

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

Par Laurent FULCHERI

Directeur de recherche, Université PSL, Mines ParisTech, PERSEE, centre Procédés, énergies renouvelables et systèmes énergétiques, Sophia Antipolis

La production d'hydrogène « turquoise » suscite aujourd'hui un intérêt majeur. Cette voie est basée sur la pyrolyse du gaz naturel à haute température pour la coproduction d'hydrogène et de carbone solide. Le principal avantage de cette méthode provient de sa très faible empreinte carbone et d'une intensité énergétique largement inférieure à l'électrolyse de l'eau. Dans cet article, nous abordons les différentes méthodes de pyrolyse du méthane, avec un focus particulier sur la pyrolyse par plasma qui est la toute première (mais aussi la seule) méthode actuellement déployée à l'échelle industrielle. Elle permet la coproduction d'hydrogène et de noir de carbone à forte valeur ajoutée.

## Contexte

Dans la perspective d'une nécessaire transition vers une « décarbonation » massive de l'énergie, l'hydrogène devrait être amené à jouer un rôle clé au cours des prochaines décennies. Malheureusement, la méthode de production à l'échelle industrielle la plus couramment utilisée actuellement, le « Steam Methane Reforming (SMR) » ou « reformage à l'eau », génère un hydrogène souvent qualifié de « gris », car sa production s'accompagne, en moyenne à l'échelle mondiale, de l'émission de plus de 10 tonnes de CO<sub>2eq</sub> par tonne d'hydrogène produite !

La plupart des compagnies pétrolières et gazières travaillent depuis plusieurs décennies sur l'option SMR+CCUS qui consiste à capturer le CO<sub>2</sub> en sortie de procédé pour servir à certaines utilisations industrielles ou le stocker géologiquement. L'hydrogène ainsi produit est couramment qualifié de « bleu ». Cette option n'est cependant à ce jour pas encore déployée à l'échelle industrielle. Par ailleurs, des travaux récents réalisés par Howards et Jacobson [1] ont montré que loin d'être neutres en carbone, les émissions de gaz à effet de serre provenant de la production d'hydrogène « bleu » peuvent demeurer assez élevées, notamment en raison des fuites de méthane.

L'électrolyse de l'eau se présente évidemment comme une option idéale à long terme pour la production d'hydrogène « décarboné » (H<sub>2</sub> vert) et le stockage d'électricité renouvelable. Cependant, la réaction de dissociation de l'eau est extrêmement énergivore, car elle nécessite 285 kJ par mole (voir l'équation 1 ci-contre), ce qui correspond à environ 40 kWh/kgH<sub>2</sub>. Cela constitue un frein au développement à grande échelle de cette technologie à court et moyen termes,

en raison des coûts de production élevés, estimés entre 4 (à court terme) à 8 (à long terme) US\$ par kgH<sub>2</sub>, et ce malgré des rendements pour les électrolyseurs actuels qui peuvent atteindre 70 % :



Une troisième voie émergente pour la production d'hydrogène décarboné, communément qualifié de « turquoise », suscite aujourd'hui un intérêt croissant. Cette voie est basée sur la pyrolyse du gaz naturel à haute température (voir l'équation 2 ci-dessous) qui permet la coproduction d'hydrogène et de carbone solide :



Outre la production de ces deux produits potentiellement valorisables, l'autre avantage principal de cette méthode est qu'elle est thermodynamiquement nettement moins énergivore que la dissociation de l'eau, car elle nécessite environ sept fois moins d'énergie par masse (ou mole) d'hydrogène produit (38 kJ vs 285 kJ par mole H<sub>2</sub>).

## Les différents procédés de pyrolyse du méthane

Les procédés de pyrolyse du méthane ou du gaz naturel connaissent un regain d'intérêt, en raison notamment des nouvelles ressources de gaz naturel exploitées aux États-Unis, du développement de la filière biogaz et d'infrastructures déjà existantes, celles servant au transport et à la distribution du gaz. Un rapport récent [2], commandé par le département

américain de l'Énergie et des Piles à combustible, présente un état de l'art très complet sur le sujet. Les principales conclusions de ce rapport sont rappelées ci-après.

On peut classer les différents procédés envisagés à ce jour en cinq grandes catégories.

#### • Décomposition thermique catalytique

Cette approche a fait l'objet d'un grand nombre de recherches, dans le but notamment de réduire les températures de réaction et l'énergie de décomposition. De très nombreux catalyseurs métalliques et carbonés ont été étudiés, dont, pour les premiers, le nickel, le cobalt et le fer. Ils permettent de produire des carbones plus ou moins structurés, mais qui n'entrent pas dans la catégorie des « noirs de carbone ». Les catalyseurs carbonés les plus couramment utilisés sont les charbons actifs et les noirs de carbone. Enfin, de nombreuses configurations de réacteurs ont été développées : lits fixes, circulants, fluidisés...

Bien que de nombreuses formulations de matériaux catalytiques hautement actifs aient été utilisées, la désactivation des catalyseurs par dépôt de carbone et le maintien de leur stabilité mécanique au cours des phases de recyclage restent des problèmes importants, qui à ce jour n'ont pas été totalement résolus. Par ailleurs, la récupération du carbone, sa séparation d'avec le catalyseur ainsi que la « contamination » du carbone par des fragments de catalyseur sont également des problématiques non résolues.

L'optimisation de ce type de procédé pour permettre de produire, à la fois, des carbones valorisables de qualité contrôlée et de l'hydrogène répondant aux spécifications requises, reste un défi majeur. Par ailleurs, la décomposition incomplète du méthane en un seul passage augmente sensiblement la complexité des systèmes, du fait de la nécessité de mettre en place des dispositifs pour procéder à la séparation et au recyclage des gaz.

Avant le déclenchement de la guerre entre la Russie et l'Ukraine et dans la lignée du projet North Stream II, cette approche faisait l'objet de nombreux travaux en termes de recherche et développement, particulièrement en Allemagne – ceux conjoints de l'Université technique de Dortmund (TUD) et de l'Université de la Rhur (RUB, Bochum) – qui ont été conduits jusqu'à l'échelle pilote, notamment par BASF, Linde Group et ThyssenKrupp [3]. Il est probable que la crise actuelle remette en cause la poursuite d'un certain nombre de ces projets.

#### • Bain de métaux fondus

Cette approche consiste à faire buller du méthane à travers une colonne à parois chaudes remplie de métal en fusion. Le méthane contenu dans les bulles est progressivement décomposé lors de sa remontée par gravité à travers le bain. L'hydrogène est extrait de la surface du bain sous forme de gaz, tandis que le carbone solide est extrait par flottaison, à la surface du bain liquide. Selon sa nature, le rôle du métal peut être purement thermique (Sn, Ga, Bi, Pb, etc.) ou

thermo-catalytique (Ni, Fe, Co, Pd, Pt, etc.) pour arriver à combiner une optimisation du transfert de chaleur avec un effet catalytique. La plupart des métaux catalytiques ont un point de fusion qui se situe à plus de 1 000°C (lequel n'est pas très éloigné du seuil de décomposition thermique du méthane), alors que les métaux inertes affichent un point de fusion très inférieur, et donc moins favorable. Cette méthode de pyrolyse du méthane a fait l'objet de nombreuses recherches, notamment au niveau du KIT (Karlsruhe), de l'IASS (Posdam), de TNO (Pays-Bas) [4, 5] et de BNL (États-Unis) [6, 7], ainsi que de développements jusqu'au niveau pilote, y compris l'initiative de Czero (CA, États-Unis) et Ember-TNO (Pays-Bas). Un grand nombre de métaux et d'alliages métalliques ont été explorés. Malgré sa relative simplicité et sa bonne efficacité énergétique, cette méthode souffre de l'extrême difficulté à arriver à séparer et à récupérer du carbone solide valorisable [8]. À notre connaissance, les technologies les plus avancées restent au stade du pilote et aucun procédé industriel basé sur cette technologie n'a été élaboré à ce jour.

#### • Solaire à concentration

De nombreuses recherches sur la pyrolyse du méthane à très haute température par le recours à l'énergie solaire à concentration ont été menées, notamment en France au sein du laboratoire PROMES-CNRS, par l'équipe de G. Flamant, et à l'ETH (Zurich). Ces recherches ont conduit à d'importantes avancées scientifiques, notamment sur la compréhension et l'analyse des mécanismes de nucléation et de croissance et les transferts radiatifs en présence de particules. Elles ont donné lieu à de nombreuses publications scientifiques [9 à 11]. Ces travaux n'ont cependant pas dépassé le stade du laboratoire. La gestion et le transport du carbone solide dans le cadre du procédé considéré soulèvent en particulier de sérieux problèmes technologiques. Le contrôle de la qualité des carbones produits et les coûts des centrales solaires restent également des verrous importants pour le déploiement de cette technologie à court et moyen termes.

#### • Plasmas froids

Les recherches sur la pyrolyse du méthane par plasma froid sont dans une phase de démarrage et ne font l'objet que de peu d'articles scientifiques [12 à 15]. Dans ce domaine, la technologie qui est de loin la plus étudiée est basée sur la technologie « gliding arc » ou « arc glissant » [14], qui ne peut pas être considérée comme purement non thermique ; elle se situe en effet à mi-chemin entre le non thermique et le thermique. De plus, à ce stade des recherches, la consommation d'énergie reste très élevée et le carbone solide coproduit avec l'hydrogène est de mauvaise qualité ; il est donc difficilement valorisable. Cependant, la recherche dans ce domaine est très active, des progrès significatifs devraient être réalisés dans un avenir proche. À notre connaissance, les réalisations les plus significatives en la matière l'ont été au Canada par la *start-up* « Atlantic Hydrogen », qui a développé une technologie à Fredericton (Nouveau-Brunswick) entre 2010 et 2015, laquelle est passée au stade

préindustriel [12, 13]. Malheureusement, l'entreprise a fait faillite en 2015, en raison de problèmes technologiques et de la faible qualité, et donc de la faible valeur du carbone coproduit, ne permettant pas de garantir un modèle économique viable. De plus, la technologie souffrait d'une conversion incomplète du  $\text{CH}_4$  en  $\text{H}_2$ , ce qui entraînait des coûts d'investissement et de traitement plus élevés pour pouvoir séparer le  $\text{H}_2$  et recycler le  $\text{CH}_4$  non converti.

#### • Plasmas thermiques

Les plasmas thermiques permettent la conversion d'énergie électrique en énergie thermique, avec des rendements qui sont d'autant plus élevés que la taille de l'installation est importante. Ils permettent un apport d'énergie flexible et contrôlable à très haute température, à partir de tous les types de gaz, et cela sans émission directe de  $\text{CO}_2$ . Ils sont particulièrement adaptés aux procédés endothermiques qui nécessitent de très hautes températures.

L'idée d'utiliser les plasmas ou les arcs électriques pour la pyrolyse d'hydrocarbures n'est pas récente, puisque le premier brevet sur la décomposition des hydrocarbures par plasma thermique a été publié en 1920 par Rose [16] ! De 1920 à 1990, de très nombreux producteurs de noirs de carbone ont continué à explorer cette voie, notamment Goodyear, Ashland Oil and Refining, Continental Carbon, ou encore Phillips Petroleum (pour un historique détaillé sur le sujet, voir [17]).

Dans les années 1990, la société d'ingénierie norvégienne Kvaerner (aujourd'hui Aker-Kvaerner) a travaillé activement sur le développement d'une technologie plasma à courant continu DC pour la coproduction de noir de carbone et d'hydrogène à partir de gaz naturel. Les travaux initiaux ont été conduits en collaboration avec l'équipe de J. A. Bakken, au sein de SINTEF-NTNU (Trondheim, Norvège). En 1992, un premier pilote plasma de 3 MW a été installé et testé avec succès à Hofors (en Suède), dans les installations ScanArc. En 1997, Kvaerner a entrepris la construction à Karbomont (au Canada) d'une première unité industrielle d'une capacité de 20 000 tonnes de noir de

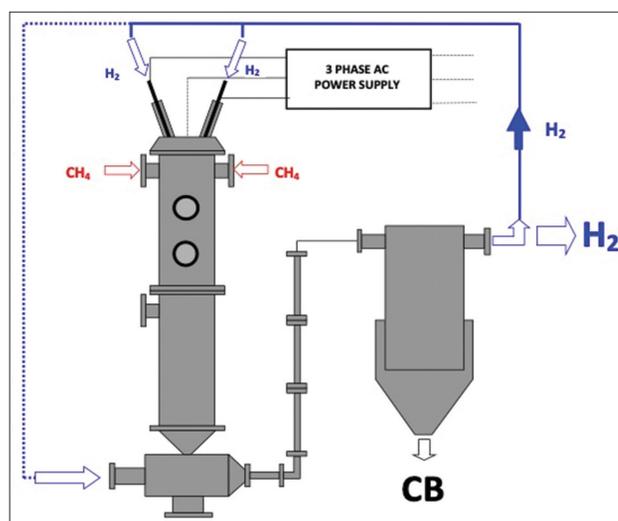


Figure 1 : Schéma de principe du dispositif triphasé (réalisé par l'auteur).

carbone et de 70 millions de  $\text{Nm}^3$  d'hydrogène par an. Malheureusement, le développement de la technologie a dû être stoppé en 2003 en raison de problèmes technologiques et économiques, liés principalement à la qualité insuffisante du carbone produit pour pouvoir être mis sur le marché correspondant [18, 19].

Quasiment simultanément, en 1993, Fulcheri et Schwob ont initié des recherches sur le développement d'un procédé basé sur une technologie plasma triphasée [20]. Cette technologie a fait l'objet de nombreux brevets et articles scientifiques (pour un historique complet sur ces recherches et l'évolution de cette technologie, voir [21]).

#### Technologie plasma triphasé à électrodes en graphite

Le dispositif plasma triphasé, développé initialement au PROMES-CNRS, puis à Mines-ParisTech, est alimenté par une source électrique triphasée fonctionnant directement à la fréquence du réseau (50 Hz), ce qui présente un avantage de taille en termes de CAPEX et d'OPEX par rapport aux technologies à courant continu qui nécessitent des redresseurs AC-DC souvent très coûteux. En sortie de cette alimentation électrique, chaque phase est reliée à chacune des trois électrodes en graphite situées en tête du réacteur. Un écoulement d'hydrogène gazeux est introduit axialement à grande vitesse dans la partie supérieure du réacteur. Sous l'effet du courant électrique, cet écoulement gazeux porté à très haute température libère des électrons et devient ionisé pour se comporter comme un excellent conducteur électrique gazeux, qui forme un écoulement plasma sous l'effet de l'écoulement d'hydrogène gazeux introduit axialement à grande vitesse. L'amorçage du plasma est initié par contact : un court-circuit entre les trois électrodes, lesquelles sont écartées une fois l'amorçage réalisé. Le réglage de la distance inter-électrode permet de « régler » les tensions d'arc. Le courant est, quant à lui, contrôlé à partir de la tension de sortie de l'alimentation électrique. Une vue schématique du dispositif est représentée dans la Figure 1 ci-après.

À noter que contrairement à la plupart des dispositifs plasma à courant continu DC, qui utilisent des électrodes métalliques dont la durée de vie ne dépasse généralement pas quelques centaines d'heures, les électrodes sont ici des éléments consommables du dispositif et leur érosion est compensée par un dispositif d'avance et d'alimentation automatique. Cette érosion reste cependant limitée du fait du mouvement rapide des arcs entre les trois électrodes précitées sous l'effet des alternances de courant et des forces électromagnétiques, chaque électrode agissant successivement comme une anode et une cathode.

Le méthane est injecté en aval du plasma dans des conditions extrêmement contrôlées, avant de se décomposer en carbone solide et en hydrogène sous l'effet des hautes températures. Un filtre à manchette situé en sortie du dispositif permet de séparer le carbone solide de l'hydrogène. La température moyenne de réaction peut varier entre 1 200 et 2 000 °C en fonction de la qualité du noir de carbone recherchée. Cette

température est établie à partir des débits entrants (gaz plasma et méthane) et de la puissance injectée dans le plasma. La Figure 2 ci-après présente une vue du dispositif et de la zone d'arc.

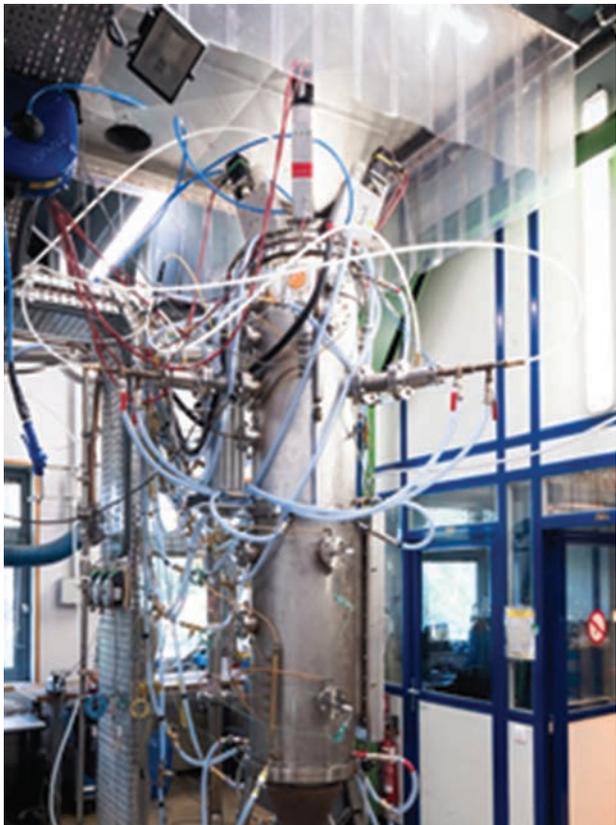


Figure 2 : Vue de la zone plasma : électrodes (photo du haut) et réacteur triphasé (photo du bas) (photo©Laurent Fulcheri).

En 2012, la société californienne Monolith Materials [22] a entrepris le développement industriel de ce procédé pour la coproduction de noir de carbone et d'hydrogène, en collaboration avec l'équipe PERSEE à Mines-ParisTech. À court terme, en effet, l'économie du procédé dépendra largement de la valeur et de la qualité du carbone produit. Le domaine du noir de carbone a été visé, car il constitue, à ce stade, le domaine le plus intéressant compte tenu des volumes du marché (12 millions de tonnes par an) et de la forte valeur ajoutée du carbone avec des prix sur le marché compris entre 500 et 3 000 US\$ par tonne en fonction de la qualité (grade) du noir de carbone.

Un premier pilote d'une puissance d'environ 1 MW a été développé et testé avec succès sur la période 2013-2018 à Mountain View-Seaport, au cœur

de la Silicon Valley californienne (voir la Figure 3 ci-dessous). En 2018, a démarré la construction d'une première unité industrielle, OC1, installée à Lincoln, dans le Nebraska. Les premiers essais sur l'installation « tête de série » ont démarré en 2021 (voir la Figure 4 ci-après). La phase de qualification et celle de mise en service ouvrant la voie au démarrage de la phase OC2 devraient s'achever fin 2022 [23].



Figure 3 : Vue aérienne du pilote installé en Californie (Seaport) (photo©courtesy Monolith materials).



Figure 4 : Vue générale de OC1 (Lincoln, Nebraska) (photo©courtesy Monolith materials).

### Un procédé – Deux coproduits

L'hydrogène peut être considéré comme la forme ultime de la « décarbonation » des hydrocarbures. Comme évoqué précédemment, plus de 95 % de l'hydrogène mis sur le marché mondial est produit à partir d'hydrocarbures, principalement à partir du gaz naturel (SMR) avec des impacts directs considérables en termes d'émissions de CO<sub>2</sub>.

D'un autre côté, depuis la révolution industrielle, la production de noir de carbone a régulièrement augmenté pour atteindre aujourd'hui 12 millions de tonnes (Mt) par an. De nombreuses études montrent que la demande continuera de croître et qu'elle devrait atteindre 20 Mt avant 2030. 90 % de la production de noirs de carbone est utilisée dans l'industrie des pneus ; 95 % de ceux-ci étant produits à partir du procédé « four » . Ce procédé, développé il y a plus d'un siècle, repose sur la combustion incomplète de différents hydrocarbures lourds issus de la distillation du brut. Il est extrêmement polluant en termes

d'émissions de  $\text{SO}_x$  et de  $\text{NO}_x$  et se caractérise par de très mauvais rendements en carbone, puisqu'une grande partie de l'hydrocarbure est brûlée pour apporter l'énergie nécessaire au craquage de la fraction restante, avec comme conséquence directe des émissions de  $\text{CO}_2$  comprises entre 2 et 3 tonnes  $\text{CO}_{2\text{éq}}$  par tonne de noir de carbone.

Le principe sur lequel repose le nouveau procédé vise à terme à remplacer les procédés de combustion précités – tous deux caractérisés par d'importants impacts environnementaux –, par un nouveau procédé électrique, ne générant aucune émission directe de  $\text{CO}_2$  et permettant l'obtention de rendements en carbone voisins de 100 %.

## Noir de carbone

Le noir de carbone est un matériau nanostructuré possédant un taux de carbone très élevé, généralement supérieur à 98 % [24, 25]. Il se présente généralement sous forme de fines particules quasi sphériques, appelées « particules primaires », reliées entre elles par un certain nombre de liaisons fortes pour former des agrégats qui peuvent présenter des structures ramifiées plus ou moins complexes. Ces agrégats peuvent former des agglomérats par des liaisons faibles qui peuvent se briser sous l'effet de contraintes mécaniques. Le diamètre moyen des particules primaires varie entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres en fonction de la qualité (grade) des noirs de carbone.

Le terme « structure » fait référence à l'organisation des particules primaires au sein de l'agrégat. Une structure élevée correspond à une organisation qui comprend un grand nombre de particules fortement entrelacées et largement ramifiées. Une structure basse correspond à une organisation constituée de particules isolées ou d'agrégats peu ramifiés (agglomération d'un petit

nombre de particules primaires). La Figure 5 ci-après représente une image obtenue par microscopie électronique à transmission (MET) d'un agrégat caractéristique de noir de carbone. Elle est aussi une représentation schématique de la section d'une particule primaire.

Les particules de noir de carbone sont généralement composées de petites cristallites présentant un arrangement atomique turbostratique. Une certaine confusion peut exister dans la littérature entre le terme « noir de carbone » (ou « carbon black ») et celui de « suie » (« soot » ou « black carbon »). Le premier fait en effet référence à un matériau produit dans des conditions contrôlées, tandis que le second fait référence à un résidu fatal de combustion qui peut être dangereux. Nous verrons cependant dans ce qui suit que ces deux types de nanomatériaux carbonés sont généralement issus de mécanismes de croissance très similaires.

Les propriétés des noirs de carbone dépendent fortement des conditions de synthèse (température, temps de séjour...). Leurs applications industrielles dépendent d'un très grand nombre de paramètres physico-chimiques qui ne seront pas développés ici. Notons cependant que deux paramètres jouent un rôle particulièrement important pour les applications dans les élastomères (pneumatiques) : le diamètre moyen des particules et la structure du noir de carbone. Les noirs de carbone natifs ne présentant généralement aucune porosité, il existe donc une relation directe entre la taille des particules et la mesure de la surface spécifique (BET) généralement exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ . Pour ce qui concerne l'estimation de la structure moyenne des agrégats, les méthodes les plus utilisées sont basées sur leur capacité d'absorption des liquides. L'estimation de ces deux paramètres clés fait l'objet d'une norme ASTM très largement utilisée par les industriels.

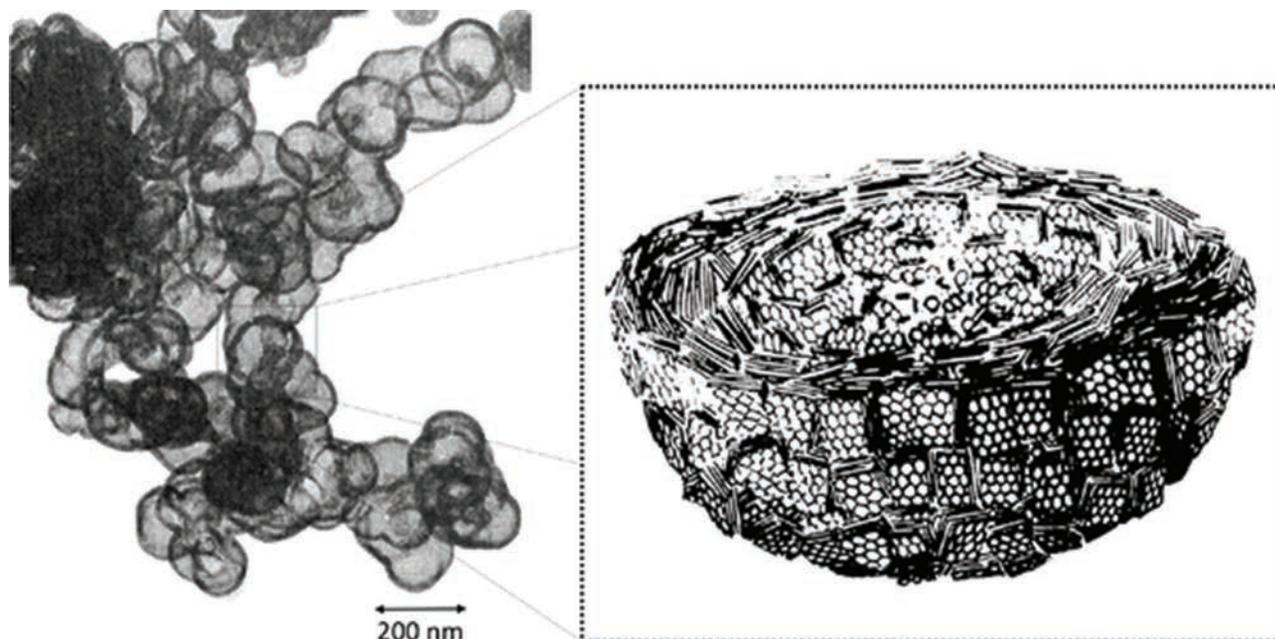


Figure 5 : Image par microscopie électronique à transmission (MET) d'un agrégat caractéristique de noir de carbone et représentation schématique de la section d'une particule primaire (d'après Donnet [2]).

La formation de noir de carbone à partir de la pyrolyse du méthane suit un processus de déshydrogénation continue ultra-rapide de différents composés hydrocarbonés. Dans les premières étapes, nous pouvons déduire la rupture des liaisons C-H *via* la décomposition unimoléculaire et l'évolution ultérieure de liaisons C-C et C=C thermodynamiquement plus stables à haute température, générant ainsi des précurseurs d'alcènes et d'alcynes. L'acétylène, particulièrement stable à haute température, apparaît comme un précurseur majeur. Dans l'étape suivante, les premiers précurseurs réagissent les uns avec les autres pour former progressivement des composés aromatiques, ou hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Différents mécanismes de formation des HAP ont été identifiés, mais le mécanisme le plus connu est le mécanisme H-Abstraction-Acétylène-Addition (HACA). La cinétique du mécanisme HACA diminue au fur et à mesure de la croissance des *clusters*, du fait de l'augmentation de la barrière énergétique. Bien que le(s) mécanisme(s) exact(s) reste(nt) à débattre, les HAP grossissent par condensation [42, 43]. Les forces de Van der Waals semblent jouer un rôle important, néanmoins l'hypothèse de création de liaisons covalentes est également très probable, en particulier pour les processus à très haute température (2 000 K). Cette première étape de collision des HAP est connue sous le nom de « processus de nucléation », avec des noyaux composés de 10 à 20 cycles aromatiques. L'étape suivante conduit à la formation de nano-gouttelettes de goudron très visqueuses par collision coalescente de noyaux. La solidification de ces gouttelettes, également appelée « maturation », résulte d'un réarrangement interne des HAP en couches turbostratiques, ainsi que d'une perte

progressive d'hydrogène au sein de la particule. Les particules évoluent alors progressivement passant d'un état visqueux à un état solide. Une fois ce dernier état atteint, le mécanisme de croissance par collision passe d'un mode de coalescence à un processus d'agrégation continu pour former des agrégats et des agglomérats plus grands avec une organisation fractale. Selon le type et la configuration du réacteur, tous les processus susmentionnés peuvent se dérouler simultanément.

La production industrielle de noir de carbone a commencé il y a plus de 100 ans. Aujourd'hui, cette industrie fait partie des 50 industries chimiques les plus importantes au monde. Le marché mondial est d'environ 12 millions de tonnes par an pour un chiffre d'affaires d'environ 15 milliards USD. La majeure partie de cette production est utilisée dans les caoutchoucs, principalement les pneumatiques. La Figure 6 ci-après présente les principaux domaines d'application représentés en fonction du chiffre d'affaires du secteur.

### Empreinte carbone du procédé de pyrolyse par plasma

Afin d'évaluer l'empreinte carbone du procédé de pyrolyse par plasma thermique, une étude d'analyse de cycle de vie (ACV) du procédé de pyrolyse a été menée. Nous présentons dans la suite de cet article une synthèse de ces travaux publiés en juillet 2022 dans *International Journal of Hydrogen Energy* [26].

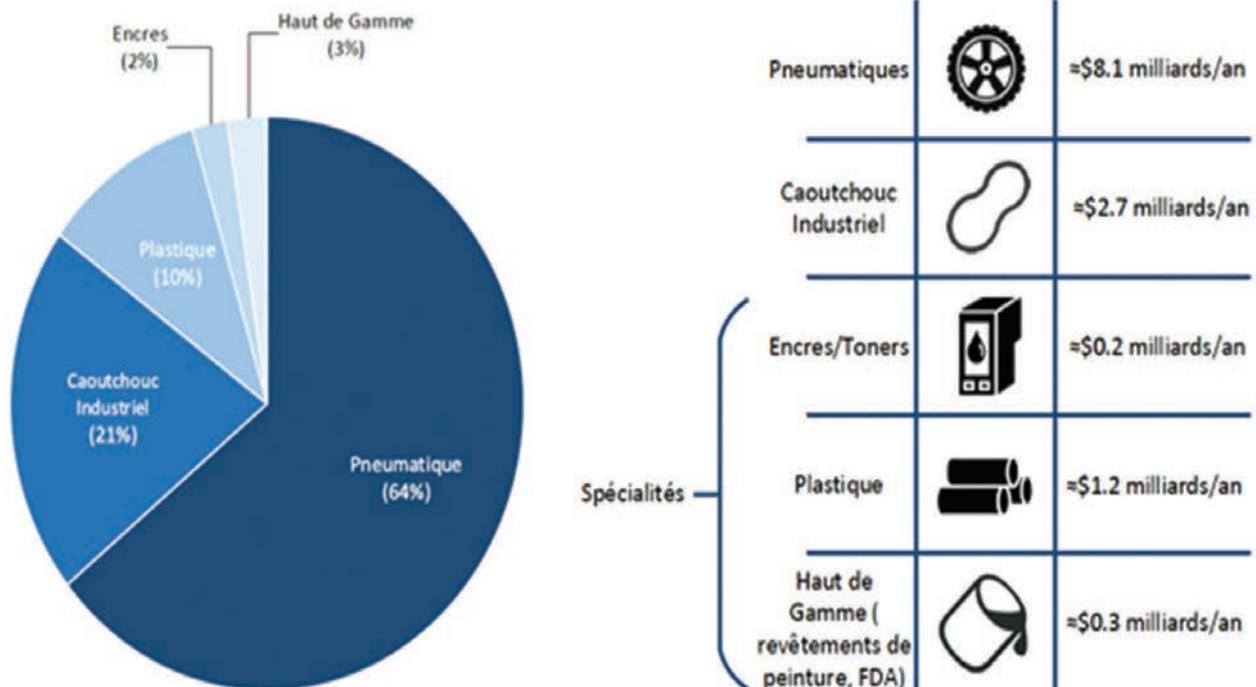


Figure 6 : Principales applications du noir de carbone représentées par chiffre d'affaires sectoriel (production mondiale : 12 millions de tonnes par an) (réalisée par l'auteur).

Le périmètre de l'étude est présenté dans la Figure 7 ci-après. À noter que cette étude est la seule aujourd'hui de ce type ; elle repose sur l'utilisation de données réelles issues d'une unité industrielle tête de série développée par Monolith dans le Nebraska, Olive Creek 1.

Pour une consommation de 259 kilotonnes de gaz naturel par an, 42,3 kilotonnes d'hydrogène et 180 kilotonnes de noir de carbone de qualité industrielle sont coproduites (pour connaître le détail des différentes consommations du procédé, le lecteur peut se référer à [26]).

L'analyse a été réalisée conformément à la norme ISO 14040 [27] et au protocole GHG [28] à l'aide du modèle GREET (Greenhouse gases, Regulated Emissions, and Energy use in Technologies Model), un outil dédié à ce type d'analyse qui a été développé par le Laboratoire national d'Argonne [29 à 31] et est largement reconnu par la plupart des agences réglementaires, à l'instar de l'Environmental Protection Agency (EPA) et du California Air Resources Board, notamment dans le cadre du programme « Low Carbon Fuel Standard » (LCFS) [32, 33]. Afin d'évaluer l'impact environnemental de l'ensemble du processus, l'approche classique consiste à convertir toutes les émissions de gaz à effet de serre, tels que le  $\text{CH}_4$  et le  $\text{N}_2\text{O}$ , en équivalent  $\text{CO}_2$ , selon une métrique de potentiel de réchauffement global (GWP). Les valeurs métriques sont la résultante des dernières contributions du groupe de travail I du GIEC au sixième rapport d'évaluation du changement climatique, AR6 [34].

Une étude paramétrique détaillée a été menée à partir des principaux paramètres et scénarios retenus. Nous présentons ci-dessous les résultats d'un cas de figure que l'on pourrait qualifier de « moyen », basé sur l'utilisation de gaz naturel fossile présentant un taux de fuite de 1,5 % et d'un intrant électrique issu d'une énergie 100 % éolienne (cas OC1). Dans le second

scénario, le gaz naturel fossile est remplacé par du gaz naturel renouvelable issu de la digestion anaérobie des déchets alimentaires.

L'intensité carbone (kilogramme de  $\text{CO}_2$  équivalent par kilogramme du produit) du procédé de chacun des deux cas précités est calculée et comparée à celle des autres méthodes de production d'hydrogène, comme illustré dans la Figure 8 de la page suivante.

Cette étude montre que les performances environnementales de l'hydrogène produit lors de la pyrolyse du méthane par plasma thermique sont fortement dépendantes des émissions liées à la chaîne d'approvisionnement en gaz naturel et de celles spécifiques à chacune des sources d'électricité. En utilisant une électricité bas-carbone, comme c'est le cas dans cette étude, l'intensité en carbone de l'hydrogène turquoise est réduite de 90,8 % par rapport à l'hydrogène gris (SMR). En améliorant la source d'approvisionnement, c'est-à-dire en recourant à du gaz naturel, la réduction est encore plus importante. Elle atteint  $0,45 \text{ kgCO}_{2\text{eq}}/\text{kg}$  pour un taux de fuite de gaz naturel de 0,54 %. L'utilisation de 100 % de gaz naturel renouvelable permet d'aboutir à une empreinte carbone négative atteignant  $-5,22 \text{ kgCO}_2/\text{kg}$ . Ainsi, en utilisant du gaz naturel renouvelable, l'hydrogène produit par pyrolyse du méthane est de loin le plus performant sur le plan environnemental, bien plus que les méthodes de production à base d'hydrogène gris, bleu ou vert.

Ainsi, les principales conclusions de l'étude ACV que nous avons réalisée, peuvent être résumées comme suit :

- l'hydrogène produit par pyrolyse du méthane *via* plasma thermique a une faible intensité carbone ;
- les deux principaux facteurs contribuant aux émissions totales de GES sont l'électricité et les fuites de méthane, qui se produisent dans la chaîne d'approvisionnement en gaz ;

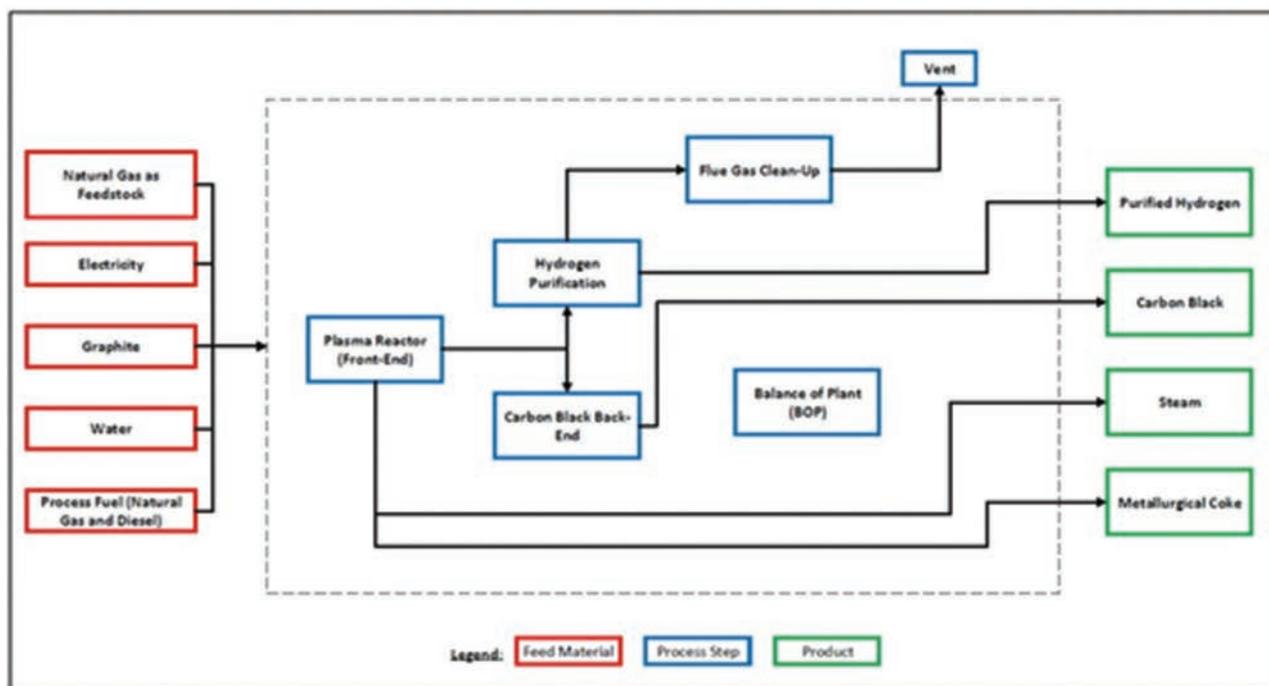


Figure 7 : Schéma simplifié du procédé de pyrolyse de méthane par plasma thermique (d'après [26]).

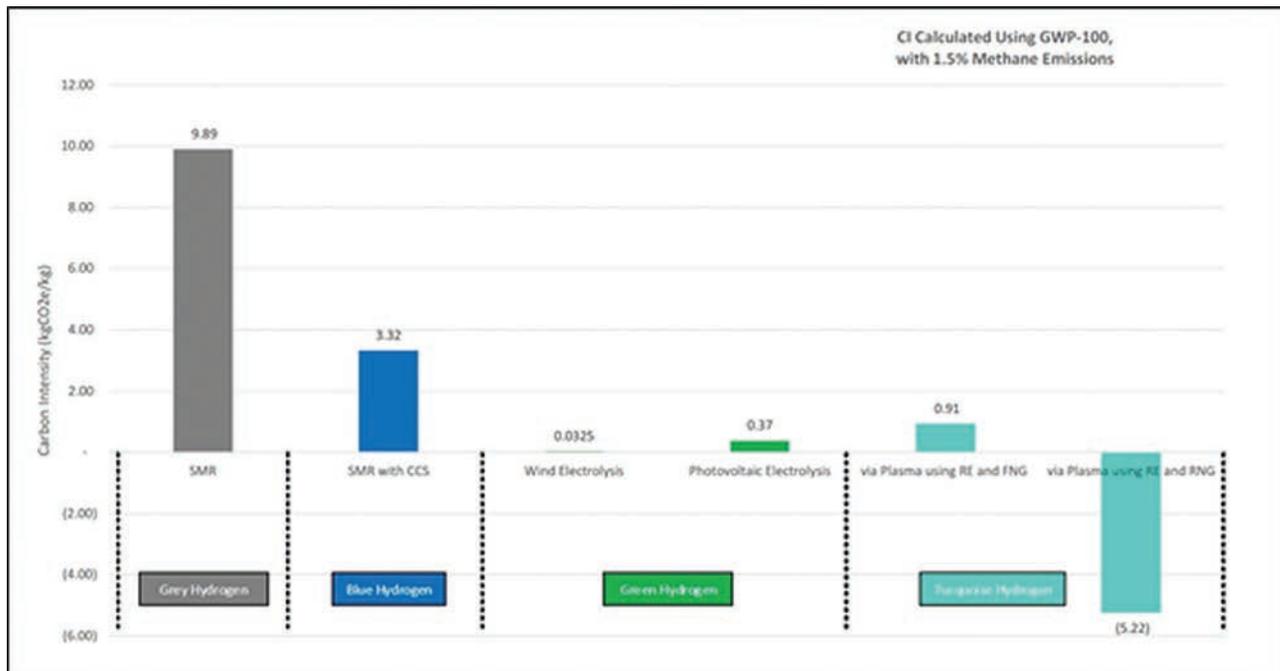


Figure 8 : Comparaison de l'intensité de carbone pour l'hydrogène gris, bleu, vert ou turquoise (d'après [26]).

- lors de l'utilisation d'une électricité bas-carbone, la principale contribution aux émissions totales de GES provient de l'approvisionnement en gaz naturel : dans ce cas, l'intensité carbone totale de l'hydrogène atteint 0,91 kgCO<sub>2eq</sub>/kg pour un taux de fuite de 1,5 % ;
- la pyrolyse du méthane par plasma thermique est non seulement plus performante que l'électrolyse de l'eau sur le plan environnemental, mais elle consomme également trois à cinq fois moins d'énergie ;
- le mélange de gaz fossile avec 14-15 % de gaz naturel renouvelable conduit à la neutralité carbone.

Comparé à l'hydrogène gris, bleu ou vert, l'hydrogène turquoise utilisant le plasma thermique et le gaz naturel renouvelable est de loin le plus performant sur le plan environnemental, ce qui en fait un « game changer » pour la transition énergétique.

### Un procédé disruptif à fort potentiel

Après plus de vingt-cinq années de R&D conduits au sein du laboratoire PERSEE, un nouveau procédé de pyrolyse du méthane est aujourd'hui développé aux États-Unis par Monolith Materials. Ce procédé permet de produire de l'hydrogène « turquoise » et du carbone solide à partir d'une énergie électrique décarbonée, avec une très faible empreinte carbone. À court terme, ce procédé devrait progressivement remplacer les procédés traditionnels de production de noir de carbone basés sur la combustion incomplète d'hydrocarbures lourds et caractérisés par d'importantes émissions de CO<sub>2</sub>. Cité dans un récent rapport établi par l'Agence internationale de l'énergie en 2019, il pourrait – à plus ou moins long terme – également devenir une option majeure pour la production d'hydrogène et se substituer aux procédés SMR [35]. En fonction de la qualité du carbone produit, ce procédé nécessite entre

10 et 30 kWh par kilogramme d'H<sub>2</sub> produit, ce qui est très inférieur à l'électrolyse de l'eau qui nécessite aujourd'hui environ 55 kWh par kilogramme d'H<sub>2</sub> produit.

Ce procédé utilisant du méthane (CH<sub>4</sub>) comme matière première et de l'électricité (décarbonée), sa viabilité économique actuelle dépend largement des coûts du gaz naturel, de l'électricité, de la valeur de l'hydrogène sur le lieu de production et de la valeur du carbone produit. Rappelons qu'en termes de masse, 1 tonne de méthane permet de produire 250 kg d'hydrogène... et 750 kg de carbone ! À court terme, le marché se concentrera sur la production de noir de carbone à forte valeur ajoutée. À plus long terme, se posera la question de l'utilisation du carbone solide à de très grandes échelles. Sur la base d'une production actuelle annuelle d'hydrogène de 80 Mt, la production d'hydrogène par pyrolyse du méthane s'accompagnerait de celle de 240 Mt de carbone par an, ce qui est vingt fois supérieur au marché mondial correspondant. Dans cette perspective, plusieurs pistes sont actuellement étudiées par différentes équipes, comme l'utilisation du carbone dans les matériaux de construction (béton, ciment, routes...), ou encore comme amendement dans les sols [36], à l'instar de ce qui est fait avec le biochar ou la lignite.

### Situation aux États-Unis

Au regard des très importantes ressources en gaz naturel dont disposent les États-Unis et du fait de l'entrée en vigueur de l' « Inflation reduction act » récemment adopté dans ce pays sous l'impulsion du Président Joe Biden, ce procédé devrait dans un premier temps connaître un développement fulgurant sur le territoire américain, profitant d'un contexte extrêmement favorable. Plusieurs nouveaux projets conduits

sur le territoire américain sont d'ores et déjà « dans le *pipe* » et devraient se concrétiser au cours des prochaines années. Il pourrait, dans un second temps, être développé dans d'autres pays et sur d'autres continents.

### Situation en Europe

Selon tous les experts, les récents événements géo-

politiques liés à la guerre entre la Russie et l'Ukraine auront incontestablement des effets majeurs à long terme sur la fourniture de gaz naturel au niveau européen ; une situation qui est donc peu favorable au développement de la pyrolyse. L'essor de ce procédé pourrait toutefois reposer sur d'autres types de ressources (biogaz, déchets...).

## H<sub>2</sub>MINES, LE GROUPE DES ENSEIGNANTS-CHERCHEURS DE L'INSTITUT CARNOT MINES IMPLIQUÉS DANS LE DÉVELOPPEMENT DE LA FILIÈRE HYDROGÈNE-ÉNERGIE

### H<sub>2</sub>MINES fédère les expertises R&D et les activités de formation de l'Institut Carnot MINES pour la filière hydrogène

H<sub>2</sub>MINES regroupe des enseignants-chercheurs de 21 centres de recherche de 8 écoles d'ingénieurs et d'ARMINES : Mines Paris-PSL, 5 écoles des Mines relevant de l'Institut Mines Télécom (IMT Atlantique et Nord Europe, IMT Mines d'Alès et d'Albi, Mines de Saint-Étienne), l'ENSTA et Sigma Clermont.

Les activités du groupe H<sub>2</sub>MINES sont positionnées sur l'ensemble de la chaîne de valeur de la filière Hydrogène : production, stockage, distribution et utilisation de l'hydrogène et développement durable (voir la cartographie du flyer H<sub>2</sub>MINES, site Vig'Hy de France Hydrogène). H<sub>2</sub>MINES mobilise ainsi des compétences portant sur le développement de technologies, sur les aspects matériaux/composants, procédés/systèmes et modélisation/simulation, mais aussi en sciences environnementales, économiques et sociales.



### H<sub>2</sub>MINES accompagne les acteurs de la filière hydrogène dans le développement de leurs innovations

H<sub>2</sub>MINES peut mobiliser des expertises scientifiques pluridisciplinaires adaptées aux besoins de ses partenaires industriels, en leur ouvrant la possibilité d'accéder à des équipements et aux moyens d'essais des laboratoires. Les centres de recherche de H<sub>2</sub>MINES collaborent ainsi avec plusieurs acteurs de la filière hydrogène dans le cadre soit de partenariats bilatéraux, soit de projets collaboratifs.

#### Quelques exemples d'activités positionnées sur la chaîne de valeur hydrogène :

- **Production** : électrolyse haute et basse températures (SOWE, PEMWE, AWE), photocatalyse, reformage de biogaz, gazéification de biomasse, pyrolyse du méthane, capteurs gaz...
- **Stockage** : cavités salines/minées, réservoirs composites, matériaux poreux, vecteurs liquides...
- **Distribution** : fragilisation et protection des *pipelines*, réseaux multi-énergies...
- **Utilisation** : piles à combustible haute et basse températures (PEMFC, SOFC), méthanation, combustion...
- **Développement durable** : analyse de cycle de vie, étude de risques, synergies industrielles, sociologie de l'innovation, évaluation technico-économique, étude prospective, optimisation des systèmes énergétiques, planification territoriale...

Liens utiles : I.C. M.I.N.E.S : <https://www.carnot-mines.eu/fr>

Flyer H<sub>2</sub>MINES : [https://s3.production.france-hydrogene.org/uploads/sites/5/formidable/2/H2MINES-Flyer\\_2021.pdf](https://s3.production.france-hydrogene.org/uploads/sites/5/formidable/2/H2MINES-Flyer_2021.pdf)

Contact : Christian BEAUGER, MINES Paris – PSL, Centre PERSEE  
christian.beauger@minesparis.psl.eu

**SOME OF OUR INDUSTRIAL PARTNERS:**

**CONTACTS**  
*(first name, name, @)*

- ▶ **IMT MINES Albi-Carmaux** (@imines-abl.fr)
  - RAPSODEE: Doan Phamminh, Ange Nthou
- ▶ **IMT MINES Ais** (@imines-ais.fr)
  - CZMA: Belkacem Othazghine, Aurélie Taguet
  - LGEI: Luc Molhautier, Frédéric Neymes (EUREQUA), Guillaume Junqua (ERT)
- ▶ **IMT Atlantique** (@imt-atlantique.fr)
  - GEPEA: Pascaline Prê
- ▶ **IMT Lille-Douai** (@imt-lille-douai.fr)
  - CERIEE: Rémi Gautier, Daniel Bougeard
- ▶ **MINES ParisTech** (@mines-paristech.fr)
  - PERSEE: Christian Beauger, Patrick Achard
  - MAT: Alain Thorel, Vahid Madi, Anthony Chesnaud
  - CES: Rodrigo Rivera\_Tinoco, Chakib Bouatou
  - CTP: Christophe Coquerlet, Elise El Ahmar
  - Géosciences: Fouad Hadj\_Hassen
  - OIE: Paula Perez\_Lopez
  - CSI: Madeleine Aitich
  - ISIG: Jasha Oosterbaan, Daniel Florentin
  - CMA: Gilles Guersasimoff
  - CERNA: François Lévêque
  - CRC: Franck Guarnieri
- ▶ **IMT Mines Saint-Etienne** (@mines-st-etienne.fr)
  - SPIN: Mathilde Rieu, Jean-Paul Virellette
  - Fayot: Valérie Laforest
  - SMS: Cécilia Bosch
- ▶ **ENSTA Paris** (@ensta-paris.fr)
  - UCP: Laurent Colaire, Didier Dalmazone, Johnny Deschamps
- ▶ **Sigma Clermont** (@sigma-clermont.fr)
  - I. Pascal: Jean-François Cornet

Coordinator: Christian Beauger  
[christian.beauger@mines-paristech.fr](mailto:christian.beauger@mines-paristech.fr)

**H<sub>2</sub>MINES**

**OUR NETWORK FOR THE H<sub>2</sub> ENERGY SECTOR**  
RESEARCH & DEVELOPMENT | EDUCATION

Carnot M.I.N.E.S. research centres involved in H<sub>2</sub>MINES

www.carnot-mines.eu/fr

**H<sub>2</sub>MINES TAKES PART IN:**

**NETWORKS**

- Hydrogen Europe Research
- EERA
- France Hydrogène
- G3P (Solar Fuels, Thermod. molec. et proc.)
- FRH2 (CHRS)
- Géol'énergies
- SFGP
- STI
- SEE
- Mission H<sub>2</sub> Pays de Loire
- Climate KIC

**CLUSTERS**

- CAPENERGIES
- DERRI
- MOVEO
- AXELERA
- EMC2
- ASTECH
- TENERROIS

**PROJECTS (ANR, EU, P.I.A.)**

- Fluid@ry, Rostock-H, WaveInCore, Staph-H2, Citeph20, Comethis, Anima, Ingopint-Pacot, Moise, Pretzel, Pragmas, Cornet, Momentom, Mineve, Endemat, HYCOMF, Fibre&Co, Oshys, Chaire Industrielle Messah... & HyTREND (AM Carnot)

**TECHNOLOGICAL PLATFORMS**

- Fuel Cell test benches
- H<sub>2</sub> storage, purification test benches
- Gas sensors test benches
- Burners, flash pyrolyses, gasifiers, HP reactors, methanation...
- Materials synthesis and characterization
- Shaping processes
- Fluids thermophysical properties
- Rock geomechanical characterization
- Power to gas

**EDUCATION PROGRAMS**

- Conferences, courses and student projects in the framework of the different education programs of the partner schools.

MATERIALS	PROCESSES-SYSTEMS	MODELING	CHARACTERIZATION	GLOBAL ANALYSIS	EDUCATION
PRODUCTION	STORAGE/DISTRIBUTION	END USES	SUSTAINABLE DEVELOPMENT		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Biomass gasification</li> <li>• Napha reforming</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Compression and distribution, situation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fisher-Tropsch synthesis</li> <li>• Methanation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Risk analysis</li> <li>• Eco-industrial synergy</li> </ul>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hydrolysis (PSA, membrane, absorption)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Porous materials</li> <li>• Solid storage tank</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Power to gas: methanation, CO<sub>2</sub> capture</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Future energy systems and markets</li> <li>• Prospective &amp; optimization of energy systems</li> <li>• Gas sensors test benches</li> <li>• Life cycle assessment</li> <li>• Socio-technical controversies</li> </ul>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Modeling &amp; Optimization: Porous media, adsorption, storage, topology optimization</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Electrochemical compression</li> <li>• Porous materials</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• PEMFC: MEA materials (catalysts and composite membranes), system studies (transport, stationary, H<sub>2</sub> recirculation, hybridization...)</li> <li>• CO<sub>2</sub> reduction</li> <li>• Renewable Energy coupling</li> <li>• Multi-energy systems</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Process economics</li> <li>• The economics of H<sub>2</sub> (cost benefit analysis, public policy assessment, innovation and competition)</li> <li>• Territorial planning and public policies in energy transition</li> <li>• Safety and reliability assessment, public perception of safety</li> <li>• Underground storage environmental impact</li> </ul>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Phase diagrams / measurement of thermophysical properties</li> <li>• Selection of solvents</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• HP composite tanks: tests/calculations</li> <li>• Pipeline protection: cold spray coating</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Methanation (coelectrolysis)</li> <li>• Power to gas</li> <li>• CO<sub>2</sub> recycling</li> <li>• Biogas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Decision aid support for territorial planning</li> </ul>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Electrolysis (SOEC, PEMWE, MCEC)</li> <li>• System analysis</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Salt covers: integrity/reactivity</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• SOFC, MEA materials, new regenerative systems</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tech-eco evaluation of the distribution chain</li> </ul>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Electrolysis (HT)</li> <li>• Reforming</li> <li>• Electrochemical purification (HT)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gas sensors: CO, H<sub>2</sub>, safety/process control</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• SOFC single chamber</li> </ul>			
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Electrode material: modeling / simulation (image analysis)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pipeline integrity and durability</li> </ul>				
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Biomass flash-pyrolysis</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Doped MOFs (C, metal, metal+O)</li> <li>• Liquid carriers (LOHC)</li> <li>• Hydrides</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Combustion</li> <li>• Reactivity/Risk</li> </ul>			
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solar photo-reactive processes</li> </ul>					

Le flyer H<sub>2</sub>MINES en recto-verso.

## Références bibliographiques

- [1] HOWARDS R. W & JACOBSON Z. (2021), "How Green is blue Hydrogen", *Energy Sci. Eng.*
- [2] DAGLE R. A. *et al.* (2017), *An Overview of Natural Gas Conversion Technologies for Co-Production of Hydrogen and Value-Added Solid Carbon Products*, United States: N. p., Web, doi:10.2172/1411934.
- [3] BODE A. *et al.* (2014), *Research cooperation develops innovative technology for environmentally sustainable syngas production from carbon dioxide and hydrogen*, 20<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference, Gwangju Metropolitan City (Corée), 16-21 juin.
- [4] STEINBERG M. (1999), "Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming", *Int. J. Hydrog. Energy*, 24:771-7.
- [5] PLEVAN M., GEIßLER T., ABÁNADES A., MEHRAVARAN K., RATHNAM R. K., RUBBIA C. *et al.* (2015), "Thermal cracking of methane in a liquid metal bubble column reactor: Experiments and kinetic analysis", *Int. J. Hydrog. Energy*, 40:8020-33.
- [6] STEINBERG M. (1998), "Production of hydrogen and methanol from natural gas with reduced CO<sub>2</sub> emission", *Int. J. Hydrog. Energy*, 23:419-25.
- [7] STEINBERG M. (1999), *Efficient natural gas technologies: A response to global warming*. *Chemtech* 29:31-6.
- [8] PALMER C., TARAZKAR M., KRISTOFFERSEN H. H., GELINAS J., GORDON M. J., MCFARLAND E. W. *et al.* (2019), "Methane pyrolysis with a molten Cu–Bi alloy catalyst", *Acs Catal* 9:8337-45.
- [9] STEINFELD A. (2005), *Solar thermochemical production of hydrogen: a review*, *Solar Energy* 78, pp. 603-615.
- [10] ABANADES S. *et al.* (2011), "Experimental analysis of direct thermal methane cracking", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 12877-12886.
- [11] RODA T. *et al.* (2010), "A pilot-scale solar reactor for the production of hydrogen and carbon black from methane splitting", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 6748-6758.
- [12] FLETCHER D. E. (2004), *Production of hydrogen and carbon from natural gas or methane using barrier discharge non-thermal plasma*, Patent No. US 20040148860A1.
- [13] BOUTOT T. J., LIU Z., BUCKLE K. R., COLLINS F. X., ESTEY C. A., FRASER D. M. *et al.* (2007), "Decomposition of natural gas or methane using cold arc discharge", *Atlantic Hydrogen*, WO2007/019664 A1.
- [14] CZERNICHOWSKI A., CZERNICHOWSKI P. & RANAIVOSOLARIMANANA A. (1996), *Plasma pyrolysis of natural gas in gliding arc reactor*, Proc 11<sup>th</sup> World Hydrog. Energy Conf, Stuttgart, Germany.
- [15] NOZAKI T., KIMURA Y. & OKAZAKI K. (2002), *Carbon nanotubes and hydrogen co-production from methane using atmospheric pressure non-equilibrium plasma*, Proc. 16<sup>th</sup> ESCAMPIG 5<sup>th</sup> ICRP Jt. Conf., Grenoble, France.
- [16] ROSE J. R. (1920), *Process of and apparatus for producing carbon and gaseous fuel*, US Patent 1352085.
- [17] GONZALEZ-AGUILAR J. *et al.* (2007), "Carbon nanostructures production by gas-phase plasma processes at atmospheric pressure", *J. Phys. D. Appl. Phys.* 40(8), 2361.
- [18] GAUDERNACK B. & LYNUM S. (1998), "Hydrogen from natural gas without release of CO<sub>2</sub> to the atmosphere", *Int. J. Hydrog. Energy* 23, pp. 1087-1093.
- [19] LYNUM S. *et al.* (1993), *Production of carbon black*, Patent WO-9320154.
- [20] FULCHERI L. & SCHWOB Y. (1995), "From methane to hydrogen, carbon black and water", *Int. J. Hydrog. Energy* 20, pp. 197-202.
- [21] FULCHERI L. *et al.* (2015), "Three-phase ac arc plasma systems: a review", *Plasma Chem. Plasma Process.* 35, pp. 565-585.
- [22] <https://monolithmaterials.com>
- [23] "Upgrading natural gas to carbon and hydrogen with sustainable technology from natural gas pyrolysis", AIChE Ammonia Production, 13 nov. 2019, [www.ammoniaenergy.org/wp-content/uploads/2019/08/20191113.0935-Hanson\\_2019\\_AIChE\\_Ammonia-Synthesis\\_Pyrolysis.pdf](http://www.ammoniaenergy.org/wp-content/uploads/2019/08/20191113.0935-Hanson_2019_AIChE_Ammonia-Synthesis_Pyrolysis.pdf)
- [24] "What is Carbon Black... Not just a scientific name for soot?", *Degussa AG/Advanced Fillers & Pigments*, Technical Booklet.
- [25] DONNET J. B. (1993), *Carbon Black: Science and Technology*, 2<sup>nd</sup> ed., CRC Press.
- [26] DIAB J., FULCHERI L., HESSEL V., ROHANI V. & FRENKLACH M. (2022), "Why turquoise hydrogen will be a game changer for the energy transition", *International Journal of Hydrogen Energy* 47(61), pp. 25831-25848.
- [27] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (2006), *Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework (ISO 14040:2006)*.
- [28] WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT, AND WORLD RESOURCES INSTITUTE (2015), "The greenhouse gas protocol: A corporate accounting and reporting standard", Revised Edition.
- [29] ARGONNE NATIONAL LABORATORY (2014), "GREET Model".
- [30] ARGONNE NATIONAL LABORATORY (2020), "Summary of Expansions and Updates in GREET® 2020".
- [31] ARGONNE NATIONAL LABORATORY (2016), "GREET 2016 Manual".
- [32] CALIFORNIA AIR RESOURCES BOARD (2018), "CA-GREET3.0 Supplemental Document and Tables of Change".
- [33] CALIFORNIA AIR RESOURCES BOARD (2018), "CA-GREET3.0 Lookup Table Pathways Technical Support Documentation".
- [34] IPCC (2021), "Climate Change 2021: The Physical Science Basis", Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press.
- [35] IEA (2019), "The future of hydrogen", rapport de l'IEA pour le G20, Japon, [www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen](http://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen)
- [36] PELLERIN S., BAMIÈRE L. *et al.* (2019), « Stocker du carbone dans les sols français. Quel potentiel au regard de l'objectif 4 pour 1 000 et à quel coût ? », synthèse du rapport d'étude, INRA (France).