énergie gagne en flexibilité avec le méthane puisque celui-ci possède deux voies d'injection, celle du réseau de gaz et celle du réseau électrique grâce à des centrales thermiques fonctionnant avec des turbines à gaz.

Le méthane constitue, tout comme l'ammoniac cité par la suite, un moyen de stockage à long terme du dihydrogène ou permet d'augmenter la part de méthane vert et donc d'énergie renouvelable dans le mix énergétique.

La recherche est également tournée vers des techniques de photoélectrolyse, de décomposition thermochimique de l'eau ou de production via des organismes. Ces procédés ont l'avantage de d'être décarbonés mais malgré les nombreuses recherches, ils sont loin d'atteindre les objectifs technico-économiques attendus par le monde industriel.

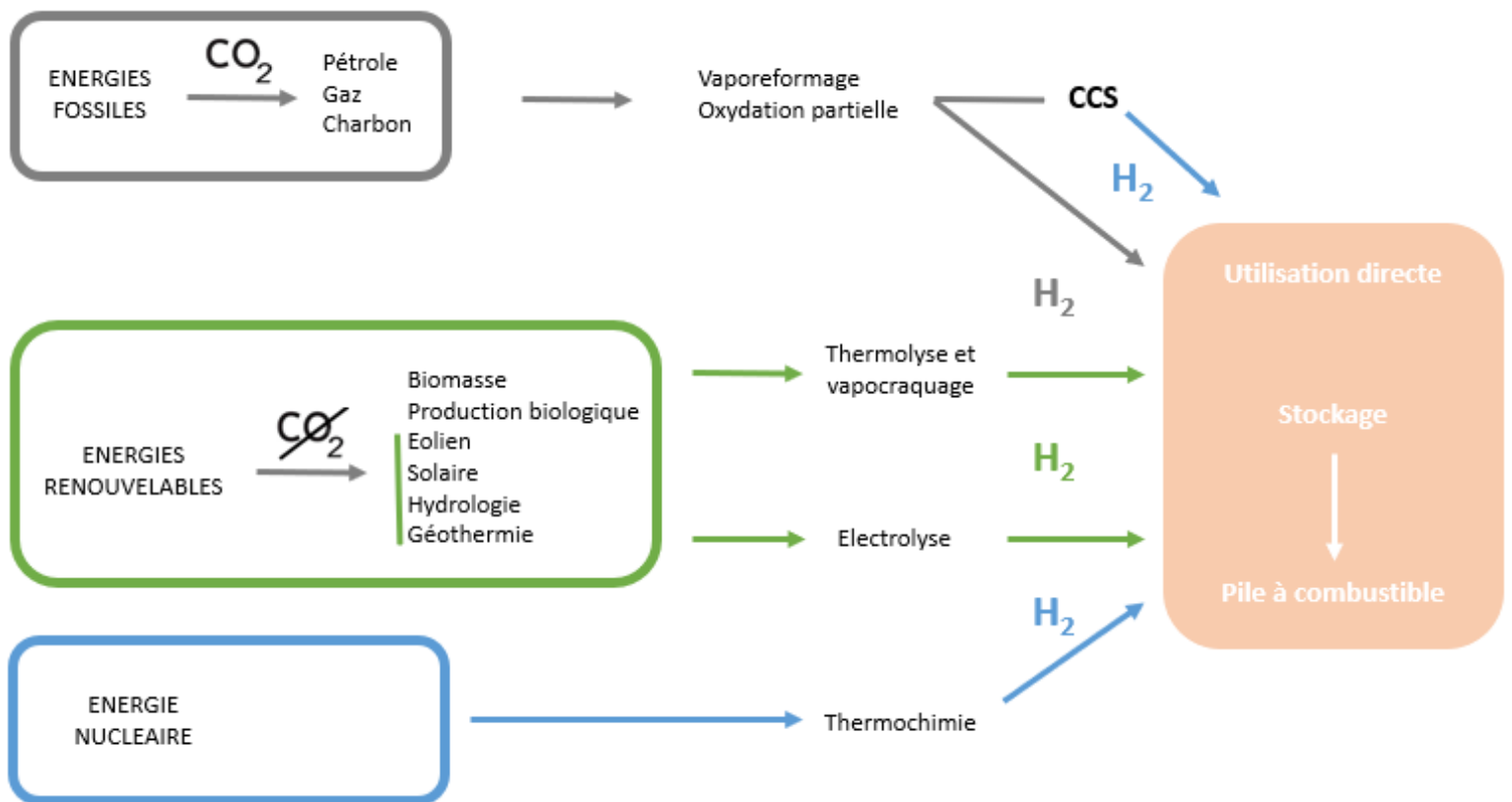


Figure 11 : Résumé des voies de production du dihydrogène - modifié d'après CEA (2011)

D) Consommation de dihydrogène dans le monde

a) Pétrochimie

Quant à la consommation, elle se localise principalement dans les secteurs de production d'engrais, et ses produits dérivés tels que les polymères, et dans le raffinage du pétrole.

Le secteur de la pétrochimie utilise le dihydrogène pour désulfurer les produits raffinés, anciennement excédentaire en hydrogène. Les normes environnementales de désulfuration l'ont poussé à devenir consommateur de dihydrogène. La distillation du pétrole brut à 350 °C et à pression atmosphérique permet de séparer les différentes coupes en fonction de leurs températures d'évaporation et donc de leur nombre d'atome de carbone.

| | Gaz | Naphta | Essence | Kérosène | Diesel |
|-----------------------------------|----------------------|--------|----------------------|----------|---------|
| Nombre d'atomes de carbone | 1 à 4 | 5 à 6 | 7 à 11 | 12 à 13 | 14 à 25 |
| | Hydrocarbures légers | | Hydrocarbures lourds | | |

Figure 12 : Différence entre les coupes pétrolières

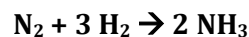
Des traitements supplémentaires sont nécessaires afin de commercialiser les différentes coupes, tels que pour l'essence, qui doit voir sa teneur en soufre devenir inférieure à 10mg/kg selon la législation européenne (Directive 93/12/CE, 1993). Pour cela, l'opérateur injecte de l'hydrogène dans un réacteur à 400 °C et à pression comprise entre 40 et 80 bars, afin de former du sulfure d'hydrogène par hydrotraitement.

Puis un reformage catalytique est opéré, il a pour objectif de transformer les constituants non aromatiques en constituants aromatiques afin de les associer pour former la base du mélange des essences. C'est cette étape qui produit du dihydrogène, utilisé pour la désulfuration et l'hydrocraquage des distillats de pétrole lourd, qui consomme entre 200 et 700 m³ d'H₂/m³ de distillat.

La pétrochimie représente donc un des plus gros producteurs et consommateurs de dihydrogène, fonctionnant en boucle quasi fermée.

b) Chimie des engrais

La production d'ammoniac est la deuxième industrie la plus consommatrice en dihydrogène, c'est la matière de base de l'industrie des engrais qui représente 82% de la consommation mondiale (Unifa, 2020) d'ammoniac NH₃ selon la réaction suivante :



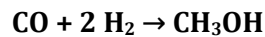
$$\Delta H^\circ_{298} = -92,2 \text{ kJ/mole, Haber-Bosch Nickel et Fer à } 500 \text{ °C et } 250 \text{ bars}$$

Il faut 1 974 m³ de dihydrogène à 25°C et 1 bar pour produire 1t de NH₃, soit environ 178 kg de dihydrogène.

Au-delà de sa fonction dans la chimie des engrais, l'ammoniac pourrait constituer un moyen de stocker facilement le dihydrogène en le convertissant en une molécule gazeuse stable dans les conditions normales de pression et de température. Il peut se stocker et se transporter à l'état liquide à une pression de 10-20 bars ou à -28°C. Le principal danger de son utilisation réside dans sa toxicité (NH₃ fuel association, 2009).

c) Chimie des agrocarburants

Une autre voie d'utilisation du dihydrogène serait de le transformer en méthanol, qui est actuellement utilisé pour la chimie avec notamment une forte utilisation pour la production de formaldéhyde. Le méthanol entre également dans le secteur des carburants avec une transformation possible en biodiesel mais le développement reste controversé, puisque le biodiesel est un agrocarburant avec tous les problèmes éthiques, tels que la mise en concurrence avec les débouchés alimentaires, qui lui sont liés. En 2017, l'énergie contenue dans le gazole était issue de biocarburant (MTES, 2020). Son principal danger est sa toxicité, tout comme l'ammoniac.



$\Delta_r H^\circ = -108 \text{ kJ/mol}$ à 250°C ; catalyseurs : oxydes de cuivre, de zinc sur alumine

Une même logique s'opère pour l'éthanol, qui peut être produit chimiquement ou par fermentation des levures. Le bioéthanol peut être produit à partir de déchets de plantes sucrières ou de céréales, mais ce procédé entre en concurrence directe avec la méthanisation qui requiert moins d'énergie et possède des débouchés fiables, tels que le réseau de gaz de ville. En 2018, en France 1% des terres agricoles sont dédiées au bioéthanol (Usine nouvelle, 2018).

d) L'hydrogène mobilité

L'hydrogène « carburant » est pour le moment ultra minoritaire mais tend à se développer notamment pour les moyens de transport lourd tels que les camions routiers, les engins de chantier, le train, ... La densité énergétique de l'hydrogène le rend concurrentiel face aux batteries pour des charges utiles lourdes puisque le système hydrogène constitué d'un réservoir et d'une pile à combustible est de même relativement lourd. Ceci est dû à l'épaisseur des composants permettant de garantir un certain niveau de sécurité. A autonomies sensiblement égales, le système hydrogène est plus léger d'un facteur deux que les batteries actuelles. Le poids d'un camion électrique augmente linéairement avec l'augmentation du nombre de batteries.

| | Poids système (Réservoirs pleins) | Autonomie | Émission carbone à l'usage *** | Temps de ravitaillement | Temps de disponibilité des camions (ravitaillement inclus) ** |
|-------------------|-----------------------------------------|-----------|-----------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| | (kg) | (km) | (kgCO2eq/km) | (minutes) | (heures) |
| H2 | 318 (9,5kg d'H ₂) | 100 | 0 | 2 (9,5kg) | 7 683 |
| Électrique | 750 (158 kWh) | 100 | 0 | 35 (150kWh *) | 7 511 |

Figure 13 : Comparaison de l'avantage concurrentiel du dihydrogène face au full batterie – source : étude interne

Le fonctionnement du camion hydrogène repose sur la transformation de l'hydrogène embarqué en électricité par une pile à combustible située en dessous du camion ou à l'arrière de la cabine selon les modèles. Cette électricité alimente un moteur électrique. La réaction est l'exact opposé de celle ayant lieu dans l'électrolyseur, le rendement y étant toute fois inférieur, entre 30 et 55 % sans récupération de chaleur (Blanchard, 2020).

L'électrolyte assure le transport des ions et permet la séparation des gaz en sortie. Les plaques bipolaire, non représentées sur le schéma ci-dessous, sont jointives avec les électrodes et permettent la distribution des gaz, la collecte du courant électrique et assurent les échanges thermiques entre la pile et l'air.

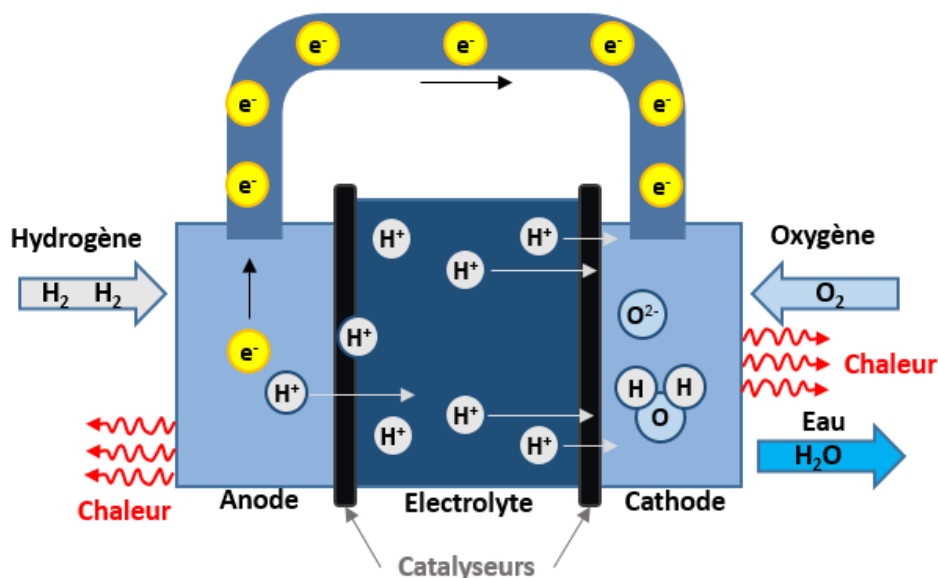


Figure 14 : schéma simplifié d'une pile à combustible - source : h2sys

La propulsion hydrogène nécessite un lot de batterie de faible capacité, <2kWh pour une voiture (H2 mobile, 2019) qui sert d'élément tampon entre la pile à combustible et le moteur.

Les itinéraires de court, long et moyen-courrier nécessitent cependant une évaluation préalable. En effet, les stations de recharge en hydrogène ne sont pas répandues mondialement, ce qui réduit la facilité d'organisation des trajets. Chaque route de transfert doit être optimisée au préalable afin de garantir l'arrivée au point de livraison.

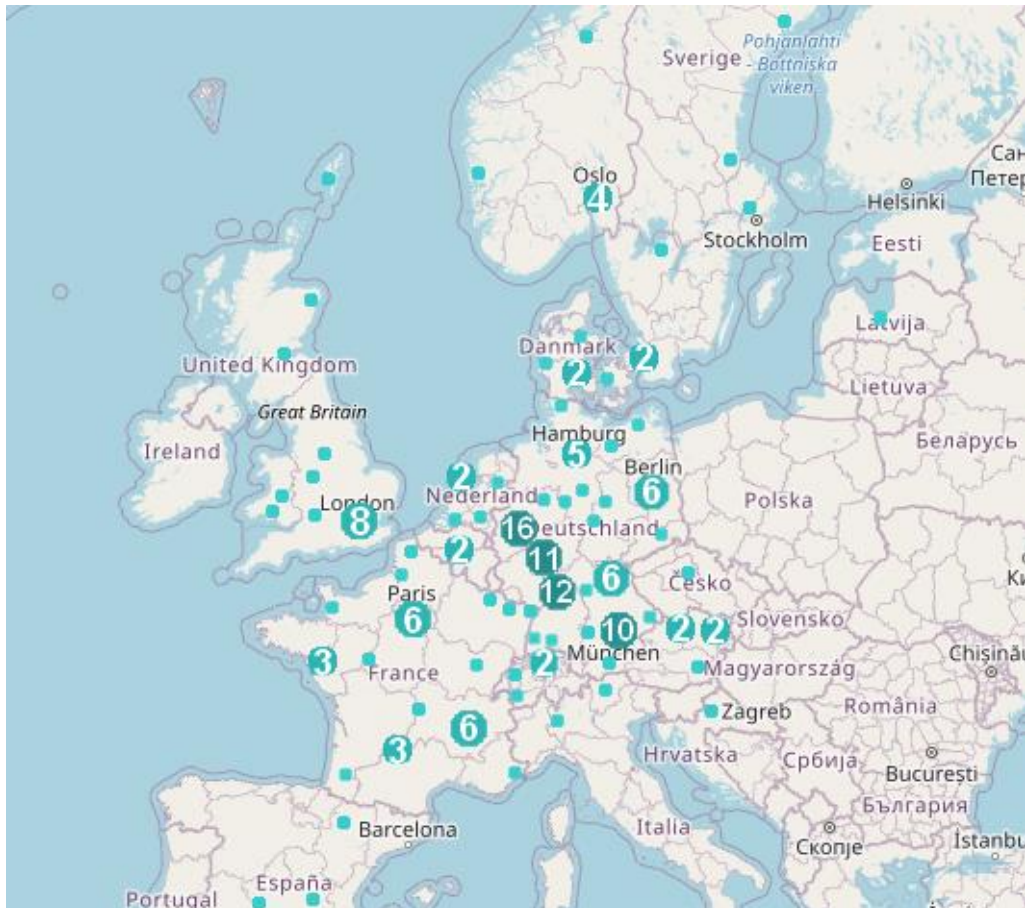


Figure 15 : Répartition des stations hydrogène en Europe - source : h2sation.org (2020)

La part actuelle de consommation de dihydrogène en tant que vecteur d'énergie est de l'ordre de 1,3 % et pourrait atteindre 18% d'ici 2050 d'après le plan de déploiement de l'hydrogène pour la transition énergétique de 2018. Mais le marché reste largement dominé par une poignée de producteurs et distributeurs de gaz industriels, comme le témoigne la Figure 16.


| Pays | Groupe | Description | CA 2017 (croissance) | Effectif 2017 |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------|
|  | Linde - Praxair | L'allemand Linde et l'américain Praxair ont annoncé en 2016 leur fusion, créant ainsi le leader mondial du marché des gaz industriels | 27,2 Md€ (-) | 83 000 |
|  | Air Liquide | Suite au rachat de l'américain Airgas en 2016, Air Liquide un des leaders mondiaux des gaz pour l'industrie, la santé et l'environnement. | 20,35 Md€ (+2,9%) | 65 000 |
|  | Air Products | Deuxième fournisseur de gaz industriel américain, Air Products est présent dans 50 pays. | 8,1 Md\$ (+9,1%) | 15 300 |
|  | Taiyo Nippon | Taiyo Nippon est principalement présent au Japon et aux Etats Unis. | 5,24 Md\$ (-9,0%) | 15 800 |
|  | Messer Group | Messer group est présent sur le secteur du gaz industriel dans près de 32 pays. | 1,23 Md€ (+7,8%) | 5 650 |

Figure 16 : Structuration du marché du gaz industriel dans le monde - source : energylab2018

E) Récapitulatif des différents schémas possibles de production et de consommation du dihydrogène

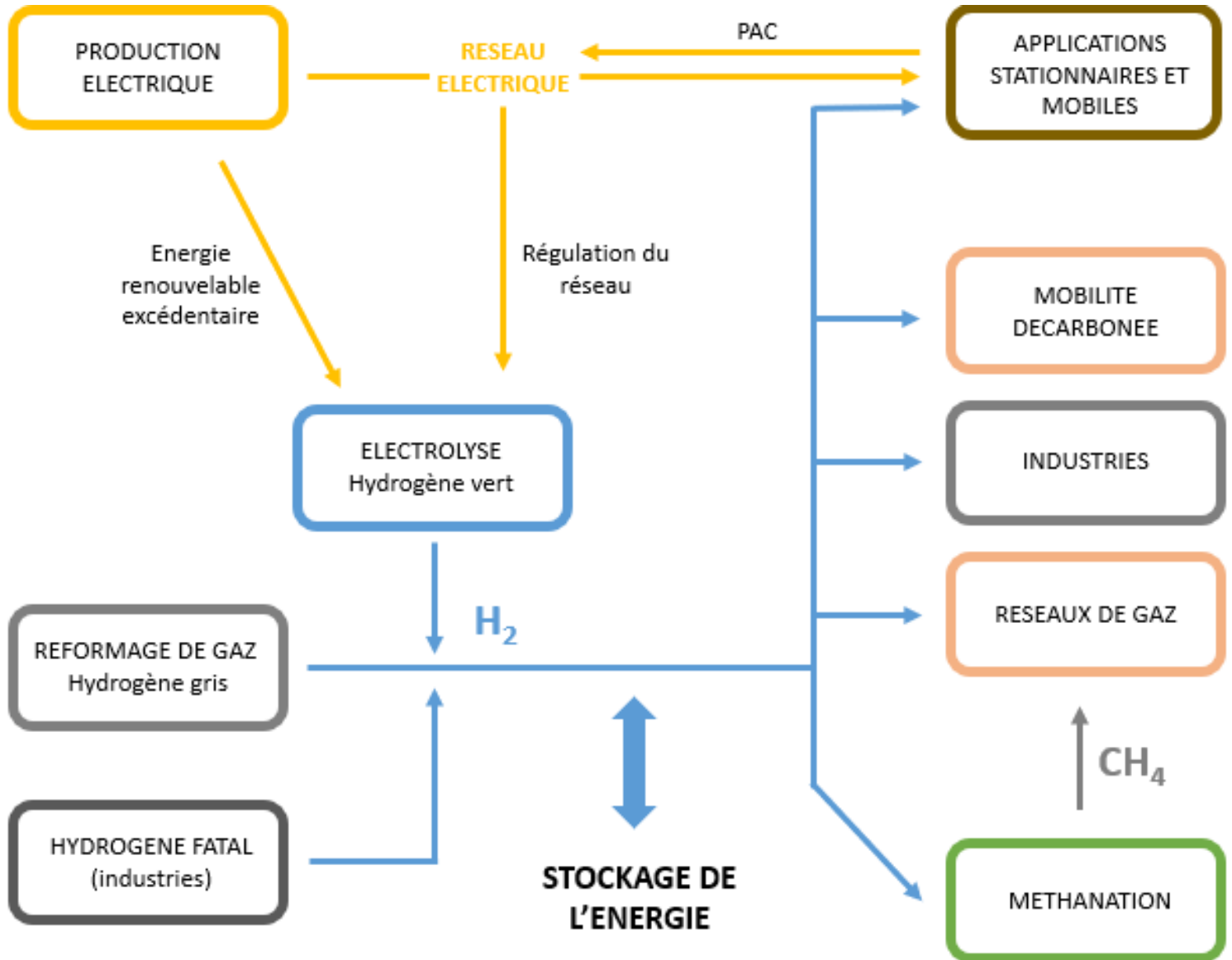


Figure 17 : La filière hydrogène, de la production à la consommation - adapté de energylab (2019)

II - La décarbonisation de la mobilité par l'hydrogène vert : le cas des papetiers

A) Identification des besoins de la filière en hydrogène et co-produits (dioxygène et chaleur)

Selon le COPACEL, union française des industries des cartons, papiers et celluloses, il y aurait en 2017 83 usines dans le secteur avec plus précisément 1 626 000 tonnes de pâte à papier produit (Fibre excellence, 2019). La France importe massivement son papier et principalement des autres pays de l'union européenne. La balance commerciale est négative et stagne à - 800 ktonnes depuis 2013. De même pour la pâte à papier en provenance des pays de l'UE et d'Amérique Latine.

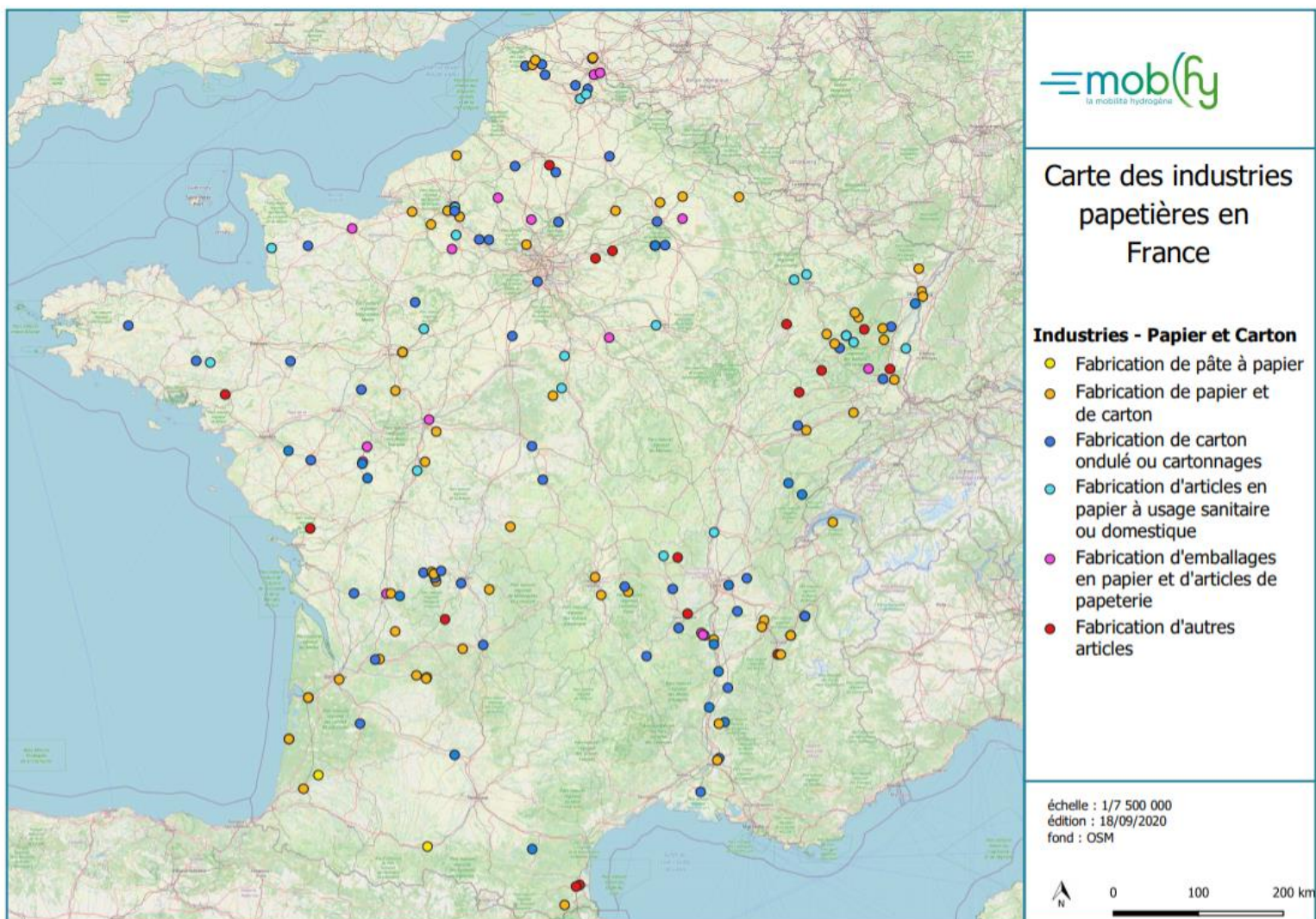


Figure 18 : Carte des industries papetières en France - source : géorisques

Il y a donc une volonté d'investissement de la part des industriels et notamment d'investir dans des procédés efficaces énergétiquement mais également les moins émetteurs de CO₂ possibles. De plus, grâce aux mesures de la commission européenne pour limiter l'usage du plastique, l'économie du papier/carton repart à la hausse et l'industrie papetière française ne peut se permettre de louper le train qui est en marche.

La production de dihydrogène pourrait être le ticket gagnant puisque nous retrouvons dans cette filière le dihydrogène, le dioxygène ainsi que l'utilisation de chaleur, produits et co-produits de l'électrolyse de l'eau.

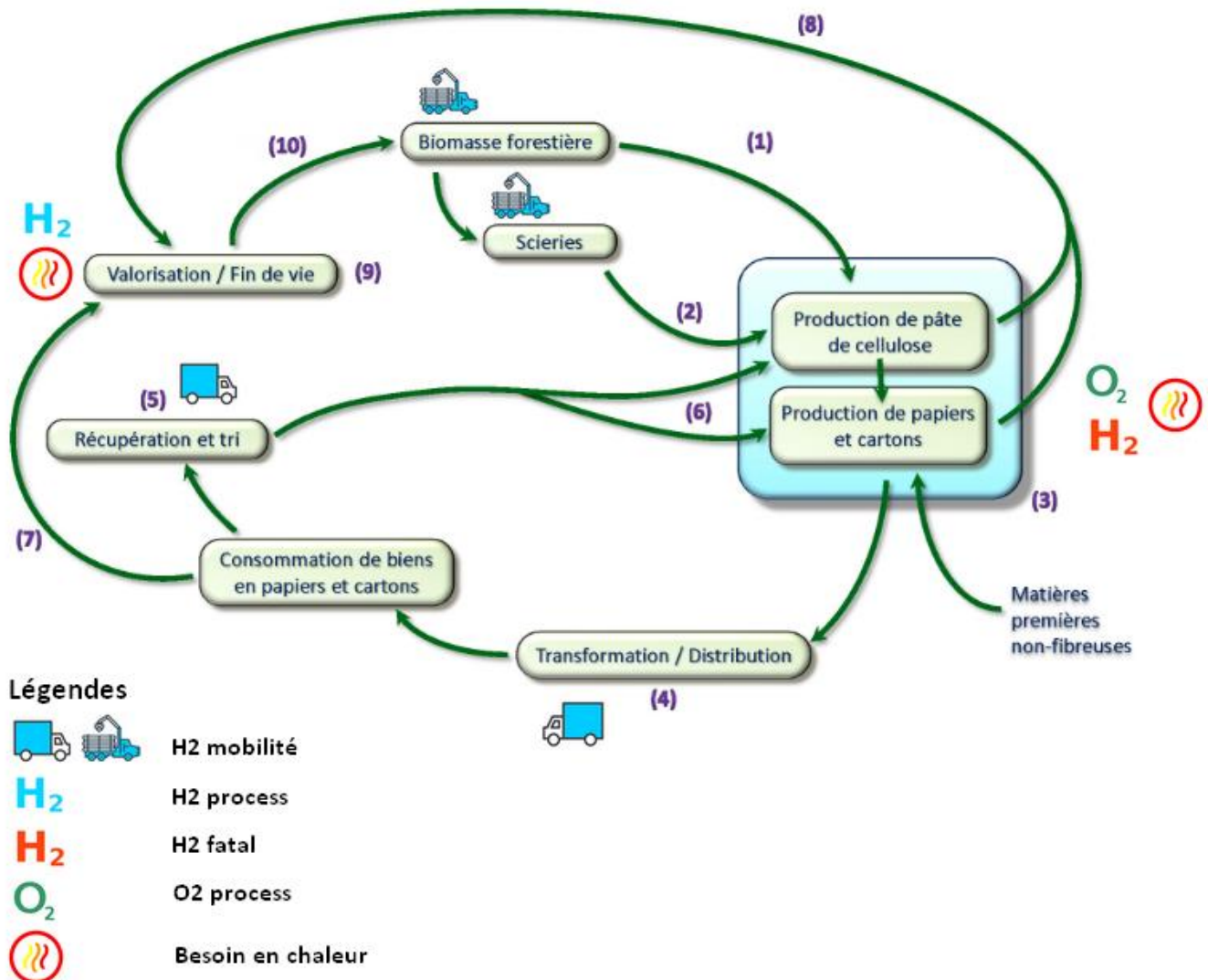


Figure 19 : Écosystème hydrogène industrie papetière - adapté de COPACEL

Du dihydrogène est produit sur les sites chimiques de production de chlorate de sodium qui permet de blanchir la pâte, nous parlerons alors de dihydrogène fatal qui n'est pour le moment pas récupéré pour alimenter la flotte de véhicule du site. Lors de ce-dit blanchiment, du dioxygène est également consommé.

Quant à la chaleur, elle peut s'avérer utilisable lors des phases de séchage des produits.

B) Procédés de fabrication de la pâte à papier

L'offre de la pâte à papier regroupe les producteurs de pâte marchande, c'est-à-dire ceux qui vendent la matière première qu'est la pâte, et ceux en production sur site qui peuvent vendre le surplus sur le marché. Pour fabriquer la pâte il existe 2 types de procédés : mécaniques et chimiques.

Le procédé mécanique le plus répandu est le TMP (thermomecanic process), pour lequel le défibrage s'effectue à une température comprise entre 110 et 130 °C sous 2-3 bars. La chaleur provoquée par le frottement des défibreurs sur le bois peut monter jusqu'à 175°C. La pâte est ensuite blanchie, le but n'étant pas d'extraire la lignine colorante, mais bien de modifier sa structure chimique. La blancheur souhaitée déterminera le mode de blanchiment par agents oxydants ou réducteurs tels que le H₂O₂ ou le Na₂S₂O₄.

La pâte qui prédomine le marché est celle de la pâte kraft blanchie, fabriquée par traitement chimique. Nous prendrons donc la fabrication de cette pâte comme sujet précis d'étude. La pâte est cuite pendant 2 à 5h à 170-175°C dans un mélange de soude et de sulfure de sodium. Les différents composés soufrés vont alors réagir avec la lignine, la rendant soluble. Elle peut alors être extraite du réacteur.

L'agent le plus sélectif pour blanchir la pâte chimique est le chlore, mais les considérations environnementales ont poussé l'industrie du papier à modifier ses procédés. Le dioxyde de chlore, produit à partir de chlorate de sodium est alors utilisé. Les deux principales séquences de blanchiment sont :

- ECF – Exempt de Chlore Elementaire – utilisant du dioxyde de chlore, de l'O₂, du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone
- TCF – Totalemment Exempt de Chlore – utilisant du l'O₂, de l'O₃ ou de l'acide peracétique et du peroxyde d'hydrogène

Le dioxyde de chlore est fabriqué à partir de chlorate de sodium qui est synthétisé selon la réaction suivante par électrolyse de la saumure :



La production d'une mole de chlorate de sodium produit 3 moles de dihydrogène fatal. Il y a donc dans ce processus une source de dihydrogène « gratuite » et non exploitée. D'après l'INERIS (INERIS, 2001) il faut entre 20 et 50 kg NaClO₃/tonne de pâte à papier.

C) Estimation de la quantité d'hydrogène fatal produit par une papeterie

Pour cette étude nous prendrons la papeterie de Fibre Excellence à Saint Gaudens en Occitanie, nous savons qu'ils utilisent du chlorate de sodium dans leur procédé et faisons donc l'hypothèse que leur pâte est blanchie selon la séquence ECF.

Nous savons que la papeterie produit environ 300 000 tonnes par an de pâtes blanchies à base de bois de feuillus ainsi que de bois de résineux. Ces tonnes de pâtes sont transformées à partir de 1 100 000 tonnes de bois (Fibre excellence, 2019).

De même, toujours selon les dires de Fibre Excellence, 4 tonnes de bois sont nécessaires pour fabriquer 1 tonne de pâte à papier issues de forêts de feuillus et 4,8 tonnes pour le bois issu de forêts de résineux.

| Fibre excellence | | |
|----------------------|-------------------|----------------------------------|
| Bois | Tonne de bois/an | 1 100 000 Tonnes |
| | Feuillus mélangés | 4,0 Tonnes de bois/tonne de pâte |
| | Résineux | 4,8 Tonnes de bois/tonne de pâte |
| Pâte à papier | Feuillus mélangés | 275 000 Tonnes pâte/an |
| | Résineux | 229 167 Tonnes pâte/an |

Figure 20 : Estimation la quantité de pâte à papier produite - Fibre Excellence Saint- Gaudens

Nous retrouvons les quantités de pâtes à papier produites par le site. Mais la proportion des différentes essences n'étant pas connues, le choix a été fait de calculer cette quantité de pâte à papier via deux scenarii : 100% résineux et 100% feuillus mélangés. Nous obtenons donc un maximum de pâte, et donc de production de chlorate de sodium, pour la pâte issue de feuillus avec 275 000 tonnes de pâte par an et une quantité maximale de pâte issue de résineux avec 229 167 tonnes de pâte par an.

Il faudrait entre 20 et 50 kgNaClO₃/tonnes de pâte pour le blanchissement (INERIS, 2001).

| | valeur min | valeur max | |
|----------------------------------------------------------------------------|------------|------------|--------------------------------------|
| Production de chlorate Besoins NaClO ₃ par tonne de pâte | 20 | 50 | kgNaClO ₃ /tonnes de pâte |
| NaClO ₃ nécessaire pour toute la production annuelle | 4 583 | 13 750 | tonnes/an |

Figure 21 : Estimation des besoins en chlorate de sodium pour le blanchissement de la pâte à papier - Fibre Excellence Saint Gaudens

En prenant les valeurs extrêmes trouvées dans la littérature, nous obtenons une production de NaClO₃ comprise entre 4 583 et 13 750 tonnes/an.

Or selon la réaction : $\text{NaCl} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaClO}_3 + 3 \text{H}_2$

| Quantité de matière/ tonne NaClO ₃ (mol/tonne NaClO ₃) | |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------|
| NaClO ₃ | 9 395 |
| H ₂ | 28 185 |
| Masse/ tonne NaClO ₃ (kg/tonne NaClO ₃) | |
| H ₂ | 57 |

| Masse molaire (g/mol) | |
|-----------------------|----------|
| NaClO ₃ | 106,44 |
| H ₂ | 2,01588 |
| O ₂ | 31,99800 |

Figure 22 : Masse d'hydrogène par tonne de NaClO₃ produit

Nous obtenons donc 57kg de dihydrogène par tonne de NaClO₃ produit, soit, en reprenant les masses de NaClO₃ annuelles produites, entre 260 413 et 781 239 kg d'H₂.

Le potentiel de récupération de l'H₂ fatal est de l'ordre de 713 et 2 140 kg d'H₂ par jour en estimant que la papeterie fonctionne tous les jours de l'année.

D) Récupération et stockage de l'hydrogène fatal

La réaction pour produire du chlorate de sodium se fait par électrolyse de saumure NaCl, préalablement purifiée. Historiquement cette production se fait avec des électrolyseurs à mercure, mais ils sont remplacés par des électrolyseurs membranaires ou à diaphragme.

Le dégagement de dihydrogène se fait à la cathode, un système de stockage classique de dihydrogène peut être envisagé. D'autant plus que, si la saumure est hautement pure, le dihydrogène le sera aussi.

Actuellement, la plupart du dihydrogène co-produit est revendu pour la chimie, brûlé ou éventé. Nous allons considérer que l'électrolyse de la saumure se fait à partir d'électricité d'origine renouvelable, produisant ainsi du dihydrogène vert, pouvant alimenter la flotte de véhicule de la papeterie.

La masse volumique de l'hydrogène sous forme gazeuse (273K ; Patm) étant très faible, de l'ordre de 0,08988 kg/Nm³, il est donc nécessaire de le compresser afin de gagner en densité énergétique et de diminuer l'encombrement. Comme le dihydrogène est voué à être utilisé sur site par les véhicules, nous faisons l'hypothèse que la forme gazeuse comprimée est la plus pertinente à utiliser, c'est le bon compromis entre la perte engendrée par le stockage et l'énergie allouée pour garder le gaz sous cette forme.

a) Comportement du dihydrogène en fonction de la pression

Le dihydrogène se comporte comme un gaz parfait jusqu'à 4 000 psi, soit 275 bars. Au-delà, le dihydrogène occupera un volume plus important que celui théoriquement prédit par la loi des gaz parfaits $PV=nRT$. L'augmentation de la pression de compression accentue la divergence à cause des interactions nouvellement provoquées par la proximité des molécules de gaz, induisant une diminution de la densité énergétique du dihydrogène. Le gaz ne suit plus la loi des gaz parfaits mais $PV = znRT$, avec z : facteur de compressibilité.

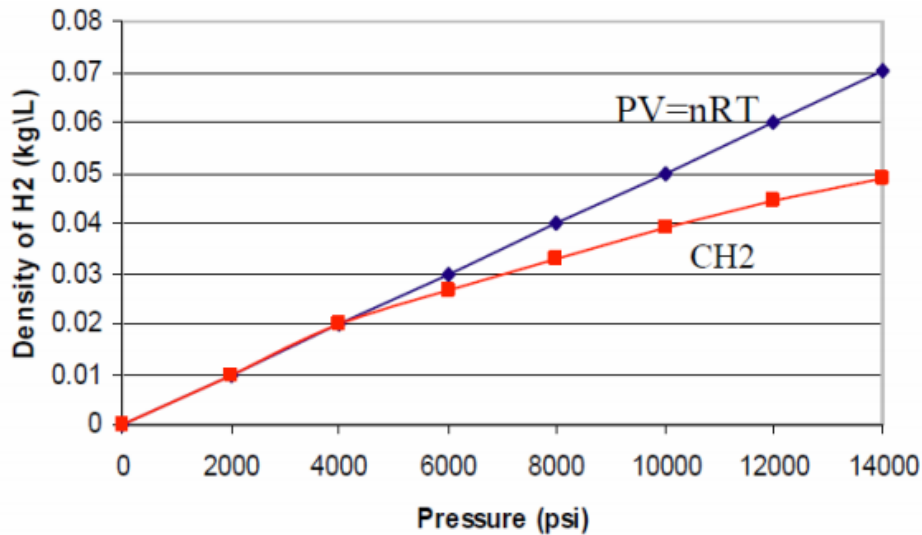


Figure 2 – Compressibilité de l'hydrogène à 21°C (source Dynetek)

Figure 23 : Comportement du dihydrogène en fonction de la pression

b) Consommation énergétique du stockage sous forme gazeuse

Nous pouvons distinguer 4 modes théoriques de compression : isotherme, isentropique, polytropique adiabatique et polytropique refroidi.

L'énergie utilisée par le compresseur permet de :

- Mettre en mouvement les différentes pièces mécaniques
- Vaincre tous types de frottement dus à la viscosité des gaz
- Réduire le volume initial

La technologie du compresseur conditionne le type de mode de compression, nous prendrons un travail de compression polytropique qui représente le mieux le travail de compression d'une machine réelle (Haberschill et Lallemand, 1987).

$$Wc = \frac{zRTasp}{\eta p} \times \frac{k}{(k-1)} \left[\left(\frac{Pref}{Pasp} \right)^{\frac{(k-1)}{k}} - 1 \right]$$

Wc : Consommation énergétique du compresseur (J/mole)
Tasp : Température initiale (K)
z : facteur de compressibilité
R : constante universelle des gaz parfaits égale à 8,3145 J/K/mole
 η_p : rendement polytropique
k : coefficient polytropique
Pref : pression en sortie
Pasp : pression en entrée

$$\text{Avec } \eta_p = \frac{k}{(k-1)} \times \frac{(\gamma-1)}{\gamma}; \gamma = 1,4$$

| | | | | |
|-----------------------------|------------------------------|------------|--------|--------|
| Paramètres | Pression de stockage | 700 | | Bars |
| | Température initiale | 353 | | Kelvin |
| | Facteur de compressibilité Z | 1,0006 | | |
| | Coefficient polytropique k | 1,28 | 1,35 | |
| Hydrogène à 700 bars | Masse molaire H2 | 2,01588 | | g/mol |
| | Consommation énergétique | 10 194 | 12 981 | J/mol |
| | | 1,40 | 1,79 | kWh/kg |

Figure 24 : Estimation de la consommation énergétique pour comprimer le dihydrogène, considéré comme gaz parfait, à 700 bars

Le stockage sous pression d'un gaz pouvant fragiliser les matériaux implique des réservoirs hautement performants coutent 100 fois plus cher que ceux utiliser pour le gaz naturel. Vous trouverez en annexe les différents types de matériaux compatibles avec l'hydrogène.

Les derniers types III et IV sous bicomposés, une couche dite « liner » métallique ou polymère empêche la perméation du dihydrogène et une couverte de renfort résiste aux contraintes et aux éventuels chocs causés par un accident de la route, dans le cas de la mobilité. La fonction d'étanchéité et de résistance mécanique sont traitées séparément pour les réservoirs bicomposés (CEA, 2012).

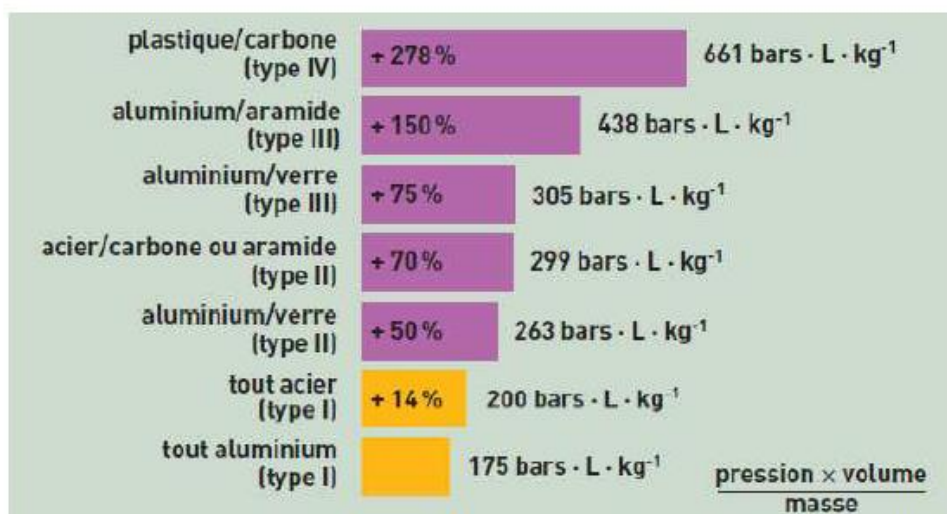


Figure 25 : Analyse comparée de l'indice de performance des différents types de réservoirs - (CEA, 2012)

Le Figure 25 illustre l'évolution de la performance des réservoirs au fil des technologies.

Les réservoirs de type I et II sont principalement utilisés pour du transport « par cadre ». Un ensemble de bouteilles cylindriques permet de transporter le dihydrogène par camion ou train à une pression d'environ 200 bars avant qu'il en soit compressé afin d'être utilisé dans les stations de distribution.

La norme demande un taux de fuite maximal de $1\text{cm}^3\text{H}_2/\text{L}_{\text{réservoir}}/\text{h}$ (INERIS, 2019). En prenant pour exemple un réservoir type IV de 300 L à 500 bars (MAHYTEC, 2019), soit une perméation de $0,0003\text{ m}_3/\text{h}$ et nous obtenons un échappement complet de l'hydrogène en 42 ans.

E) Estimation de la flotte de véhicules de transport de matières premières

Le bois issu des forêts arrive à la papeterie sous forme de grumes et les sous-produits de l'industrie du bois principalement sous forme de copeaux. Dans l'usine de Fibre Excellence à Saint Godens, la totalité du bois entrant dans l'usine a été transportée par camion. Une fois la totalité du bois réduit en copeaux, la cuisson peut avoir lieu dans un lessiveur afin de réduire la teneur en lignine à une température de $155/175^\circ\text{C}$ (INERIS, 2001) durant 1 à 2 heures.

Pour l'exemple de la papeterie Fibre Excellence de Saint- Gaudens, nous savons que le bois est approvisionné dans un rayon moyen de 200 km. Nous faisons l'hypothèse forte qu'une tournée équivaut au parcours de 200km en moyenne. En effet, les fournisseurs de déchets de bois tels que les scieries, se trouvent à quelques kilomètres de la papeterie et abaissent la moyenne de la distance parcourue. Nous obtenons donc un nombre de camions journalier entrants sur le site de l'ordre de 144 camions au Poids Total Autorisé en Charge (PTAC)cette 44 tonnes.

300 00 tonnes de pâte à papier sortent de l'usine chaque année. L'expédition s'effectue à 40% en France, 15% au Portugal/Espagne, 15% en Italie, 10% en Allemagne et le reste, que nous

négligerons, hors Europe. Nous prendrons pour hypothèse une distance moyenne de 900km, parcourue entre Saint-Gaudens et les autres pays. Le nombre de camions 44tonnes circulant en Europe au départ de Saint-Gaudens est de l'ordre de 31 camions.

| Fibre excellence | | | |
|-------------------------|---------------------------------------|------------------|-------------|
| | Bois entrant | 1 100 000 | Tonnes |
| | Pâte sortante | 300 000 | Tonnes |
| Camions entrants | Nombre de tournée de camions entrants | 25 000 | Nombre/an |
| | Flotte de camions | 114 | Nombre/jour |
| | Kilométrage annuel | 44 000 | Km/an |
| | Consommation de diesel | 16 148 | L |
| Camions sortants | Nombre de tournée camions sortants | 6 818 | Nombre/an |
| | Flotte de camions | 31 | Nombre/jour |
| | Kilométrage annuel | 198 000 | Km/an |
| | Consommation de diesel | 72 666 | L |

Figure 26 : Estimation de la flotte de véhicules - Fibre Excellence Saint Gaudens

Il y aurait donc au total 145 camions 44tonnes présents sur le site tous les jours, en supposant une année de 220 jours travaillés. En prenant comme consommation de diesel 36,7L/100km (GRDF, 2019), c'est bien 88 814 L de diesel qui sont consommés.

F) Estimation du potentiel de conversion de la flotte

Pour estimer le potentiel de conversion de la flotte, nous avons répertorié dans la littérature les équivalents diesel, c'est-à-dire la quantité de dihydrogène équivalente à la consommation de litre de diesel pour 100km, avec une transformation par une pile à combustible avec un rendement de 50%.

Or pour ce type de camion 44 tonnes, très peu de données sont disponibles. Nous avons donc estimé la consommation par rapport à un car, pour lequel nous avons la consommation électrique du moteur (GRDF, 2019).

| | PTAC (tonnes) | Consommation diesel (L/100km) | Consommation électrique (kWh/100km) | Consommation de dihydrogène (kgH2/100km) |
|---------------------------|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Véhicules Autocars | > 16 | 25,24 | 147 | 8,82 |
| Camions | > 40 | 36,7 | 214 | 12,84 |

Figure 27 : Estimation de la quantité de dihydrogène pour qu'un camion 44 tonnes parcourt 100km

Ainsi, en estimant que seul 90% du dihydrogène soit récupéré et injecté, entre 642 et 1 926 kg de dihydrogène par jour, entre 22% et 65% de la flotte en boucle locale pourrait être convertie. Elle correspond aux camions qui reviennent tous les jours sur le site de production du chlorate de sodium, c'est-à-dire les camions de matières premières.

La proportion de camions à convertir est à affiner avec les quantités réelles de chlorate de sodium utilisées pour la pâte.

| | Taille de la flotte convertie | Camions | Kilométrage | Quantité de dihydrogène à produire |
|-------------------------|--------------------------------|---------------|-----------------------|------------------------------------|
| | (%/taille totale de la flotte) | (Nombre/jour) | (Km/jours travaillés) | (KgH2/jour) |
| Camions entrants | 5% | 6 | 200 | 146 |
| | 10% | 11 | 200 | 293 |
| | 20% | 23 | 200 | 586 |
| | 50% | 57 | 200 | 1 464 |
| | 100% | 114 | 200 | 2 928 |

Figure 28 : Estimation de la quantité de dihydrogène à produire pour alimenter les véhicules en boucle locale

G) Bénéfices environnementaux

Les transports sont les principaux émetteurs de NOx, même si cette tendance est à la baisse grâce aux mesures prises sur les pots catalytiques notamment avec la sévèrisation des normes Euro. La diminution de la pollution aux particules fines est également amorcée avec une diminution progressive et constante dans tous les secteurs.

Grâce aux mesures de diminution des particules, aujourd'hui les gaz d'échappement ne sont plus la principale source de particules fines. 90% des émissions proviennent des systèmes de freinage et de l'abrasion des pneus sur les routes. Les voitures hydrogène présentent l'avantage de posséder frein régénératif, induisant une sollicitation moins importante des plaquettes de frein.

| | unités | DIESEL | ESSENCE (E85) | HYDROGENE | Domages |
|---------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------|------------------------------|------------------|--------------------------------------------------|
| Emissions CO₂ | (kgCO ₂ eq/L) | 3,16 | 1,47 | 0 | Dérèglement climatique |
| Particules matter (particules fines) | (mg/km) | Euro 4 : 25 Euro 5 : 5 Euro 6 : 4,5 | Euro 5/6 : 5 | 4,05 | Troubles respiratoires et cardiovasculaires |
| CO | (mg/km) | Euro 4/5/6 : 500 | Euro 4/5/6 : 1 000 | 0 | Troubles respiratoires et désagréments oculaires |
| Emissions NO_x | (mg/km) | Euro 4 : 250 Euro 5 : 180 Euro 6 : 80 | Euro 4 : 80 Euro 5/6 : 60 | 0 | Troubles respiratoires et cardiovasculaires |

Figure 29 : Comparaison des émissions par type de véhicules - source : Giec 2013 et normes euro

L'OMS dans sa récente publication « Lignes directrices relatives au bruit dans l'environnement » (OMS, 2018) suggère d'abaisser les niveaux sonores en journée à moins de 53 dB L_{den} et nocturnes à moins de 45 dB L_n. Au-delà de ces seuils, les effets négatifs sur la santé sont importants.

Cependant, ces chiffres sont bien en-deçà des limites de la législation actuelle :

| Niveaux sonores LAeq (dB) | Chemin de fer | LGV | Routes et autoroutes |
|----------------------------------|----------------------|------------|-----------------------------|
| Jour (6h-22h) | 73 | 68 | 68 |
| Nuit (22h-6h) | 65 | 62 | 62 |

Tableau 1: Limites de bruit des infrastructures terrestres à proximité des habitations

(Arrêté du 5 mai 1995 relatif au bruit des infrastructures routières - Légifrance, 1995)

(Arrêté du 8 novembre 1999 relatif au bruit des infrastructures ferroviaires - Légifrance, 1999)

Or les différents véhicules de la papeterie traversent chaque jour des lieux habités. Le bruit d'un camion diesel roulant à 30 km/h pour un observateur à 20 m de distance est estimé à 85 dB, le camion hydrogène possède l'avantage d'être moins bruyant que les véhicules thermiques dans cette gamme de vitesse avec un bruit d'environ 56 décibels. Au-delà de 30 km/h le bruit de roulement et aérodynamiques couvrent les bruits mécaniques du véhicule thermique donc le véhicule électrique perd son avantage.

| | | | |
|------------------|------------------------------|--------|-----------------------------|
| Flotte | Nombre de camions | 44 | |
| | Consommation | 36,7 | L/100km |
| | Kilométrage annuel | 44 000 | km/an |
| Hydrogène | Emissions CO ₂ eq | 0 | tonnesCO ₂ eq/an |
| | Emissions particules | 7,84 | kg/an |
| | Emissions CO | 0 | kg/an |
| Diesel | Emissions CO ₂ eq | 2 245 | tonnesCO ₂ eq/an |
| | Emissions particules | 8,71 | kg/an |
| | Emissions CO | 968 | kg/an |

Figure 30 : Les bénéfices environnementaux de conversion d'une flotte de 44 véhicules

En convertissant 44 camions 44 tonnes faisant 44 000 km par an, du réservoir à la roue, la flotte devient une flotte « zéro émissions de carbone » et « zéro émission de monoxyde de carbone ». Elle diminue par ailleurs ses particules fines de 10% par rapport à des camions diesel.

La production de chlorate de sodium avec récupération du dihydrogène fatal pourrait permettre de décarboner un tiers de la flotte de camion en boucle locale. Mais ce procédé est coûteux et surtout particulièrement dans le viseur de la police de l'eau du fait des effluents pollués, qui comptent parmi les plus dangereux des eaux industrielles. Les papeteries transforment progressivement leur procédés vers des procédés à faible utilisation de chlore (SUEZ, 2015).

III – Valorisation des co-produits : écosystème hydrogène en boucle fermée

A) Oxygène : co-produits de l'électrolyse

Lors de la production de dihydrogène par électrolyse de l'eau, de l'oxygène et de la chaleur sont également produits. Or l'industrie papetière à besoin notamment de l'oxygène dans les processus de blanchiment de la pâte et de fabrication d'ozone, servant également à blanchir la pâte. En effet, comme dit précédemment, nous faisons l'hypothèse que Fibre Excellence Saint-Gaudens blanchit sa pâte à papier selon des séquences ECF, c'est-à-dire en utilisant du dioxyde de chlore, de l'O₂, du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone

Nous allons donc estimer la quantité de co-produits issus de l'électrolyse de l'eau lors de l'installation d'un électrolyseur.

Rappelons que la réaction de l'électrolyse de l'eau est : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$

| | | | |
|------------------|----------------------------------|--------|------------------------------------|
| Hydrogène | Quantité d'hydrogène | 1 | kgH ₂ |
| Oxygène | Masse molaire dioxygène | 31,998 | g/mol |
| | Quantité de dioxygène co-produit | 7,936 | kgO ₂ /kgH ₂ |
| Chaleur | Rendement électrolyseur | 65 | % |
| | Quantité de chaleur co-produite | 18 | kWh/kgH ₂ |

Figure 31 : Estimation de la quantité de co-produits par jour

Lors de la production de dihydrogène, c'est environ 8 kg de dioxygène et 18 kWh de chaleur qui sont co-produits.

B) Procédés de blanchiment : Estimation des besoins en dioxygène

Comme expliqué dans le paragraphe II-B), le procédé de blanchiment requiert une délignification de la pâte qui se fait au dioxygène, qui constitue une étape standard dans la production de pâte chimique blanchie selon la séquence ECF. Cette étape permet d'éliminer entre 40 et 75% de la lignine résiduelle après la phase de cuisson (Makar et al., 1975).

La pâte est traitée dans une tour sous pression à 90-100°C à cause de la faible solubilité du dioxygène dans le mélange alcalin il convient d'ajouter 5-25 kgO₂/Adt sous forme liquide. Adt signifie Air Dry Ton et correspond à un bois dont la teneur en humidité de la pulpe est inférieure ou égale à 10% (INERIS, 2001).

Pour rappel, nous avons obtenu une estimation pour le site de Fibre Excellence Saint-Gaudens de 275 000 tonnes de pâte par an issues de feuillus ou 229 167 tonnes de pâte par an issues de résineux, selon l'essence entrante. Nous ne connaissons effectivement pas les proportions d'essences entrantes utilisées par le site. Nous avons donc retenu la valeur correspondant à la pâte issue de résineux comme valeur de référence, puisqu'elle alimente principalement le marché de la pâte à papier.

| | | | | |
|----------------------|-------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------|
| Pâte à papier | feuillus mélangés | 275 000 | | Tonnes pâte/an |
| | résineux | 229 167 | | Tonnes pâte/an |
| | | valeur min | valeur max | |
| Oxygène | Besoins en oxygène | 5 | 25 | kg O ₂ /Adt |
| | O ₂ nécessaire pour la production annuelle | 1 146 | 6 875 | Tonne/an |
| | | 3 | 19 | Tonne/jour |

Figure 32 : Estimation de la quantité de dioxygène nécessaire pour le blanchiment de la pâte - Fibre Excellence Saint Gaudens

Entre 3 et 19 tonnes par jour de dioxygène sont nécessaires pour le processus de blanchiment. Cet intervalle pourra être précisé en fonction des essences utilisées puisqu'il faut en moyenne 12-15 kgO₂/ADt pour les pâtes issues de feuillus et 20-25 kgO₂/ADt pour les pâtes issues de résineux (BREF, 2015).

C) Procédés de blanchiment : estimation des besoins en ozone

a) Besoins en ozone

L'ozone est aujourd'hui utilisé dans les séquences de blanchiment TCF et ECF et à l'avantage de réagir à température et pression atmosphérique. Il est de plus toujours stocké sur le site contrairement au chlorate de sodium qui est la majorité du temps importé d'autres usines. La séquence TCF sera probablement la future séquence appliquée en papeterie, puisqu'il n'y a aucun rejet d'organochlorés et les effluents alcalins peuvent être brûlés sans risque de corrosion (Makar et al., 1975). Mais elle est pour le moment peu répandue du fait de son coût élevé (Lancaster et al. 1988), de la moins bonne stabilité de la blancheur mais également du stockage impossible de l'ozone, qui doit donc être produit en continu (Makar et al., 1975).

Il est nécessaire d'ajouter 4 à 8 kg O₃ par tonne de pâte (BREF, 2015), soit entre 3 et 6 tonnes par jour.

| | | | | |
|----------------------|-------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------|
| Pâte à papier | feuillus mélangés | 275 000 | | Tonnes pâte/an |
| | | valeur min | valeur max | |
| Ozone | Besoins en ozone | 4 | 8 | kg O ₃ /Adt |
| | O ₃ nécessaire pour la production annuelle | 917 | 2 200 | Tonne/an |
| | | 3 | 6 | Tonne/jour |

Figure 33 : Estimation de la quantité d'ozone nécessaire pour le blanchiment de la pâte à papier

b) Fabrication de l'ozone et besoins en dioxygène

L'ozone est produit sur place par décharge silencieuse, le dioxygène est partiellement ionisé lorsqu'il est soumis à une tension appelée tension disruptive, lors de son passage entre les deux électrodes comme dans la **Erreur ! Source du renvoi introuvable..**

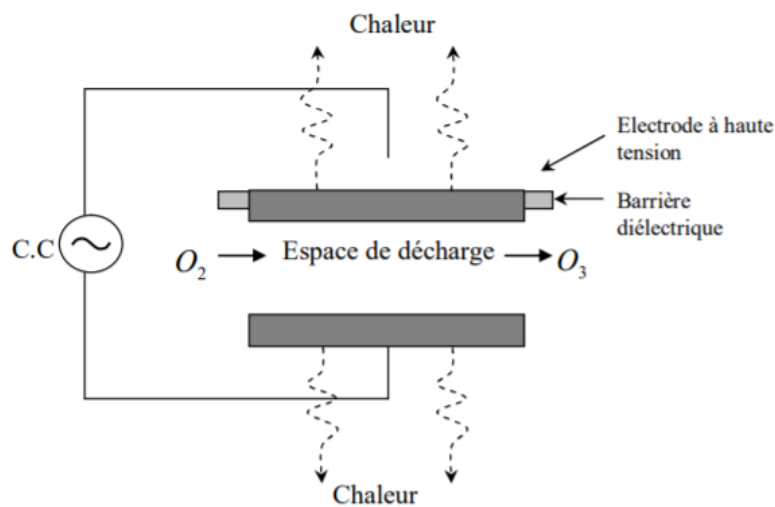
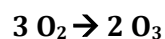


Figure 34 : Configuration d'une cellule de décharge électrique



$$H = +142.2 \text{ kJ/mol ; Patm (SUEZ, 2019)}$$

Cette réaction nécessite une très grande quantité d'énergie, environ 12 kWh/kgO₃ et 90-95% de l'énergie en entrée est dissipée sous forme de chaleur. Lorsque le dioxygène injecté est très pur, comme dans notre cas, il est nécessaire de le doper à l'azote qui permet une suite de réaction en chaîne améliorant l'efficacité de la réaction.

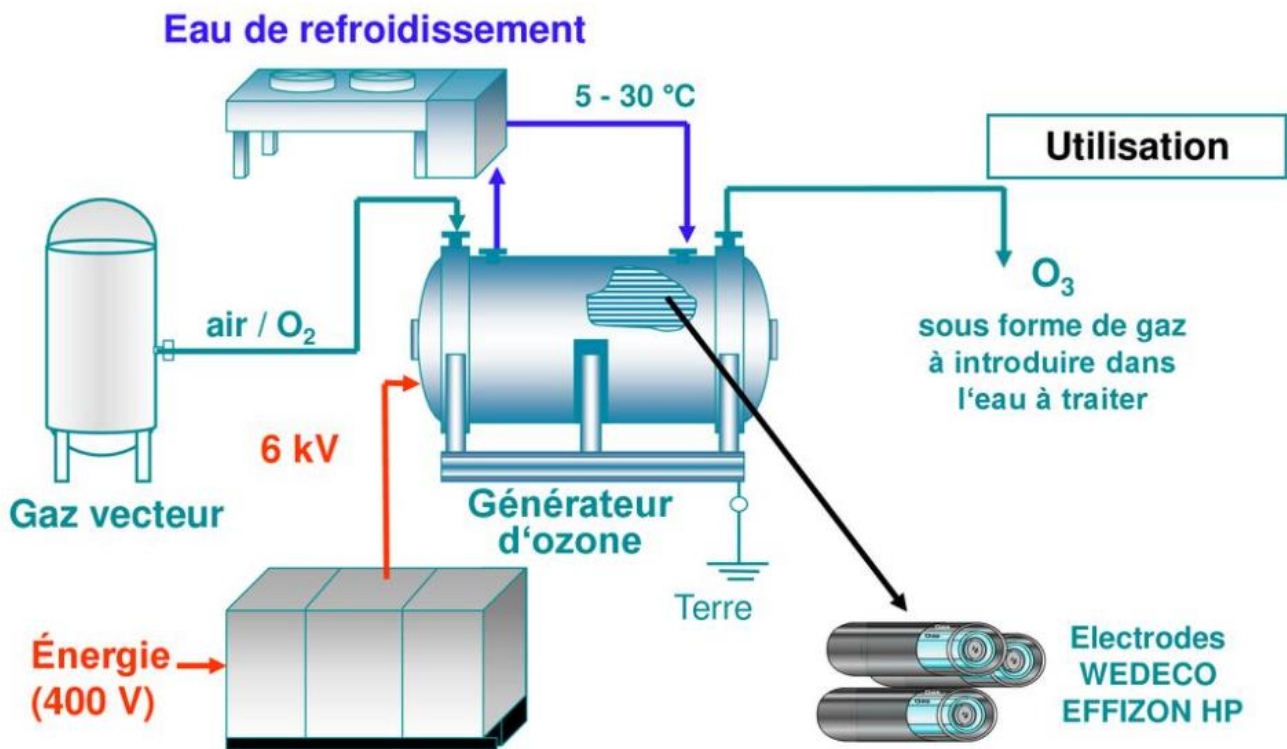


Figure 35 : Système de génération d'ozone - source : Water factory class nov 2017

L'énergie thermique peut être récupérée est de l'ordre de 10,8 – 11,4 kWh/kgO₃ en fonction du rendement de la machine.

La génération de 3 à 6 tonnes d'ozone par jour pourrait ainsi permettre la récupération de 32 400 à 68 400 kWh/jour.

| | | | | |
|----------------|---------------------------------|------|------|----------------------|
| Ozone | Quantité d'ozone | 1 | | kgO ₃ |
| Chaleur | Rendement générateur d'ozone | 5 | 10 | % |
| | Quantité de chaleur co-produite | 11,4 | 10,8 | kWh/kgO ₃ |

Figure 36 : Estimation de la quantité de chaleur co-produite par le générateur d'ozone

Pour produire 2kg d’ozone il est nécessaire d’apporter 3kg de dioxygène, soit entre 4 500 et 9 000 kg de dioxygène par jour pour pouvoir alimenter le processus de blanchissement. Or ce dioxygène se doit d’être liquide (carbagaz, 2017)

D) Dimensionnement de la production de dihydrogène pour alimenter les processus de blanchiment au dioxygène et à l’ozone

Comme explicité dans le paragraphe III-B) et III-C)a, la consommation de dioxygène dans une usine comme celle de Fibre Excellence est de l’ordre de 6 à 25 tonnes par jour, prenant en compte le dioxygène directement utilisé pour le blanchiment et celui pour la production d’ozone.

| | | | | |
|----------------------|-------------------------------------------------|---------|--------|------------------|
| Pâte à papier | résineux | 229 167 | | Tonnes pâte/an |
| Oxygène | Quantité de dioxygène nécessaire | 6 | 25 | Tonnes d'O2/jour |
| Hydrogène | Quantité de dihydrogène produit par électrolyse | 0,75 | 3,125 | Tonnes d'H2/jour |
| Chaleur | Rendement électrolyseur | 65 | | % |
| | Quantité de chaleur co-produite | 13 460 | 56 084 | kWh/jour |

Figure 37 : Estimation de la production de dihydrogène pour le processus de blanchiment de la pâte

Il faudrait donc entre 750 kg et 3,125 tonnes de dihydrogène, produit par électrolyse de l’eau par jour, pour alimenter la filière blanchiment de la papeterie. Cette quantité de dihydrogène est à ajouter à celle issue de la fabrication de chlorate de sodium.

C’est donc au total entre 1,392 et 5,051 tonnes de dihydrogène et entre 45,860 et 124,484 MWh de chaleur disponibles chaque jour sur le site.

E) Alimentation électrique nécessaire à l’alimentation de l’électrolyseur

Lors de l’électrolyse, l’électricité qui n’est pas convertie en dihydrogène et dioxygène est dissipée sous forme de chaleur. Cela équivaut pour un électrolyseur avec un rendement de 65% à une dissipation de l’ordre de 35% de l’électricité entrante.

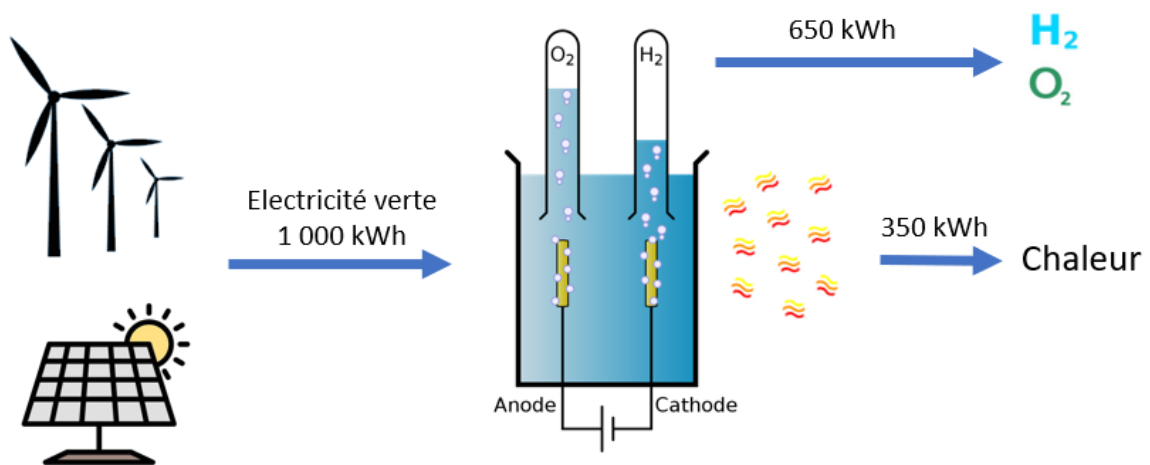


Figure 38 : Exemple de perte énergétique sous forme de chaleur lors de l'électrolyse de l'eau

Pour produire la quantité de dihydrogène nécessaire au blanchiment de la pâte, il faut compter entre 38,46 et 160.24 MWh d'électricité verte par jour en prenant le PCI du dihydrogène à 33,33kWh/kg.

Le mix électrique vert français est principalement composé d'hydraulique, d'éolien et de solaire comme l'indique la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

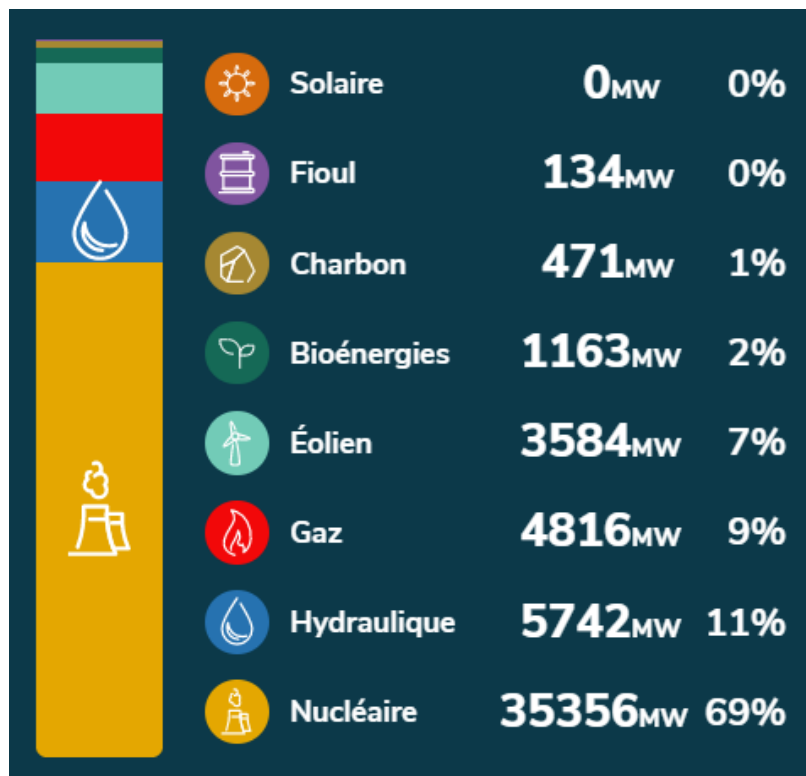


Figure 39 : Production d'électricité par filière en France - source: RTE eco2mix

Nous prendrons dans notre cas d'étude une alimentation uniquement par des parcs éoliens ou solaires. Nous remarquons que la puissance installée en éolien est doublée par rapport à celle du solaire, or cela n'est pas proportionnel à la production effective, il faut prendre en compte le facteur de charge de ces unités de production.

Le facteur de charge correspond au rapport entre l'énergie réellement produite et l'énergie potentiellement produite lors d'un fonctionnement à pleine puissance de l'unité. Concrètement dans notre cas, cela correspond au rapport entre l'énergie solaire ou éolienne produite et l'énergie qui aurait été produite dans des conditions optimales d'irradiation solaire et de vents.

a) Alimentation éolienne

En France, le facteur de charge éolien mensuel moyen est de 24,7% en 2019 (source : RTE, bilan-électrique). Toujours avec notre cas d'étude de Saint-Gaudens, nous avons cherché à connaître le taux de charge de la région Occitanie, dans laquelle se trouve la papeterie, et ainsi permettre d'estimer le nombre d'éoliennes nécessaires pour alimenter à 100% l'électrolyseur.

| | | | |
|---------------|----------------------------|-------|-----------------|
| Eolien | Puissance installée | 1646 | MW |
| | Production | 3561 | GWh |
| | Facteur de charge | 24,70 | % |
| | Production par MW installé | 2,16 | GWh/MWéolien/an |

Figure 40 : Données de production d'électricité par les éoliennes en Occitanie en 2019 - (RTE, 2020)

Le facteur de charge en Occitanie est supérieur à la moyenne nationale avec 2 317 HEPP (heures équivalent pleine puissance) avec une production d'environ 2,3 GWh pour une éolienne d'1 MW installée.

| | | | |
|---------------------------|-----|-------|-----------|
| Hydrogène | 750 | 3 125 | kg/j |
| Energie nécessaire | 38 | 160 | MWh/j |
| | 14 | 58 | GWh/an |
| Equivalent éolien | 6 | 25 | MW éolien |

Figure 41 : Estimation de la puissance éolienne à installer pour fournir le dioxygène, co-produit de l'électrolyse de l'eau

La puissance éolienne nécessaire pour fournir le dioxygène du blanchiment est de 6 à 25 MW éolien, avec une production de 750 à 3 125 kg d'H₂ par jour.

En Occitanie en 2019 il y a 851 éoliennes implantées, ce qui équivaut à 1 619 MW éolien. Nous avons donc des éoliennes en moyenne d'une puissance de 1,9 MW, mais de nombreux parcs sont en cours de repowering, avec une augmentation significative de la puissance nominale, donc ce chiffre sous-estime la puissance d'une éolienne lorsque le projet sortira de terre, environ 3 ans après le début des études.

En se basant sur 1,9 MW par éolienne, il faudrait donc entre 3,1 et 13,1 éoliennes pour subvenir au besoin de la papeterie en dioxygène.

b) Alimentation solaire

En France, le facteur de charge solaire mensuel moyen est de 13,5 % en 2019 (source : RTE, bilan-électrique).

| | | | |
|----------------|----------------------------|-------|-------------------|
| Solaire | Puissance installée | 2094 | MW |
| | Production | 2552 | GWh |
| | Facteur de charge | 13,91 | % |
| | Production par MW installé | 1,22 | GWh/MW solaire/an |

Figure 42 : Données de production d'électricité par les parcs solaires en Occitanie en 2019 - (RTE, 2020)

Le facteur de charge en Occitanie est supérieur à la moyenne nationale avec 1 218 HEPP (heures équivalent pleine puissance) avec une production d'environ 1,22 GWh par mégawatt solaire installé.

| | | | |
|---------------------------|-----|-------|------------|
| Hydrogène | 750 | 3 125 | kg/j |
| Energie nécessaire | 38 | 160 | MWh/j |
| | 14 | 58 | GWh/an |
| Equivalent solaire | 12 | 48 | MW solaire |

Figure 43 : Estimation de la puissance solaire à installer pour fournir le dioxygène, co-produit de l'électrolyse de l'eau

La puissance solaire nécessaire pour fournir le dioxygène du blanchiment est de 12 à 48 MW solaire. Or il faut entre 2 et 3 hectares par MWc (CEREMA, 2017), soit entre 26 et 144 hectares de parc photovoltaïque pour alimenter l'usine en oxygène et donc en hydrogène vert.

F) Potentiel d'alimentation de la flotte de véhicule

Nous avons déterminé la conversion potentielle de la flotte de véhicule avec l'hydrogène fatal, co-produit de la production de chlorate de sodium. Avec le dihydrogène produit par électrolyse la totalité de la flotte pourrait être entièrement convertie, et même plus.

| | Taille de la flotte conv | Camions | Kilométrage | Quantité de dihydrogène à produire |
|-------------------------|--------------------------|---------------|-------------------|------------------------------------|
| | (%/taille totale de la f | (Nombre/jour) | m/jours travaillé | (KgH2/jour) |
| Camions entrants | 5% | 6 | 200 | 146 |
| | 10% | 11 | 200 | 293 |
| | 22% | 25 | 200 | 644 |
| | 65% | 74 | 200 | 1 903 |
| | 100% | 114 | 200 | 2 928 |

Figure 44 : Estimation de la quantité de dihydrogène à produire pour alimenter les véhicules en boucle locale

G) Solutions de valorisation du dihydrogène excédentaire

a) Injection dans le réseau de gaz naturel – verdissement du réseau

Le dihydrogène excédentaire pourrait être utilisé pour décarboner le reste de la chaîne ou pour décarboner le réseau de gaz naturel.

Comme le gaz de ville ou le gaz naturel, l'H₂ est facilement transportable par gazoduc. Un réseau de pipelines dense permettrait une centralisation de la production d'hydrogène et une distribution de grande ampleur. Une poignée d'entreprises exploite des réseaux 100% H₂, telles que Air Liquide, Air Products, Linde et Praxair.

Le dihydrogène a la faculté d'être miscible avec les autres gaz, à la fin de la seconde guerre mondiale le réseau public de gaz était alimenté par de l'hydrogène à 50%. Le mélange d'hydrogène et l'injection dans le réseau n'est donc pas une nouveauté et pourrait constituer une alternative à la création de nouveaux gazoducs coûteux. Mais des avancées technologiques sont encore attendues sur la séparation en fin de parcours de l'hydrogène et des autres constituants de l'hythane.

En Europe, il existe déjà des réseaux de gazoduc dédiés à l'hydrogène. Bien que leur implantation soit majoritairement vouée à l'utilisation de l'H₂ dans les entreprises grandes consommatrices comme par exemple les raffineries ou les usines pétrochimiques.

A titre d'exemple, nous pouvons citer le gazoduc hydrogène exploité par Air Liquide depuis 1966 dans le nord de la France, la Belgique, les Pays-Bas et l'Allemagne. Le réseau est constitué de 240 km de tuyaux pouvant contenir annuellement environ 250 millions de Nm³ (AFHY PAC, 2019).



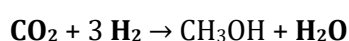
Figure 45 : Réseau de pipelines - Air Liquide 2020

Les réseaux actuels sont composés de canalisations souterraines en acier. D'après le rapport de GRDF (GRDF, 2019) l'hydrogène ne présenterait pas un risque de fragilisation de l'acier et des soudures s'il est mélangé au gaz naturel dans une proportion inférieure à 20%. Mais les autorisations administratives pour injecter le dihydrogène ne sont pas encore données.

b) Hydrogénation du CO₂

L'hydrogénation du CO₂ consiste à la réduction de celui-ci grâce à une source d'électrons, comme ceux issus des énergies renouvelables, ou un réducteur chimique comme le dihydrogène.

Le CO₂ peut être réduit pour former du méthanol selon la réaction suivante :



$$\Delta_r H^\circ = -106 \text{ kJ/mol}, G = -79 \text{ kJ/mol}; S = -88 \text{ J/(mol.K)}; \text{catalyseurs : Cu/Zn/Al}_2\text{O}_3$$

C'est une forme de stockage de l'énergie intéressante puisqu'elle est facilement manipulable et que méthanol possède de nombreuses applications telles que des applications industrielles ou en tant que carburant.

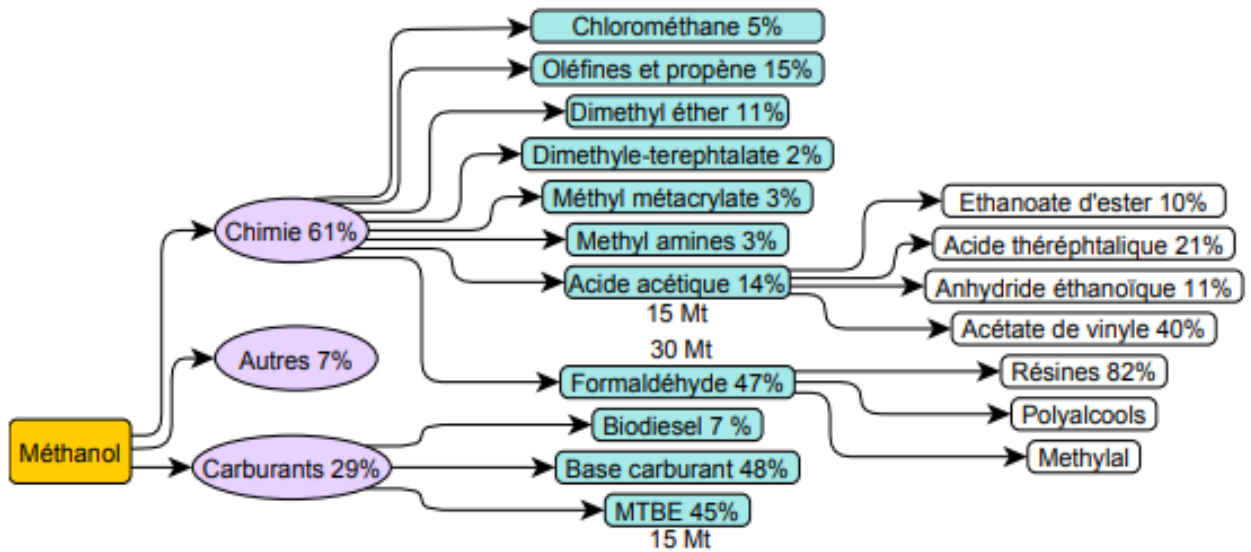
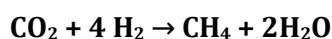


Figure 1.8 – Principales voies d'utilisation du méthanol à l'échelle mondiale.

Figure 46 : Principales voies d'utilisation du méthanol à l'échelle mondiale - (Arab, 2018)

Mais une mole d'H₂O est recrée lors de l'hydrogénation jusqu'au méthanol, cela veut dire qu'1/3 de l'énergie de départ est gaspillée en admettant que le dihydrogène est issu de l'électrolyse de l'eau.

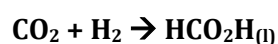
En poussant la réduction du CO₂ jusqu'au méthane, nous obtenons la réaction de Sabattier suivante qui est très favorable. Nous retrouvons la réaction de méthanation approchée dans le paragraphe I-C)c).



$\Delta_r H^\circ = -230 \text{ kJ/mol}$, $G = -193 \text{ kJ/mol}$; $S = -125 \text{ J}/(\text{mol.K})$; 200°C; catalyseurs: NI ou RU/Al₂O₃
(Marc Fontecave, 2014)

Mais la même remarque que pour le méthanol s'applique, la moitié de l'énergie de départ est gaspillée.

La formation d'acide formique selon la réaction suivante constitue la réaction avec le meilleur rendement énergétique mais thermodynamiquement défavorisée, en pratique il faut déplacer l'équilibre.



$\Delta_r H^\circ = -31.2 \text{ kJ/mol}$, $G = 32.9 \text{ kJ/mol}$; $S = -215 \text{ J}/(\text{mol.K})$ (Marc Fontecave, 2014)

L'acide formique est deux fois plus dense en énergie massique que l'hydrogène à température et pression ambiante, ce qui est équivalent à la densité énergétique massique d'un hydrogène comprimé à 350 bars. De plus, dilué à dès 85% il n'est plus inflammable.

Il présente des usages industriels et agricoles, notamment pour la production de cuir, de caoutchouc ou en tant que conservateur car c'est un excellent antibactérien.

Ces solutions constituent des propositions de recyclage du CO₂ qui pourrait alors fermer le cycle du carbone par une succession d'hydrogénation et des agrocarburants, grâce au réducteur chimique qu'est l'hydrogène vert.

CONCLUSION

La décarbonisation de l'industrie papetière passe par l'optimisation et le verdissement des procédés déjà en place mais aussi par l'appui de nouvelles technologies telles que celles de l'électromobilité. L'hydrogène en tant que vecteur d'énergie permettrait de décarboner massivement la flotte captive de camions, tout en assurant profitabilité nouvelle.

En effet, la récupération de certains co-produits, pour l'heure délaissés ou simplement non utilisés dans une optique d'efficacité énergétique, pourrait permettre aux industriels de la pâte à papier de produire localement leur « carburant » de demain. Ce dihydrogène fatal, issu de la production de chlorate de sodium, n'est pourtant pas une valeur sûre d'avenir puisque les normes environnementales préconisent la diminution des intrants chlorés et nous pouvons visualiser à terme un arrêt total de cette utilisation.

Mais d'autres procédés de blanchissement existent, comme le blanchiment au dioxygène ou à l'ozone, n'excluant pas la conversion de la flotte à l'hydrogène, bien au contraire. La production de dioxygène par électrolyse de l'eau pourrait avoir un bénéfice multiple :

- La production sur site d'un dioxygène pur utilisable dans les procédés de blanchiment et de production d'ozone
- La co-production de dihydrogène pour la mobilité électrique décarbonée, alimentant la totalité de la flotte de camions
- La production de chaleur pouvant alimenter d'autres industries ou réseaux de chaleur

De plus, l'excès de dihydrogène peut être valorisé dans de nombreux processus de recyclage du CO₂ ou, dans un futur proche, être injecté dans le réseau de gaz public. Ces utilisations annexes, additionnées à la valorisation de la chaleur, contribuent à limiter l'utilisation d'énergies fossiles.

Le dihydrogène est indissociable de l'aventure spatiale dont il en a fait une réussite industrielle, avec l'avènement de l'ère de l'énergie renouvelable, il redevient un allier de poids dans le stockage de l'énergie fatale. La création d'un écosystème dense, regroupant producteurs, industriels et particuliers pourrait marquer le début d'une nouvelle économie, encouragée par les différentes institutions publiques.

L'industrialisation croissante de la production des piles à combustible, électrolyseurs et réservoirs permet à un nouveau marché de croître, faisant de l'hydrogène le frère d'arme de la transition énergétique.

BIBLIOGRAPHIE

- « Accord de Paris – État des ratifications | CCNUCC ». s.d. Consulté le 7 mars 2020.
<https://unfccc.int/fr/node/513>.
- « ANCRE-2019-Position-paper-H2-Naturel.pdf ». s.d. Consulté le 30 septembre 2020.
<https://www.allianceenergie.fr/wp-content/uploads/2020/04/ANCRE-2019-Position-paper-H2-Naturel.pdf>.
- « Arrêté du 5 mai 1995 relatif au bruit des infrastructures routières - Légifrance ». s. d. Consulté le 1 octobre 2020.
<https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/JORFTEXT000000533013/2020-10-01/>.
- « Arrêté du 8 novembre 1999 relatif au bruit des infrastructures ferroviaires - Légifrance ». s. d. Consulté le 1 octobre 2020.
<https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000000384551/>.
- « Arrêté type - Rubrique n° 236 bis : Hydrogène gazeux (Dépôts et centrales d') | AIDA ». s. d. Consulté le 1 octobre 2020. https://aida.ineris.fr/consultation_document/11061.
- BeCloud.com. s. d. « Effluents industriels Industries de la pâte à papier et papeteries ». Consulté le 1 octobre 2020. <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/quelles-eaux-a-traiter-pourquoi/les-effluents-industriels/industries-de-la-pate-a-papier-et-papeteries>.
- « Biocarburants ». s. d. Ministère de la Transition écologique. Consulté le 1 octobre 2020. <https://www.ecologie.gouv.fr/biocarburants>.
- Blanchard, Christiane. s. d. « Propulsion hydrogène pour bateaux fluviaux », 20.
- Buswell, A. M., et H. F. Mueller. 1952. « Mechanism of Methane Fermentation ». *Industrial & Engineering Chemistry* 44 (3): 550-52. <https://doi.org/10.1021/ie50507a033>.
- CEA. 2012. « Technologies de l'hydrogène ».
- . 2019. « L'hydrogène ». Articles & Dossiers:L'essentiel sur. CEA/Découvrir & Comprendre. 10 janvier 2019.
<http://www.cea.fr/comprendre/Pages/energies/renouvelables/essentiel-sur-hydrogene.aspx>.
- « CL-DS7-Data-Sheet_500bar-200L-300L.pdf ». s. d. Consulté le 1 octobre 2020.
http://www.mahytec.com/wp-content/uploads/2019/07/CL-DS7-Data-Sheet_500bar-200L-300L.pdf.
- « Conditions-techniques-economiques-injection-hydrogene-reseaux-gaz-rapport-2019.pdf ». s. d. Consulté le 1 octobre 2020.
<http://www.grtgaz.com/fileadmin/plaquettes/fr/2019/Conditions-techniques-economiques-injection-hydrogene-reseaux-gaz-rapport-2019.pdf>.

Deghedri, Layane. 2009. « Sélectivité de catalyseurs au nickel: modification et caractérisation contrôlées par site », 242.

Ducamp, Julien. s. d. « Conception et optimisation d'un réacteur-échangeur structuré pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthane de synthèse dédié à la filière de stockage d'énergie électrique renouvelable », 269.

Energylab. 2017. « La filière hydrogène-énergie en France ».

« EUR-Lex - 121050 - EN - EUR-Lex ». s. d. Consulté le 1 octobre 2020. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=LEGISSUM:121050>.

« Fibre excellence ». s. d. Consulté le 1 octobre 2020. <http://www.fibre-excellence.fr/fibre-excellence-st-gaudens.php>.

« Fiche 1.2 - Données physicochimiques rev. fev2018 - ThA.pdf ». s. d. Consulté le 30 septembre 2020. <http://www.afhypac.org/documents/tout-savoir/Fiche%201.2%20-%20Donn%C3%A9es%20physicochimiques%20rev.%20fev2018%20-%20ThA.pdf>.

« Fiche 3.1.1 - Production à partir de fossiles - rev nov2019 Th A.pdf ». s. d. Consulté le 1 octobre 2020. <http://www.afhypac.org/documents/tout-savoir/Fiche%203.1.1%20-%20Production%20%C3%A0%20partir%20de%20fossiles%20-%20rev%20nov2019%20Th%20A.pdf>.

« GNV, diesel et électrique : comparer coût possession véhicule - GRDF.FR ». s. d. Consulté le 1 octobre 2020. <https://www.grdf.fr/institutionnel/role-transition-ecologique/rouler-propre-gnv-biognv/passer-au-gnv/tco-vehicule-diesel-gnv>.

Haberschill, Ph, et A Lallemand. 1987. « Refroidissement des compresseurs de pompes à chaleur par injection de liquide ». *International Journal of Refrigeration* 10 (2): 97-102. [https://doi.org/10.1016/0140-7007\(87\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0140-7007(87)90027-2).

HAIJAJI. 2011. « ACV exergétique de systèmes de production d'hydrogène ». « Hydrogen From Biomass | France ». s. d. Haffner Energy. Consulté le 1 octobre 2020. <https://www.haffner-energy.com>.

IAE. 2019. « World Energy Statistics ». <https://www.iea.org/reports/world-energy-statistics-2019>.

John C. Kotz. 2015. *Chemistry and chemical reactivity Ninth Edition*.

« La nutrition des plantes en chiffres | Unifa ». s. d. Consulté le 1 octobre 2020. <https://www.unifa.fr/statistiques-du-secteur>.

« Le fonctionnement d'une voiture à hydrogène ». s.d. Consulté le 1 octobre 2020. <https://www.h2-mobile.fr/dossiers/fonctionnement-voiture-hydrogene-comment-ca-marche/>.

« Les dispositions du PLUi en matière de photovoltaïque ». 2017, 12.

Makar, A. B., K. E. McMartin, M. Palese, et T. R. Tephly. 1975. « Formate Assay in Body Fluids: Application in Methanol Poisoning ». *Biochemical Medicine* 13 (2): 117-26. [https://doi.org/10.1016/0006-2944\(75\)90147-7](https://doi.org/10.1016/0006-2944(75)90147-7).

« nh3_riskanalysis_final.pdf ». s.d. Consulté le 1 octobre 2020. https://nh3fuelassociation.org/wp-content/uploads/2013/01/nh3_riskanalysis_final.pdf.

« noise-guidelines-exec-sum-fre.pdf ». s.d. Consulté le 1 octobre 2020. https://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0010/383923/noise-guidelines-exec-sum-fre.pdf?ua=1.

Nouvelle, L'Usine. 2018. « La dernière chance du superéthanol-E85 - L'Usine Energie », janvier. <https://www.usinenouvelle.com/article/la-derniere-chance-du-superethanol-e85.N645843>.

« Oxydation et désinfection par l'ozone - Génération d'ozone - Degremont® ». s.d. Consulté le 1 octobre 2020. <https://www.suezwaterhandbook.fr/procedes-et-technologies/oxydation-desinfection/oxydation-et-desinfection-par-l-ozone/generation-d-ozone>.

« Papier - Fabrication de pâte - Délignification à l'oxygène ». 2017. Carbagas. 22 février 2017. <https://industrie.carbagas.ch/fr/papier/fabrication-pate/delignification-loxygene>.

« piles à combustible ». s.d. Consulté le 1 octobre 2020. https://moodle.umons.ac.be/pluginfile.php/5918/mod_resource/content/1/piles_a_combustible.pdf.

« Plateforme MYRTE | Laboratoire Sciences Pour l'Environnement | Università di Corsica Pasquale Paoli | Université de Corse Pasquale Paoli ». s.d. Consulté le 1 octobre 2020. https://spe.universita.corsica/article.php?id_art=219&id_rub=659&id_site=60.

Prinzhofer, Alain, Isabelle Moretti, Joao Françolin, Cleuton Pacheco, Angélique D'Agostino, Julien Werly, et Fabian Rupin. 2019. « Natural Hydrogen Continuous Emission from Sedimentary Basins: The Example of a Brazilian H₂-Emitting Structure ». *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (12): 5676-85. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.119>.

« Pulp and paper-dec-2001_VF_1.pdf ». s. d. Consulté le 1 octobre 2020.
https://aida.ineris.fr/sites/default/files/directive_ied/Pulp%20and%20paper-dec-2001_VF_1.pdf.

Rakib, Abdelmajid. s. d. « Valorisation du méthane en hydrogène par reformage catalytique », 170.
« Rapport_Biogaz_web.pdf ». s. d. Consulté le 1 octobre 2020.
https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/Rapport_Biogaz_web.pdf.

« synthese_scenario-negawatt_2017-2050.pdf ». s. d. Consulté le 7 mars 2020.
https://www.negawatt.org/IMG/pdf/synthese_scenario-negawatt_2017-2050.pdf.

« Valoriser le CO₂ avec l'hydrogène : des catalyseurs d'hydrogénation ». s. d. Consulté le 1 octobre 2020.
<https://www.college-de-france.fr/site/marc-fontecave/course-2014-03-26-10h00.htm>.

ANNEXES

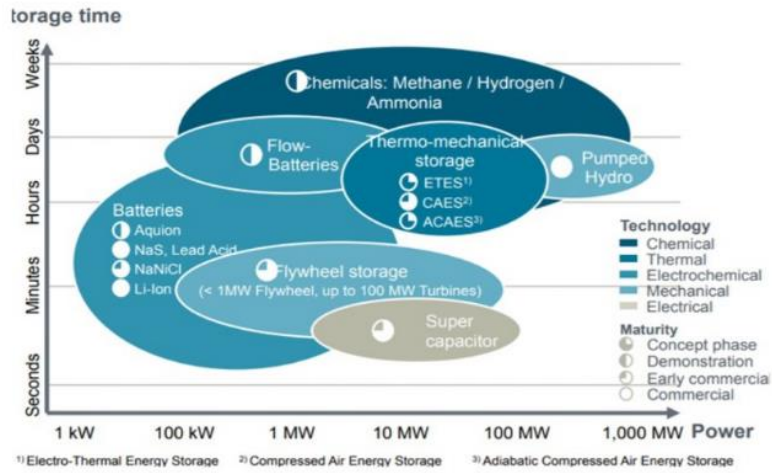


Figure 47 : Schéma représentatif des différentes capacités de stockage d'énergie

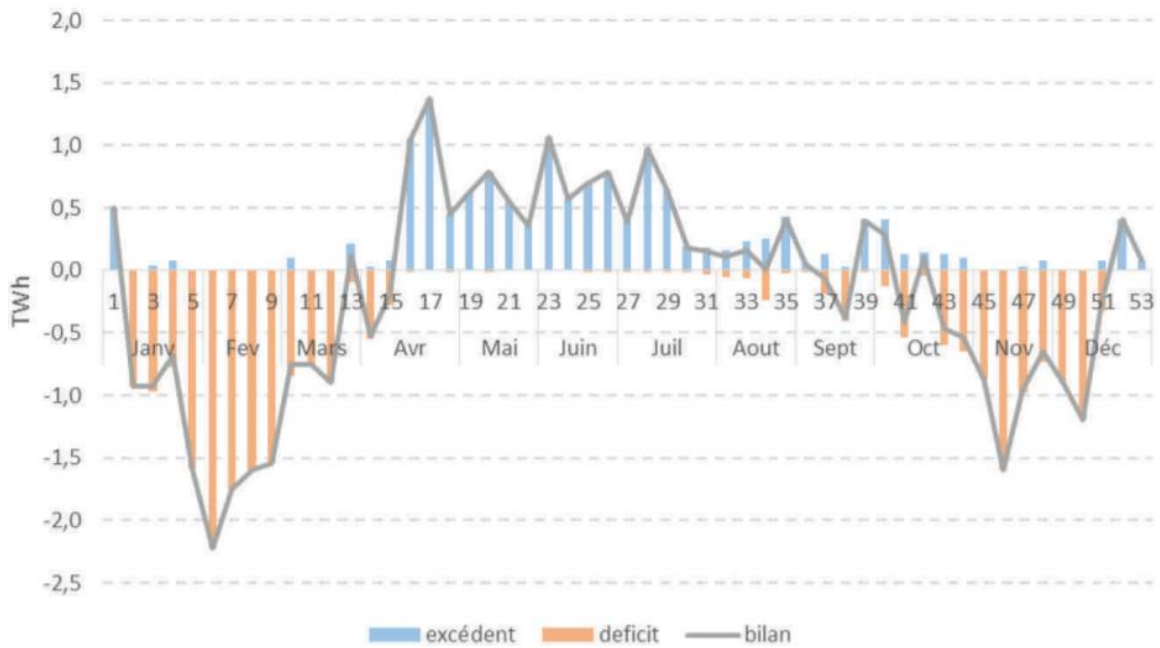


Figure 48 : Excédents et déficits de la production d'électricité en France en 2018

| Etape | Texaco (Trempe) | Shell (Chaudière de récupération) |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 - Production de gaz de synthèse (oxydation partielle) | $C_nH_m + (n/2)O_2 \rightarrow nCO + (m/2)H_2$ (6) | $C_nH_m + (n/2)O_2 \rightarrow nCO + (m/2)H_2$ (6) |
| 2 - Conversion du CO en H₂ et CO₂ + désulfuration | $nCO + nH_2O \leftrightarrow nCO_2 + nH_2$ (2bis) puis désulfuration | désulfuration puis $nCO + nH_2O \leftrightarrow nCO_2 + nH_2$ (2bis) |
| 3 - Elimination du CO₂ (étape optionnelle) | Décarbonatation | Décarbonatation |
| 4 - Purification de l'H₂ | Méthanisation ou PSA | Méthanisation ou PSA |
| <ul style="list-style-type: none"> • Méthanisation du CO et CO₂ résiduaire • PSA* | $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ (4) $CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$ (5) Adsorption sélective | $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ (4) $CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$ (5) Adsorption sélective |
| Remarques | | |
| - Pureté de l'H ₂ - Taux de récupération de l'H ₂ (à partir du gaz de synthèse) | 99,9% (PSA) 80 à 85% (PSA) | 99,9% (PSA) 80 à 85% (PSA) |

* La décarbonatation n'est pas nécessaire si le gaz de purge du PSA à faible PCI (2500 kJ/Nm³) peut être utilisé comme combustible dans l'unité.

Figure 49 : Etapes de l'oxydation partielle pour les technologies Texaco et Shell - source : AFHYPC

| Matière première | Procédé | Energie consommée (kJ/mole) |
|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| H₂O | Electrolyse ou Dissociation thermique | 282 kJ/mole (39 kWh/kg) * Cette énergie est à fournir sous forme électrique, pour une électrolyse à température ordinaire. Elle peut être fournie, partiellement sous forme thermique et partiellement sous forme électrique dans le cas d'une électrolyse à haute température. |
| CH₄ + H₂O | Reformage à l'eau | $CH_4 + H_2O(liq.) + 244 kJ = CO + 3 H_2$ $CO + H_2O(liq.) = CO_2 + H_2$ Bilan: 244 kJ pour 4 H ₂ Soit: 61 kJ/mole (8,5 kWh/kg) |
| C + H₂O | Réaction du gaz à l'eau | $C + H_2O (liq.) + 170 kJ = CO + H_2$ $CO + H_2 (liq.) = CO_2 + H_2$ Bilan: 170 kJ pour 2 H ₂ Soit: 85 kJ/mole (11,8 kWh/kg) |
| C₆H₉O₄ (biomasse) | Gazéification à l'eau | $C_6H_9O_4 + 2 H_2O (liq.) + 880 kJ = 6 CO + 6,5 H_2$ $6 CO + 6 H_2O (liq.) = 6 CO_2 + 6 H_2$ Bilan: 880 kJ pour 12,5 H ₂ Soit: 70 kJ/mole (9,7 kWh/kg) |

Figure 50 : Energie minimale nécessaire pour la production d'hydrogène - source : CEA

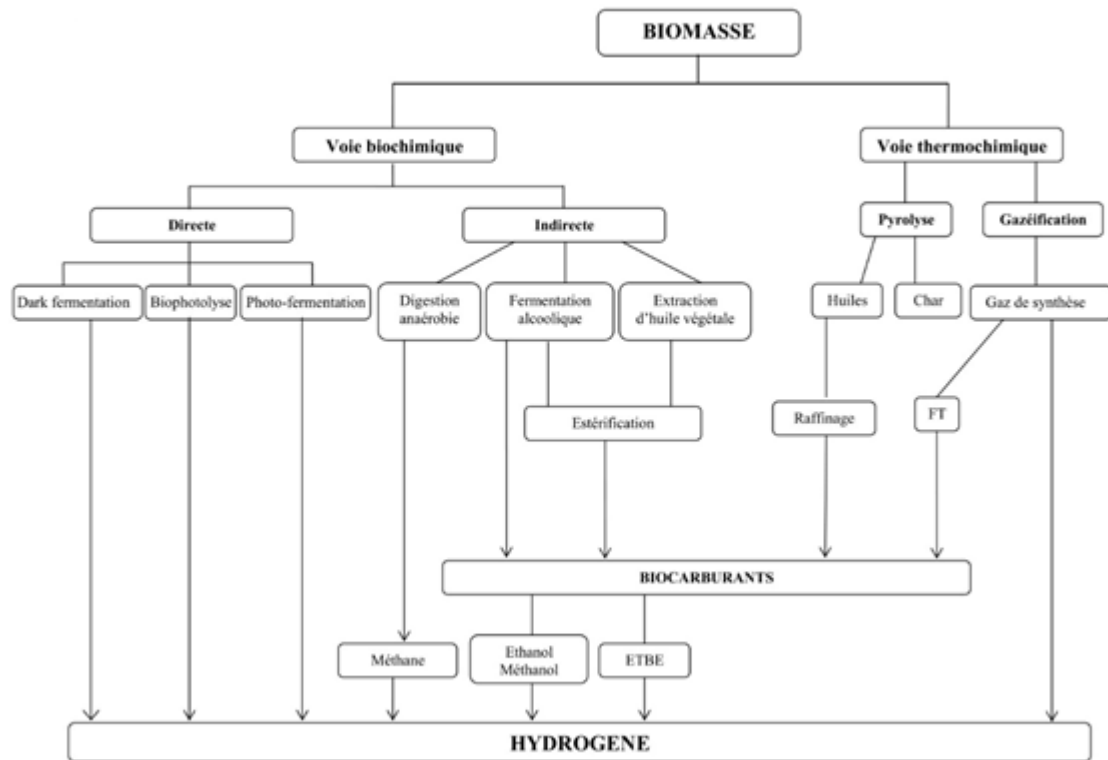


Figure 1.7 : Valorisation de la biomasse : production d'hydrogène

Figure 51 : Valorisation de la biomasse et production d'hydrogène - source : HAJJAJN

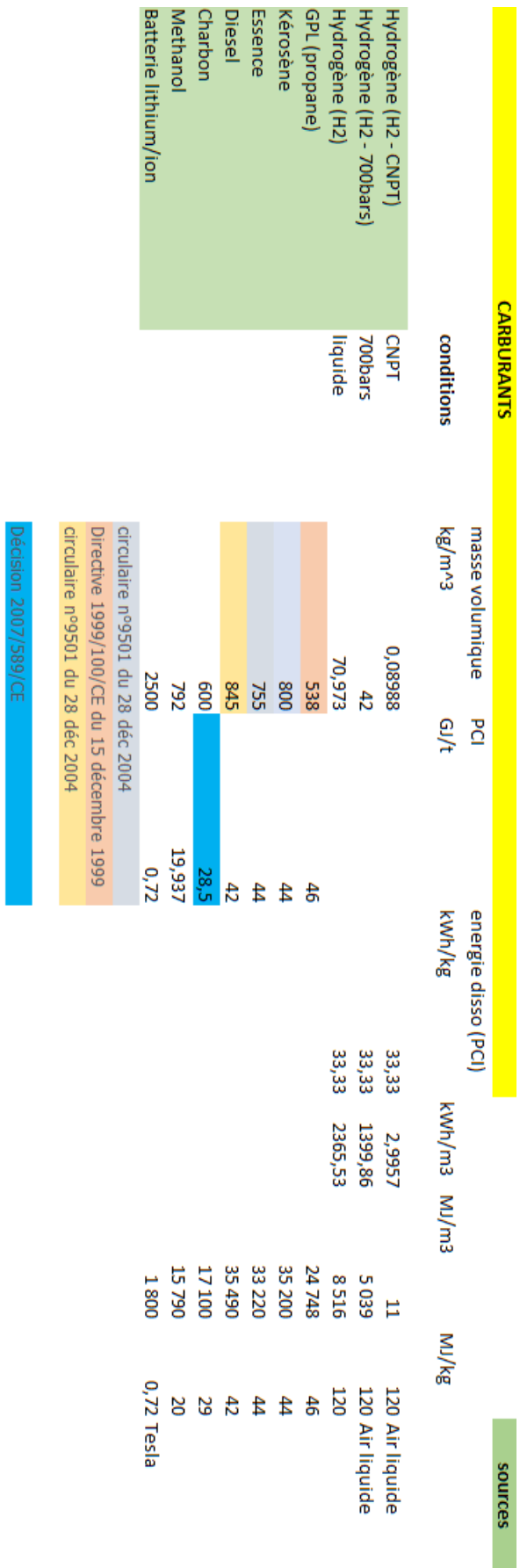


Figure 52 : Calcul de la densité énergétique volumique et massique de différents vecteurs d'énergie

| | valeur | unités | sources | date | commentaires | |
|-------------------------------------------------|--------------|--------|-------------|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| METALLIQUES | | | | | | |
| Aluminium | satisfaisant | | air liquide | 2020 | Cette table peut être par exemple utilisée pour présélectionner des matériaux pour des utilisations à haute pression et à température ambiante. Cependant, des études et des tests plus poussés doivent être réalisés dans les conditions précises d'utilisation | |
| Latron | satisfaisant | | air liquide | 2020 | | |
| Alliage de Nickel | satisfaisant | | air liquide | 2020 | | |
| Cuivre | satisfaisant | | air liquide | 2020 | | |
| aciers ferritiques | satisfaisant | | air liquide | 2020 | | |
| aciers inoxydables | satisfaisant | | air liquide | 2020 | | |
| zinc | satisfaisant | | air liquide | 2020 | | |
| PLASTIQUES | | | | | | |
| polytétrafluoroéthylène | acceptable | | air liquide | 2020 | | |
| polychlorotrifluoroéthylène | satisfaisant | | air liquide | 2020 | | |
| polyvinylidène fluorure | satisfaisant | | air liquide | 2020 | | |
| polyvinyl chloride | satisfaisant | | air liquide | 2020 | | |
| éthylène tétrafluoroéthylène | satisfaisant | | air liquide | 2020 | | |
| polycarbonate | satisfaisant | | air liquide | 2020 | | |
| polyamide | satisfaisant | | air liquide | 2020 | | |
| polypropylène | acceptable | | air liquide | 2020 | | |
| ELASTOMERES | | | | | | |
| butyl (isobutène-isoprène) rubber | satisfaisant | | air liquide | 2020 | | |
| nitrile rubber NBR | satisfaisant | | air liquide | 2020 | | |
| chloroprène | satisfaisant | | air liquide | 2020 | | |
| silicone | acceptable | | air liquide | 2020 | | |
| fluoroélastomères | satisfaisant | | air liquide | 2020 | | |
| néoprène | satisfaisant | | air liquide | 2020 | | |
| polyuréthane | satisfaisant | | air liquide | 2020 | | |
| éthylène propylène | satisfaisant | | air liquide | 2020 | | |
| LUBRIFIANTS | | | | | | |
| Huile de lubrification à base d'hydrocarbures | satisfaisant | | air liquide | 2020 | | |
| Huile de lubrification à base de fluorocarbures | satisfaisant | | air liquide | 2020 | | |

Figure 53 : Compatibilité des matériaux avec le dihydrogène