



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **27 juin 2022**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur BARBIER Samuel**

Titre de la thèse : « *Optimisation de la production d'hydrogène dans les réservoirs ultrabasiques* »

Résumé



Dans un contexte de transition énergétique orienté sur la recherche d'énergie plus neutres en carbone, cette thèse explore les possibilités d'optimisation de la production d' H_2 par altération hydrothermale des péridotites (serpentinisation). Après une introduction sur la place de l' H_2 dans le monde énergétique de demain, elle se focalise sur sa production naturelle. Elle se poursuit par un état de l'art sur la serpentinisation expérimentale (cinétique de serpentinisation, puis de production d' H_2). L'analyse approfondie par datalogie de la littérature est réalisée à partir d'une base de données créée sur la production de $H_2 \pm CH_4$ expérimentale par serpentinisation. Elle a permis d'affiner la stratégie des expériences de serpentinisation de poudre de péridotites à 300 °C - 300 bars et 0.5 m de NaCl, pendant lesquelles nous avons choisi d'explorer : 1) l'impact de cations métalliques (ici Ni^{2+}) en solution, et 2) les effets catalytiques potentiels de phases accessoires, sur la production de H_2 , ainsi que 3) le devenir du carbone dans ces systèmes enrichis en H_2 .

Les expériences avec le nickel montrent des effets contrastés de Ni^{2+} sur la production de H_2 suivant la concentration de Ni^{2+} en solution. La réaction de serpentinisation démarre plus rapidement, et est accélérée par la précipitation rapide de Ni-serpentine et Ni-magnétite. Puis deux effets antagonistes sont observés : pour une concentration de Ni^{2+} de 80 mg/kg_{sol}, la production de H_2 est presque doublée par rapport à l'expérience de référence, (26,8 vs 15,4 mmol/kg_{sol}) pour un taux de serpentinisation proche (57 vs 67 %). Ce qui indique une oxydation plus efficace du Fe^{2+} qui pourrait être catalysé par la formation d'hydroxydes de Fe-Ni. Pour une concentration de Ni^{2+} de 800 mg/kg_{sol}, l' H_2 final ne dépasse pas le niveau de base défini par les blancs malgré une quantité de serpentinisation supérieure (80 %) et une quantité de fer oxydé importante. Cette diminution observée est attribuée à sa consommation par la réduction du Ni^{2+} en Ni^0 via une oxydation du fer potentiellement catalysée par la Ni-magnétite précédemment formée. Cette réaction s'appuie sur l'observation de Ni-magnétite localisée en bordure de larges zones de Ni-serpentine, qui contiennent des particules de Ni métalliques.

Les expériences d'électrochimie à l'ambiante ont démontré une activité catalytique pour 6 des 11 phases accessoires testées. Deux d'entre elles, la magnétite et la chalcopyrite, ont été testées avec la serpentinisation (5 mois). Deux résultats distincts en ressortent : en présence de magnétite, la production d' H_2 est triplée par rapport à l'expérience de référence (33 vs 11.5 mmol/kg_{sol}), avec une serpentinisation et une oxydation du fer accélérées. L'analyse finale des solides a montré que les magnétites initiales n'ont pas été altérées et ont joué un rôle de catalyseur dans la réaction, via une oxydation plus efficace du fer à leurs surfaces et/ou une production d' H_2 plus rapide par adsorption d' H^+ . En présence de chalcopyrite, la concentration en H_2 ne

dépasse pas celle du blanc, malgré une serpentinisation importante et la précipitation de magnétite. La chalcopryrite ($\text{Cu}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{II-III}}\text{S}_2$) a partiellement réagi, conjointement avec la péridotite, pour tendre vers un assemblage magnétite ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$) et chalcocite (Cu_2S). Ce qui a alors inhibé de la production d' H_2 en piégeant directement le Fe^{2+} libéré par l'olivine sous forme de magnétite.

Les expériences en présence d'une solution riche en H_2 , CO_2 et formiate ont montré une spéciation du carbone différente avec ou sans péridotite. Une expérience de référence de décomposition du formiate à 300 °C - 300 bars, sans péridotite, montre que l'essentiel du carbone dans ces conditions est dans la phase liquide, majoritairement sous forme de bicarbonates, mais aussi de formiate. En présence de péridotite, la serpentinisation forme une faible quantité d' H_2 , en plus de celui fourni par la décomposition du formiate, mais l'ensemble de l' H_2 est rapidement consommé pour réduire le carbone en solution, qui précipite partiellement sous forme de carbone condensé au sein du solide. En parallèle, le carbone inorganique dissout précipite sous forme de carbonates. Le premier bilan de carbone entre les différentes phases solides, liquides et gazeuses, d'une expérience de ce type a pu être établi de manière cohérente. La réaction agit donc comme une véritable éponge à carbone, transférant rapidement presque l'intégralité de celui-ci dans la phase solide (96 % en 119 jours). 2/3 du carbone est ainsi stocké sous forme de carbonate stable et 1/3 sous forme de composés organiques métastables, dont la nature et le devenir restent à déterminer. Ils pourraient à terme contribuer à la formation d'autres composés, comme le CH_4 .