

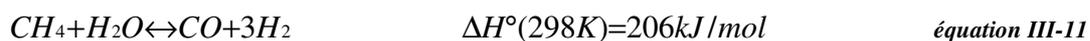
## *Autres procédés de production d'hydrogène*

### **III.3.1 Production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures**

Les procédés actuels permettant de produire de l'hydrogène à partir d'hydrocarbures concernent essentiellement le méthane ou le gaz naturel (composé à 90 % de méthane).

#### III.3.1.a Vaporeformage

Le vaporeformage consiste à faire réagir le méthane avec de l'eau sous forme vapeur en présence d'un catalyseur à base de nickel. Deux réactions endothermiques peuvent se produire (équation III-11 et équation III-12). Un apport externe de chaleur est donc nécessaire. Ces réactions se produisent généralement entre 600 et 900 °C, et à une pression pouvant atteindre 30 bar dans les procédés industriels [III-22].



Le monoxyde de carbone produit dans la première réaction réagit aussi avec l'eau selon :



Ces réactions n'étant pas totales, il reste toujours une quantité de CO en sortie du réacteur de reformage. Les gaz produits sont alors traités dans un réacteur de *Water Gas Shift* où s'effectue la réaction 3 dans des conditions plus appropriées de température (environ 200 °C). Enfin un réacteur *Prox* (dit d'oxydation préférentielle) permet l'élimination des dernières traces de CO par oxydation de celui-ci en CO<sub>2</sub>.

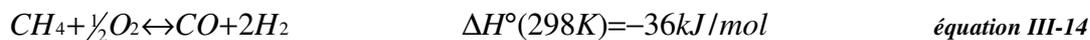
Les fractions molaires moyennes du mélange obtenu en fin de procédé sont données dans le tableau suivant.

|  |          |
|--|----------|
| % H <sub>2</sub>                         | 70       |
| % CO <sub>2</sub>                        | 28       |
| % N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , ... | 2        |
| % CO                                     | qqes ppm |

*Tableau III-2 : composition du mélange gazeux en sortie de vaporeformage.*

### III.3.1.b Oxydation partielle

On peut aussi directement oxyder les hydrocarbures en présence d'air ou d'oxygène pur pour synthétiser de l'hydrogène. Dans le cas du méthane, les réactions sont :



Ces réactions sont exothermiques et ne nécessitent pas de catalyseurs. Mais en pratique, en sortie de réacteur, on obtient un mélange d'un grand nombre de composés qu'il faut donc séparer. Notamment des composés soufrés apparaissent, en raison de présence de soufre dans les hydrocarbures non préalablement traités. Aussi, une étape de désulfuration est nécessaire en fin de procédé pour éliminer les polluants soufrés [III-12].

### III.3.1.c « Autothermal reforming »

Le reformage autotherme est une combinaison de la réaction présentée dans l'équation III-11 et de la combustion du méthane (équation III-16) :



L'intérêt de ce procédé réside dans la complémentarité au niveau thermique de ces deux réactions. En effet, ici l'apport de chaleur (et d'eau) nécessaire à la première réaction (endothermique) est effectué par la combustion du méthane.

## III.3.2 **Produit secondaire du procédé Chlore-Soude**

L'hydrolyse d'une saumure (eau salée) conduit à la production de soude NaOH, de chlore Cl<sub>2</sub> et d'hydrogène H<sub>2</sub>. L'équation bilan de la réaction est la suivante :



Le procédé industriel initial utilisant du mercure a été abandonné pour des raisons environnementales. Il a été remplacé par le procédé à membrane (voir Figure III-11). Les compartiments anodiques et cathodiques sont ici séparés par une membrane sélective conductrice de cations de 50 à 200 μm d'épaisseur. L'anode est alimentée par une saumure (concentration usuelle de NaCl : 180 à 200 g/L ; 1 < pH < 4,5). Celle-ci oxyde les ions Cl<sup>-</sup> en chlore gazeux Cl<sub>2</sub>. La cathode réduit l'eau en hydrogène gazeux H<sub>2</sub>. Les ions hydroxydes issus de la réaction se recombinaient avec les ions Na<sup>+</sup> qui ont migré du compartiment anodique

vers la cathode, à travers la membrane (d'une surface usuelle de 1 à 3 m<sup>2</sup>), pour former de la soude dont la concentration avoisine 25 % en masse.

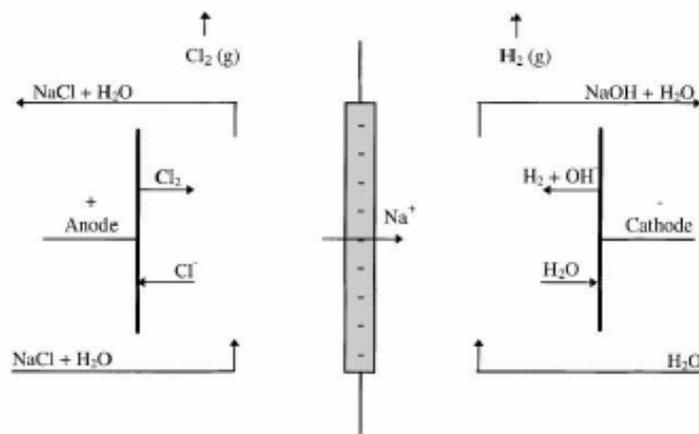


Figure III-11 : représentation d'une cellule du procédé Chlore-Soude [III-33].

Une différence de potentiel de 2 à 4 V est appliquée entre les deux électrodes afin d'ajuster le courant d'électrolyse (valeurs typiques : entre 2000 et 5000 A/m<sup>2</sup>). Une centaine de cellules sont habituellement assemblées en série pour former le stack. La température de fonctionnement varie entre 80 et 95 °C.

### III.3.3 Décomposition par cycle thermochimique

On peut dissocier une molécule d'eau en apportant de l'énergie au procédé uniquement sous forme de chaleur. Une température de 4500°C serait alors nécessaire. Pour abaisser cette température, on peut faire intervenir dans le procédé des composés chimiques dont les produits de réaction donneront lieu in fine à la production d'hydrogène. Il existe plusieurs cycles thermochimiques dont les deux principaux sont le cycle Iode-Soufre et le cycle UT3.

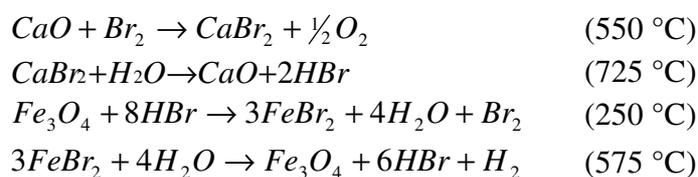
#### le cycle Iode-Soufre ([III-38])

Il met en jeu la décomposition à haute température de deux acides.

1.  $H_2SO_4 \rightarrow H_2O + SO_3$  (entre 400 et 600 °C)  
 $SO_3 \rightarrow SO_2 + \frac{1}{2}O_2$  (entre 800 et 900 °C)
2.  $2HI \rightarrow H_2 + I_2$  (entre 200 et 400 °C)  
 $SO_2 + 2H_2O + I_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2HI$  (entre 25 et 120 °C)

#### le cycle UT-3 ([III-38])

Il met en jeu de la chaux, du brome et de l'oxyde de fer.



Le bilan global théorique de ces réactions est toujours  $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$ . Mais en pratique, la difficulté de totalement régénérer les intermédiaires réactionnels associée à la complexité du procédé chimique (mise en jeu de grandes quantités de matières, nombreuses étapes telles que séparation des produits et des réactifs, lavage des produits, etc.) dégradent le rendement de ce procédé. Des recherches sont toujours en cours pour élaborer un procédé industriel à haut rendement.

### III.3.4 Procédés biologiques

La plupart de l'hydrogène produit par voie biologique dans la biosphère est issue de procédés de fermentation microbiologique : des organismes décomposent la matière en  $CO_2$  et  $H_2$  ([III-36], [III-9]). Un grand nombre de micro-organismes contiennent des enzymes, hydrogénases, capables d'oxyder le dihydrogène en protons ou de réduire des protons en hydrogène moléculaire. L'hydrogène sert alors d'accepteur ou de donneur d'électrons (suivant l'état d'oxydation de l'hydrogène) et s'inscrit comme intermédiaire dans les processus métaboliques complexes. Il est estimé qu'environ 200 millions de tonnes d'hydrogène sont cyclés annuellement dans la biosphère, l'atmosphère n'en contenant qu'une très faible fraction (environ  $10^{-4}$  % en volume, [III-36]).

Les principales méthodes biologiques de production d'hydrogène sont :

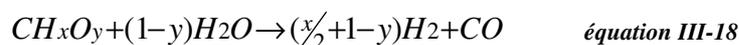
1. la biophotolyse de l'eau par des algues ou des cyanobactéries ;
2. la décomposition de composés organiques par des bactéries photosynthétiques ;
3. la dégradation de composés organiques par fermentation en présence de bactéries ;
4. un procédé hybride utilisant les deux dernières méthodes.

Bien que ces procédés représentent un fort potentiel de production d'hydrogène, leur avancement technologique et industriel reste faible. De nombreux aspects techniques sont encore en cours d'évaluation (efficacité des procédés, durabilité, traitement et ségrégation des gaz produits).

### III.3.5 Gazéification de la biomasse

Les procédés de gazéification de la biomasse représentent actuellement une capacité mondiale de production de plus de 430 millions de  $Nm^3$  d'hydrogène par jour [III-25] (International Gasification Organisation, 2003). La production d'énergie équivalente s'élève à une vingtaine de GW. Environ 42 % des unités de gazéification installées dans le monde utilisent du charbon comme matière première.

Le principe général de la gazéification consiste à mélanger une charge de charbon (soit sous forme de boue, soit à l'état solide) avec un oxydant (généralement de l'air ou de l'oxygène pur et de la vapeur d'eau) à une température de 1000 à 1500 °C. Les composés hydrocarbonés résultant réagissent alors avec l'eau selon la réaction suivante :



Il existe une grande variété de procédés de gazéification qui diffèrent par l'état de la charge initiale fournie au réacteur et par sa configuration globale. Les principaux types de procédés sont présentés dans le tableau suivant.

| Gasifier   | Type                       | Feed  | Oxidant                 | Temperature                               |
|--|----------------------------|---|-------------------------|---|
| Texaco   | Entrained flow             | 60–70% coal/water slurry  | 95% pure oxygen         | 1450–1500 °C                              |
| E-GAS  | Entrained flow (two-stage) | 50–70% coal/water slurry (75–80% fed to first stage)            | Oxygen                  | Stage 1: 1315–1425 °C<br>Stage 2: 1040 °C |
| Shell  | Entrained flow             | Dry pulverised coal (nitrogen or product gas transported)       | Air or oxygen and steam | > 1370 °C                                 |
| PRENFLO (MHI, ABB-CE, VEW/Steinmuller, Hitachi, GSP) | Entrained flow             | Dry pulverised coal   | 85% pure oxygen         | –   |
| KRW  | Fluidised bed              | Crushed coal (mixed with limestone sorbent for sulphur removal) | Air or oxygen           | –   |
| Kellogg  | Transport reactor          | Crushed coal (mixed with limestone sorbent for sulphur removal) | Air or oxygen and steam | ~1040 °C                                  |
| Lurgi dry ash  | Moving bed                 | Crushed coal  | Air or oxygen and steam | 260–540 °C (top)<br>1100 °C (bottom)      |
| British Gas/Lurgi                                    | Fixed bed                  | Coal/briquette/fines/flux mixture                               | Air or oxygen and steam | ~570 °C (exit)                            |

**Tableau III-3 : caractéristiques des principaux procédés de gazéification [III-25].**

Les unités de gazéification peuvent être couplées à une turbine à cycle combiné (IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle) permettant ainsi d'atteindre des rendements électriques nets de l'ordre de 40 à 50 % (85 à 90 % de rendement global), [III-1]. Le tableau suivant présente les principales caractéristiques de l'unité de Värnamo (Suède), mise en route en 1993. Cette unité est au cœur du projet européen, CHRISGAS, dont le but est la production de carburants de synthèse.

|  |                                       |
|--|---------------------------------------|
| Power/heat generation                  | 6 MW <sub>e</sub> /9 MW <sub>th</sub> |
| Fuel input (wood chips)                | 18 MW (85% dry substance)             |
| Net electrical efficiency              | 32%                                   |
| Total net efficiency                   | 83%                                   |
| Gasification pressure/temperature      | 18 bar (g)/950 °C                     |
| Lower calorific value of product gas   | 5 MJ/N m <sup>3</sup>                 |
| Product gas steam pressure/temperature | 40 bar (a)/455 °C                     |

**Tableau III-4 : caractéristiques de l'unité pilote de Värnamo, Suède [III-25].**

### **III.4 Le stockage de l'hydrogène**

Il existe de multiples modes de stockage de l'hydrogène. Si les deux premiers modes de stockage (comprimé et liquéfié) sont actuellement les plus utilisés, leurs performances ne satisfont pas totalement aux critères techniques qui définissent aujourd'hui le marché du stockage d'H<sub>2</sub>. D'autres modes sont donc étudiés. L'évaluation des performances se fait surtout au niveau des densités volumétriques et gravimétriques (de l'hydrogène et de son dispositif de stockage) et des conditions générales de stockage et de déstockage de l'hydrogène (efficacité, vitesse, dispositif auxiliaire). Enfin, les critères de sécurité et de coût sont souvent déterminants pour convenir de la viabilité du mode de stockage.

Parmi les différents modes de stockage, il existe :

- des procédés physiques comme la compression, la liquéfaction ou l'adsorption sur des matériaux carbonés (charbons actifs, nanofibres et nanotubes de carbone) ;
- des procédés chimiques (NaBH<sub>4</sub>, hydrures métalliques, fullerènes, NH<sub>3</sub>, méthanol).

#### **III.4.1 Les procédés physiques**

##### **III.4.1.a La compression**

Le stockage sous forme comprimée est l'un des plus utilisés actuellement (Air liquide, Linde Gas, Air Product) : la pression varie entre 200-350 et 700 bar pour les pressions de stockage les plus élevées.

La compression adiabatique à plusieurs étages avec un refroidissement entre chaque étage est généralement effectuée. Lors d'un remplissage rapide, on assiste à une augmentation de température. On peut évaluer à 10% du PCI de l'hydrogène l'énergie nécessaire pour comprimer ce gaz de 1 à 700 bar.

L'hydrogène peut être stocké dans des bouteilles de 10 litres jusqu'à des réservoirs de 10000 m<sup>3</sup>. Les bouteilles commercialisées actuellement (50 litres) permettent un stockage jusqu'à 350 bar. Il existe des réservoirs ronds ou cylindriques. Le réservoir est fait d'alliages métalliques très résistants à la corrosion. Pour réduire davantage le poids, on tente d'introduire des polymères et des fibres de carbone dans la structure.

Les principaux inconvénients dont souffre cette technique sont :

- sa faible densité volumétrique,
- pour le stockage à hautes pressions, l'adaptation des auxiliaires : valves, capteurs, détendeurs.

On peut aussi stocker l'hydrogène sous terre sous forme comprimée. De même que pour le gaz naturel, les aquifères ou les cavernes apparaissant suite à la place libérée sur les gisements de sel gemme (salt cavern) peuvent et sont déjà utilisés. En Allemagne, la ville de Kiel stocke du gaz de ville depuis 1971, en France, GdF stocke un mélange de gaz naturel riche en hydrogène et au Royaume Uni, la société ICI (Imperial Chemical Industries) le stocke dans les mines de sel. Cette méthode n'est intéressante que pour les quantités importantes d'hydrogène [III-14].

#### III.4.1.b Liquéfaction

Dans cette méthode, l'hydrogène est stocké sous forme liquide à  $-253^{\circ}\text{C}$ . Le réservoir a souvent deux parois séparées par un espace pour éviter les pertes thermiques par convection. Cet espace peut être sous vide, ou bien constitué de matériaux super-isolants ou enfin rempli d'air liquide (Linde Gas). Le réservoir est généralement en acier mais des matériaux composites sont développés afin de l'alléger. On atteint des densités énergétiques de 22 MJ/kg (rapporté au réservoir).

Au vu de la faible température, les pertes thermiques sont inévitables de même que l'évaporation d'une partie de l'hydrogène (phénomène de boil off). Néanmoins, les progrès techniques ont permis d'amener ce boil off à 1% d'évaporation/jour. Malgré tout, ce procédé reste très gourmand en énergie, puisque le coût énergétique de la liquéfaction de l'hydrogène est estimé à 30% de son pouvoir calorifique inférieur.

#### III.4.1.c Adsorption sur des matériaux carbonés

Le stockage de l'hydrogène dans du charbon actif est connu depuis longtemps. Le remplissage se fait par adsorption. A température et pression ambiante, on atteint des densités énergétiques de 0,5 % massique, mais à très basse température ( $-186^{\circ}\text{C}$ ) et haute pression (60 bar), on peut atteindre des densités de 8% massique. Plus récemment, on a découvert des méthodes de stockage dans les nanofibres et dans les nanotubes en carbone dont l'efficacité reste encore à prouver.

Le stockage dans les nanotubes et dans les nanofibres de carbone repose sur le principe suivant : un gaz peut être adsorbé en surface d'un solide où il est retenu par les forces de Van der Waals. Des travaux ont prouvé que les nanotubes et les nanofibres de carbone ont des propriétés intéressantes d'adsorption.

Ce mode de stockage reste à l'état de recherche, notamment pour améliorer les performances grâce à l'utilisation de dopants et à l'amélioration de la fabrication de masse.

### **III.4.2 Les procédés chimiques**

#### **III.4.2.a Les hydrures**

Certains éléments ont la propriété de former des liaisons (covalentes ou ioniques) avec l'hydrogène, permettant ainsi son stockage puisque le phénomène est réversible sous certaines conditions opératoires. Il s'agit par exemple du Palladium Pd, du Magnésium Mg, de  $ZrMn_2$ ,  $Mg_2Ni$  ou d'alliages comme FeTiH, LaNiH<sub>6</sub>, Mg-Mg<sub>2</sub>Ni. Il existe deux classes d'hydrures : les hydrures haute et basse température.

Le stockage s'effectue à haute pression avec évacuation de chaleur. La pression de dissociation est fonction de la température : pour des températures entre 0 et 100°C, les pressions se situent entre 2 et 10 bar, mais elles atteignent 30 à 50 bar avec des températures plus élevées. Le déstockage a lieu à basse pression avec apport de chaleur. La densité d'énergie massique est faible pour les hydrures basse température : 1,5 MJ/kg (elle est plus intéressante d'un point de vue volumique : environ 3,5 MJ/l) ; elle augmente cependant pour les hydrures haute température : 4 MJ/kg (3,5% massique). Ovonic avance même des chiffres autour de 8 MJ/kg (7% massique).

Le principal avantage de cette méthode réside dans le fait que l'hydrogène est stocké à l'état atomique, ce qui réduit considérablement les problèmes de sécurité liés à l'hydrogène gazeux. Mais les densités énergétiques sont encore limitées, la cinétique de remplissage est encore très lente et le coût de certains hydrures est encore trop élevé. Un système de 30 Nm<sup>3</sup> (90 kWh) coûte entre 80 et 280 € / kWh pour une masse de 230 à 420 kg et un volume de 60 à 90 litres.

#### **III.4.2.b NaBH<sub>4</sub> : Hydrogen on demand™**

Cette méthode de stockage est celle mise au point par 'Millenium Cell', qui envisage ce type de stockage pour des applications portables, stationnaires et automobiles. Déjà PSA avec son prototype 'H<sub>2</sub>O' et Ford avec l' 'Explorer' et la 'Crown Victoria' utilisent cette méthode de stockage. Ford étudie la faisabilité du projet visant une autonomie de 300 miles avec un plein de 35 gallons de mélange au lieu de 50 gallons.

Le procédé est fondé sur la réaction entre le borohydrure de sodium NaBH<sub>4</sub> et l'eau qui produit de l'hydrogène et du borate de sodium NaBO<sub>2</sub>. Elle nécessite la présence d'un catalyseur qui peut être à base de cobalt ou de ruthénium.

Ce procédé permet l'utilisation d'un fluide non toxique, non inflammable, facilement manipulable qui peut être utilisé dans les applications automobiles et stationnaires ; il peut d'ailleurs être stocké dans des réservoirs traditionnels. Cette technologie offre aussi l'avantage d'être à température ambiante et faible pression et surtout de produire un hydrogène totalement pur de CO et autres impuretés.

Des challenges technologiques doivent encore être relevés. Des émissions spontanées d'hydrogène sont à éviter, des catalyseurs moins coûteux que le ruthénium doivent être développés (le cobalt requiert une température plus élevée). Enfin, le recyclage du NaBO<sub>2</sub> doit être envisagé.

### **III.5 Utilisation de l'hydrogène dans les procédés chimiques**

Dans les années 90 une directive gouvernementale ordonne la réduction du taux de composés soufrés dans les produits pétroliers. Pour suivre cette directive, les industriels ont dû développer de nouveaux procédés, comme l'hydrodésulfuration (présenté au paragraphe III.5.1.), grand consommateur d'hydrogène. Aussi, des unités de reformage catalytique, génératrices d'hydrogène, permettent de produire la quasi-totalité de l'hydrogène nécessaire à l'élimination du soufre dans les coupes pétrolières.

D'autres procédés de synthèses industrielles utilisent également de l'hydrogène, dont la consommation mondiale avoisine finalement les 110 millions de tonnes par an.

#### **III.5.1 Désulfuration des hydrocarbures**

La production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures nécessite l'utilisation de catalyseurs généralement très sensibles à l'empoisonnement par le soufre. Il est donc nécessaire d'éliminer préalablement les composés soufrés éventuellement présents dans la charge d'hydrocarbure [III-22].

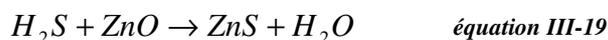
Dans les réseaux de distribution en Europe, les gaz naturels ont des teneurs en soufre généralement faibles (< 100 ppm). Cependant, certains gaz comme les produits secondaires de la production de pétrole, ont des teneurs en soufre beaucoup plus élevées, de l'ordre de 100 à 500 ppm, voire plus. Les composés soufrés présents dans le gaz sont généralement :

- du sulfure de dihydrogène  $H_2S$  ;
- des mercaptans légers R-SH, tels que le méthylmercaptan, l'éthylmercaptan (où  $R = C_nH_m$ ) ;
- du sulfure de carbone COS ;
- des traceurs odorants tels que le tétrahydrothiophène (THT), dans le gaz de ville par exemple ;
- des sulfures plus lourds du type R-S-R'.

La désulfuration s'effectue généralement en deux étapes : une hydrogénation catalytique suivie d'une élimination finale des composés soufrés.

Les composés sont d'abord transformés en  $H_2S$  par réaction avec de l'hydrogène mélangé au gaz à traiter. La réaction s'effectue à environ 350 - 400°C, en présence de catalyseur d'hydrogénation (Co-Mo ou Ni-Mo). La teneur en hydrogène dans le gaz est de 2 à 5 % en volume ; cet hydrogène est généralement obtenu par recyclage de gaz de synthèse produit par reformage.

L'élimination complète du soufre se fait finalement par combinaison irréversible du sulfure de dihydrogène avec de l'oxyde de zinc à environ 400 °C selon la réaction :



### **III.5.2 Production de gaz de synthèse**

#### **III.5.2.a Synthèse de l'ammoniac [III-22]**

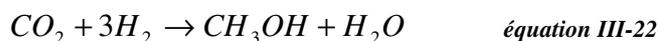
L'équation III-20 présente la réaction catalytique de l'azote et de l'hydrogène pour former de l'ammoniac.



L'ammoniac est le produit de base pour la production des engrais azotés, utilisés dans l'agriculture. Même s'ils sont source de pollution par les nitrates, leur utilisation n'a guère diminué. Ainsi en 1994, la production annuelle d'ammoniac (environ 90 millions de tonnes) consomme plus de 20 millions de tonnes d'hydrogène.

#### **III.5.2.b Synthèse du méthanol [III-22]**

Le procédé de synthèse du méthanol s'effectue selon les deux réactions suivantes :



Le méthanol sert principalement à produire le MTBE (méthyltertiobutyléther) qui est devenu l'un des produits de base des carburants suite à des mesures de reformulation des essences (Federal Reformulated Gasoline Program) imposées par l'agence américaine de protection de l'environnement (EPA) en 1995. La production de méthanol s'élève aujourd'hui à environ 35 millions de tonnes par an. Elle consomme en moyenne 1 500 m<sup>3</sup> d'hydrogène par tonne de méthanol produit ce qui correspond à une consommation annuelle de 4 à 5 millions de tonnes.

## **III.6 Utilisations de l'hydrogène à vocation énergétique**

### **III.6.1 L'industrie aérospatiale**

La plus importante utilisation énergétique de l'hydrogène (en terme d'hydrogène produit) concerne la propulsion d'engins spatiaux. Installé en Guyane depuis 1969, Air Liquide est le fournisseur d'hydrogène liquide servant à alimenter les lanceurs tels Ariane 4 et 5. Des unités de production d'hydrogène et d'oxygène liquides (destinés aux lanceurs) et de fluides (azote, hélium) fabriquent les ergols cryotechniques de l'étage principal d'Ariane 5.

Le 1<sup>er</sup> janvier 1991, devant une augmentation considérable des activités du marché spatial en Guyane, et à la demande du CNES, la Direction Air Liquide crée Air Liquide Spatial Guyane, met en place une installation de production et de distribution d'hélium gazeux à 200 bar et investit dans une usine de production d'hydrogène liquide.

Air Liquide Spatial Guyane exploite cinq unités sur la base de lancement Ariane :

- une unité d'oxygène et d'azote liquide ;
- une unité d'hydrogène liquide ;
- une unité de vaporisation et compression d'hélium haute pureté, à 600 bar et 200 bar, associée à un pipeline de 11 km de long ;
- une unité de production d'azote gazeux à 250 bar ;
- une unité de production d'air comprimé de 12000 Nm<sup>3</sup>/h.

### **III.6.2 Moteurs à combustion interne et turbines à gaz**

On peut produire de l'électricité en alimentant un moteur à combustion interne ou une turbine à gaz en hydrogène ou en un mélange hydrogène/carburant fossile afin de réduire les émissions en CO<sub>2</sub> de ce type de machines énergétiques. Cette utilisation de l'hydrogène permettra une transition douce vers « l'hydrogène économie », s'il en est, avant la généralisation des piles à combustible pour les applications automobiles et stationnaires.

Il subsiste encore aujourd'hui un certain nombre de verrous technologiques liés à l'utilisation de l'hydrogène (propriétés physico-chimiques) avant de voir se généraliser son utilisation dans de tels dispositifs.

### III.6.3 La pile à combustible

L'hydrogène peut réagir avec l'oxygène pour libérer de l'énergie électrique et de la chaleur selon le procédé inverse de l'électrolyse de l'eau (présenté au paragraphe III.2.1), composé qui sera, en l'occurrence, le produit de cette réaction. La pile à combustible est donc un dispositif qui produit de l'électricité à partir de cette réaction. Depuis sa découverte par William Grove en 1839, différents types de piles à combustible ont été inventés. Les principes de base sur lesquels repose la technologie demeurent identiques<sup>8</sup>.

A l'instar de toute pile électrochimique, la pile à combustible est composée de deux électrodes et d'un électrolyte. En revanche, les électrodes ne sont pas «consommées» avec le temps. Le combustible et le comburant proviennent d'une source externe. L'électrode négative (anode) est alimentée en hydrogène et l'électrode positive (cathode) est alimentée en oxygène. L'anode et la cathode sont ensuite mises en contact avec un électrolyte qui permet le transport des ions.

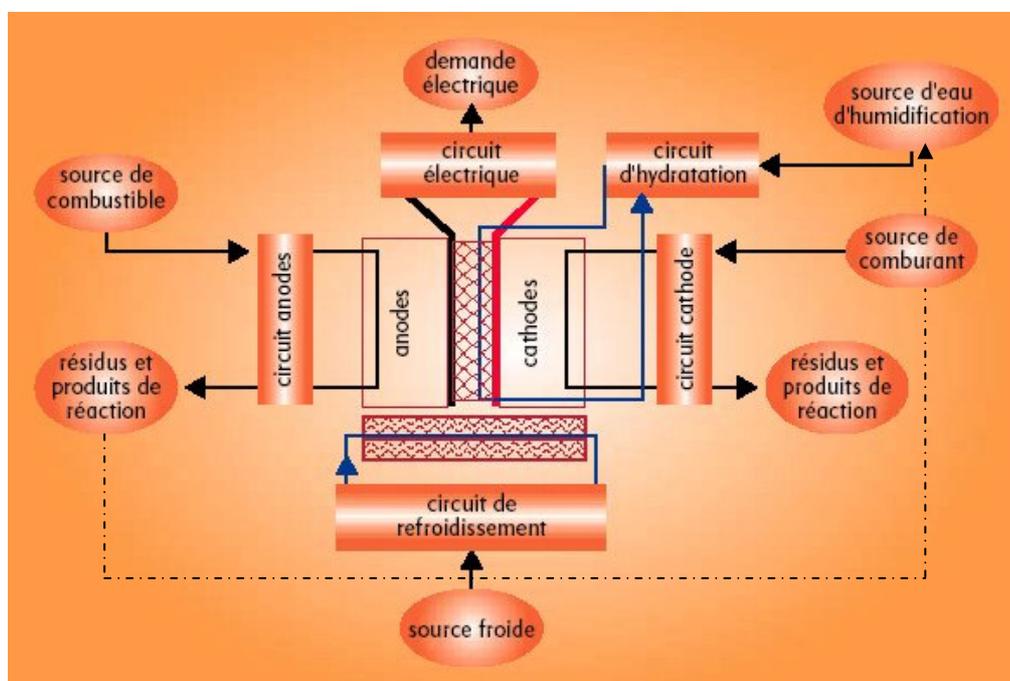


Figure III-12 : schéma d'une pile à combustible de type PEMFC.

Pour fonctionner correctement, une pile à combustible a besoin de circuits auxiliaires comme un circuit de refroidissement, d'hydratation des gaz, de contrôle de pression (absolue et différentielle) des gaz et autres circuits de sécurité.

<sup>8</sup> Les équations électrochimiques seront présentées dans le chapitre de modélisation de la pile à combustible (chapitre IV) ainsi que dans les annexes.

### III.6.3.a Les différentes piles à combustible

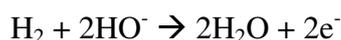
Il existe six types de piles à combustible fonctionnant avec de l'hydrogène comme carburant. Chacune étant caractérisée par son électrolyte : les piles alcalines (AFC), les piles ayant pour électrolyte des membranes polymères (PEMFC), les piles à méthanol (DMFC), les piles à acide phosphorique (PAFC), les piles à carbonates fondus (MCFC), les piles à oxydes solides (SOFC).

#### III.6.3.a.i *Les piles alcalines*

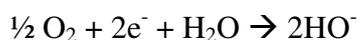
(AFC, Alkaline Fuel Cell)

Première pile à combustible étudiée pour une utilisation réelle, cette pile se trouvait à bord du premier vaisseau spatial habité dans les années 1960. Les réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode sont les suivantes :

- à l'anode, avec un catalyseur au nickel, ou au platine-palladium, on a :



- à la cathode, avec un catalyseur à l'oxyde de nickel, à argent ou au platine-or, on a :

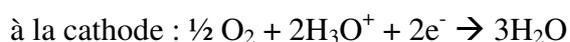


Dans ce cas, l'électrolyte (potasse, KOH) est conducteur d'hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ). L'électrolyte peut réagir avec le dioxyde de carbone pour former un composé de carbonate, ce qui nécessite l'emploi de filtres. Les électrodes sont habituellement une combinaison de nickel et de charbon actif.

#### III.6.3.a.ii *Les piles à membranes polymères*

(PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell – DMFC, Direct Methanol Fuel Cell)

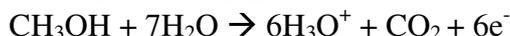
Ce type de pile est celui sur lequel sont actuellement concentrés les plus gros efforts de développement. La pile PEM est en effet retenue par tous les grands constructeurs automobiles comme convertisseur électrochimique des véhicules légers du futur. La PEMFC fonctionne à une température entre 60 et 120°C où les réactions suivantes se produisent :



L'électrolyte est une membrane polymère solide à base de fluor mince qui permet le passage des protons ( $\text{H}^+$ ). Un catalyseur à base de platine est utilisé aux électrodes. Le monoxyde de carbone peut empoisonner ce type de catalyseur et diminuer l'efficacité de la pile à combustible. Le gaz en entrée d'anode ne doit pas contenir plus de quelques ppm de CO. De

nombreux centres sont à la recherche de catalyseurs plus robustes et moins chers, et d'électrolytes polymères plus efficaces. Les plaques bipolaires peuvent être faites à partir de feuilles de graphite, de composites ou de métaux à base de carbone.

Dans le cas de la DMFC, le combustible est un mélange d'eau et de méthanol, il réagit directement à l'anode selon :



La cathode est alimentée en air comme dans le cas de la PEMFC.

Les effluents de la pile contenant du  $\text{CO}_2$  nécessitent l'épuration des gaz d'échappement par traitement post catalytique avant leur rejet à l'atmosphère ; il peut ainsi être lavé par de l'eau obtenue par condensation de celle qui se trouve dans l'oxygène ou dans l'air en sortie de pile.

Tout ceci ramène le rendement autour de 20%, rendement faible dont la DMFC a toujours souffert. Cependant, grâce à sa faible température de fonctionnement, elle peut démarrer rapidement et répondre ainsi de façon satisfaisante aux changements de demande de puissance.

### *III.6.3.a.iii Les piles à acide phosphorique*

(PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell)

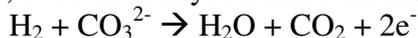
Les réactions sont les mêmes que dans le cas de la pile PEMFC. Le carburant peut contenir jusqu'à 1% de CO sans endommager la pile.

Les composants de ces deux dernières piles à combustible (PAFC et PEMFC) sont très semblables, sauf pour ce qui est de l'électrolyte [III-34]. Dans le cas de la PAFC, l'électrolyte est de l'acide phosphorique (qui est aussi un électrolyte conducteur de protons) liquide. Les deux types de pile utilisent des électrodes de carbone avec catalyseur au platine qui permettent la diffusion des gaz. Les plaques bipolaires sont deux plaques poreuses séparées par une mince feuille de graphite pour former un substrat côtelé dans lequel l'électrolyte peut être stocké.

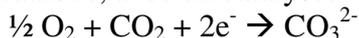
### *III.6.3.a.iv Les piles à carbonates fondus*

(MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell)

Les réactions sont les suivantes (à des températures de fonctionnement entre 600 et 700°C), à l'anode, avec un catalyseur fait d'un alliage nickel-chrome / nickel-aluminium :



et à la cathode, avec un catalyseur d'oxyde de nickel :



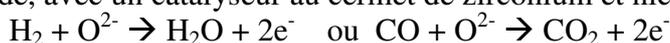
On peut aussi utiliser du CO comme carburant.

Le dioxyde de carbone produit à l'anode est recyclé à la cathode tandis que l'ion carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) voyage de la cathode à l'anode à travers l'électrolyte [III-3]. C'est un mélange de carbonates de métaux alcalins (carbonates de lithium, de potassium et de sodium) retenus par une matrice céramique d'oxyde d'aluminium et de lithium ( $\text{LiAlO}_2$ ). Les plaques bipolaires sont faites d'acier inoxydable recouvert de nickel du côté de l'anode. Le choix des matériaux est extrêmement important, en raison de la nature hautement corrosive de l'électrolyte et des hautes températures.

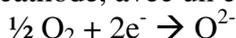
### III.6.3.a.v Les piles à oxydes solides

(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)

Les réactions sont les suivantes (à des températures de fonctionnement entre 650 et 1000°C), à l'anode, avec un catalyseur au cermet de zirconium et nickel :



et à la cathode, avec un catalyseur au manganite de lanthane dopé au strontium :



Ce système est muni d'un reformeur interne et utilise aussi le monoxyde de carbone comme combustible. L'électrolyte de la SOFC est constitué de Zircone (céramique solide) dopée de 8 à 10 % d'ytterbium ( $\text{Y}^{3+}$ ), lequel joue le rôle de conducteur pour l'ion oxygène ( $\text{O}^{2-}$ ).

Le tableau suivant récapitule les différentes caractéristiques des principales technologies de pile à combustible.

| Type                                  | AFC   | PEMFC  | PAFC   | SOFC  | MCFC  |
|---------------------------------------|---|--|--|---|---|
| Carburant                             | Hydrogène, gaz naturel, méthanol, bio gaz...                                      |  |  |   |   |
| Comburant                             | Oxygène pur, Air  |  |  |   |   |
| Electrolyte                           | KOH   | Nafion   | $\text{H}_3\text{PO}_4$  | céramique   | Sels fondus, $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$                        |
| Electrodes                            | Pt, Ag  | Pt   | Pt   | Ni, céramique   | Ni  |
| Température (°C)                      | 80  | 80   | 200  | 1000  | 650   |
| Puissance ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) | 100   | 350  | 300  | 500   | 300   |
| Applications                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ spatiale</li> <li>▪ militaire</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ cogénération</li> <li>▪ téléphone portable</li> <li>▪ sous-marin</li> <li>▪ automobile</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ cogénération</li> <li>▪ transport urbain</li> </ul>               | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ cogénération</li> <li>▪ production d'électricité décentralisée.</li> </ul> |   |
| Points faibles                        | sensibilité au $\text{CO}_2$  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ membrane et catalyseur onéreux</li> <li>▪ empoisonnement par le CO</li> </ul>                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ catalyseur onéreux</li> <li>▪ empoisonnement par le CO</li> </ul> | étanchéité  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ étanchéité</li> <li>▪ corrosion</li> </ul> |

Tableau III-5 : principales technologies de piles à combustible et leurs applications [III-4].

### III.6.3.b Le système périphérique

Le système périphérique des piles à combustible est indispensable à leur fonctionnement. Il permet le refroidissement du cœur de la pile (par air ou par eau), l'alimentation de la pile en gaz, leur humidification et l'élimination de l'eau produite.

L'alimentation de la cathode peut s'effectuer en mode dit « ouvert » par de l'air parfois enrichi en oxygène. Un ventilateur ou compresseur amène le gaz au débit nécessaire à une stœchiométrie de 1,5 à 2. Le facteur stœchiométrique correspond au rapport entre le débit fourni à la pile et le débit réellement consommé. Le gaz non consommé est évacué en sortie. Un déverseur maintient la pression de fonctionnement dans le système.

L'alimentation côté anodique se fait en mode ouvert, fermé ou avec recirculation du gaz non consommé. L'hydrogène comprimé est détendu à la pression de fonctionnement de la pile puis humidifié. En mode ouvert, la stœchiométrie est généralement de 1,5.

L'évacuation de l'eau produite est indispensable. Dans le cas des piles alcalines, l'eau entraîne la dilution de l'électrolyte et donc la diminution de sa conductivité. Dans le cas de piles à membrane, l'eau obstrue les canaux de circulation des gaz. On utilise de simples séparateurs gaz/liquide pour les technologies à membrane. Le système se complique pour la pile alcaline (présence d'évaporateurs, de condenseurs,...).

Le refroidissement du cœur de la pile (ou stack) permet de contrôler sa température de fonctionnement. Il est assuré par circulation d'eau sous l'action de pompes, ou d'air ambiant pulsé par un ventilateur.

Le circuit d'humidification des gaz et de la membrane comprend généralement des pompes et divers systèmes de chauffage.

Enfin, un certain nombre de sondes (de températures, de courant, de tension) et capteurs (de pression) permettent d'assurer un fonctionnement sécuritaire de la pile.

Tous ces composants sont alimentés et participent donc à la consommation dite « intrinsèque » du système pile à combustible, qui sera prise en compte au niveau du rendement énergétique global du système (cf. modélisation des composants, chapitre IV).

### III.6.3.c Avantages et inconvénients de la pile à combustible

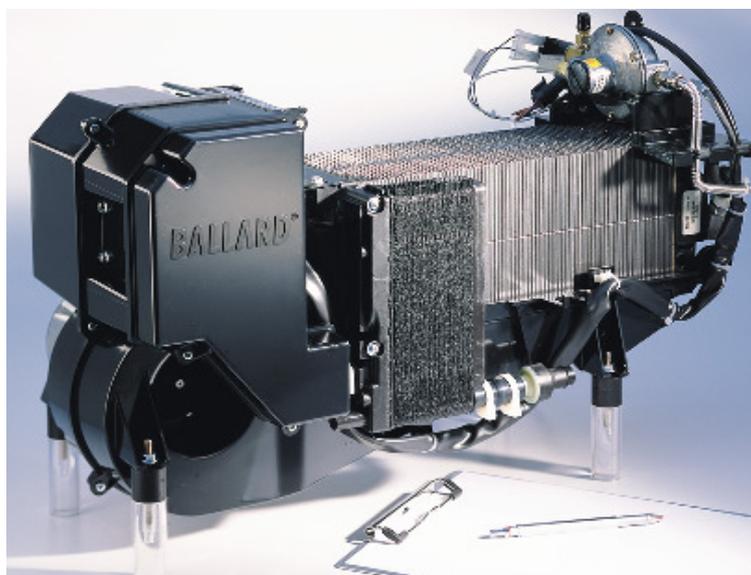
Les principaux avantages de la pile à combustible sont :

- un rendement énergétique élevé, notamment en cogénération où l'on peut atteindre 80% ; le rendement électrique est de l'ordre de 40% à puissance nominale, ce qui reste supérieur à celui des moteurs thermiques (de l'ordre de 20 à 30%) ;
- un impact environnemental très faible : émission d'eau pure lorsqu'elle n'est alimentée que par de l'hydrogène pur ; pas ou peu de bruit ;
- sa modularité en terme de dimensionnement : la puissance et l'énergie sont découplées.

L'inconvénient majeur de la pile à combustible est son coût qui reste encore très élevé : entre 2000 et 15 000 €/kW selon la technologie et la gamme de puissance. Le module Nexa de Ballard (cf. Figure III-13) coûte environ 2000 €/kW.

A titre indicatif, les coûts cibles donnés par le DOE (US Department of Energy) sont :

- pour les applications stationnaires : 1000 €/kW (40 000 h de fonctionnement) ;
- pour les applications automobiles : 100 €/kW (4 000 h de fonctionnement).



*Figure III-13 : le module Nexa de Ballard de technologie PEM ; 50 cellules en série, 1,2 kWe, 56x25x33 cm, 13kg.*

## **III.7 Les applications du stockage d'énergie par hydrogène**

On peut potentiellement envisager l'utilisation d'un système de stockage d'énergie via l'hydrogène pour tout système électrique nécessitant de stocker de l'énergie. Néanmoins, aujourd'hui, la mise en application de ce type de systèmes reste encore marginale. Il reste à fournir d'importants efforts de recherche et de développement afin de démontrer leur viabilité et d'identifier des applications bien adaptées à leur utilisation. S'il existe des niches de marché bien définies, leur commercialisation sera largement favorisée.

### **III.7.1 Les applications automobiles et portables**

Les applications automobiles bénéficient aujourd'hui d'un très large effort en termes de recherche et de développement. Les constructeurs automobiles allouent en effet une large part de leur budget à l'intégration de la pile à combustible dans le véhicule, pour le transport urbain ou le transport individuel. De nombreux projets de recherche initiés par des instances gouvernementales (au niveau national, comme l'Agence Nationale de la Recherche, et international, comme la Commission Européenne, ou le 'Department Of Energy' américain) sont en cours.

Les applications portables ont toujours été une cible de choix pour le stockage d'énergie. Aujourd'hui, bien que les batteries au lithium représentent la majeure partie du marché du stockage d'énergie dans le domaine du portable, certaines niches de technologies avancées restent accessibles au stockage d'énergie via l'hydrogène et l'utilisation de la pile à combustible (DMFC), ce que montrent les activités de R&D en la matière.

### **III.7.2 Les applications stationnaires**

#### **III.7.2.a Installations développées ou en cours de réalisation**

On recense à l'heure actuelle de nombreux projets de réalisation de systèmes électriques, intégrant entre autres, une source renouvelable et un stockage d'énergie via l'hydrogène. La plupart de ces projets visent à démontrer la viabilité de ce type de systèmes.

Dans un premier temps, la mise en place de systèmes réels à diverses échelles de puissance permet la récupération de données dont l'analyse conduira à qualifier et quantifier divers paramètres (durée de vie et optimisation du fonctionnement des composants, rendements, etc).

A moyen terme, ces exemples d'installations réelles fourniront aux décideurs des arguments concrets pour envisager l'utilisation de l'hydrogène comme moyen de stockage d'énergie.

La thèse de S. Busquet [III-4] présente des installations réelles réalisées dans le cadre de projets de recherche et montre l'étendue des efforts engagés pour démontrer la faisabilité de tels systèmes. On peut ajouter quelques autres réalisations à cet inventaire.

1. Installation de petite puissance : relais de télécommunication (150 W) en Espagne [III-35] (Projet FIRST).

- champ photovoltaïque : 1,5 kW<sub>crête</sub>, de technologie CIS ; fabricant : WÜRTH ;
- électrolyseur : 1 kW, de technologie PEM, pression de fonctionnement : 30 bar ; développé par Fraunhofer ISE ;
- pile à combustible : 300 W, de technologie PEM fabriquée par NUVERA Fuel Cells Europe, système intégré par Air Liquide ;
- stockage d'hydrogène : hydrures métalliques, capacité : 70 Nm<sup>3</sup> (≅231 kWh / PCS de l'hydrogène).

Ce projet, qui vise à une utilisation saisonnière du stockage d'hydrogène, est en cours de réalisation.

2. Installation de moyenne puissance : habitat individuel en site isolé (4 kW), Projet PV-FC-SYS, CEP (Sophia-Antipolis, France) [III-4].

- champ photovoltaïque de 36 m<sup>2</sup> (3,6 kW<sub>crête</sub>) ;
- électrolyseur de technologie alcaline, zéro gap (3,6 kW) ;
- pile à combustible de type PEM (4 kW) ;
- stockage de gaz : hydrogène (4 Nm<sup>3</sup>) et oxygène (2 Nm<sup>3</sup>) à 10 bar.

Le projet européen PV-FC-SYS (1999-2002) a pour but d'étudier la faisabilité et d'expérimenter un système photovoltaïque/électrolyseur/pile à combustible pour la production d'énergie électrique en sites isolés. Ce banc a été dimensionné pour répondre à une charge de type habitat individuel d'environ 4 kW.

3. Installation de moyenne puissance : charge de 5 kW au Québec [III-19].

L'institut de recherche de l'hydrogène, de l'université du Québec à Trois-Rivières, a réalisé un système hybride éolien-PV muni d'un stockage d'hydrogène, avec les caractéristiques suivantes :

- panneau solaire de 1 kW<sub>crête</sub> ;
- éolienne de 10 kW ;
- électrolyseur : technologie alcaline de 5 kW avec système de compression ;
- stockage d'hydrogène sous forme comprimée : volume de 3,8 m<sup>3</sup> sous 10 bar ;
- stockage batterie : 42,24 kWh installés.

Le rendement global de l'électrolyseur et du système de compression est de 60 %, le rendement de l'électrolyseur seul étant de 65 % [III-19]. Le rendement maximum du système pile à combustible est de 45 %. La faisabilité technique d'un tel système a donc été prouvée et la phase d'expérimentation a permis d'obtenir des résultats prometteurs d'un point de vue technique.

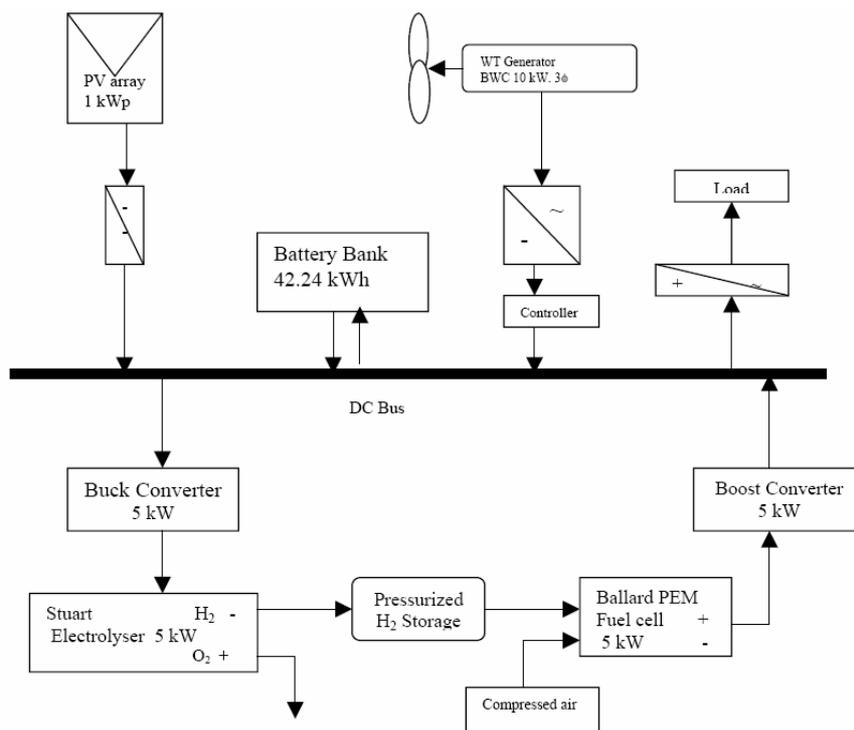


Figure III-14 : schéma et dimensionnement de l'installation de l'Hydrogen Research Institute au Québec [III-19].

### III.7.2.b La valorisation de l'oxygène produit par électrolyse

L'oxygène qui est également produit lors de l'électrolyse de l'eau peut être stocké et réutilisé dans des procédés à vocation énergétique (oxyreforming) ou autre (utilisation de l'oxygène en milieu médical, traitement de l'eau pour la rendre potable, etc.).

L'utilisation de cet oxygène dans une pile à combustible reste contraignante dans le cadre d'applications stationnaires 'classiques' puisqu'une grande pureté des gaz alimentant la pile est nécessaire à son bon fonctionnement (voir thèse de S. Busquet, [III-4]). Néanmoins les applications spatiales et sous-marines (milieux anaérobies) constituent un cadre favorable à l'utilisation de l'oxygène produit par électrolyse.

### III.7.2.c Le cas des fortes puissances

Si l'on se réfère à un système de stockage d'énergie constitué d'un électrolyseur, d'une pile à combustible et d'un stockage de gaz, les applications très forte puissance (> 10 MW) semblent a priori difficilement envisageables à court et moyen terme. Les freins technologiques et socio-économiques sont encore nombreux. Il est vraisemblable de penser qu'une utilisation décentralisée de l'hydrogène électrolytique est plus appropriée pour de telles applications, qui dépendent souvent de l'infrastructure locale (géographie et activité industrielle du lieu d'implantation). La distribution et l'acheminement de l'hydrogène jusqu'à l'utilisateur final prend alors une part prépondérante dans la problématique générale.

Prenons le cas d'un site industriel avec, à proximité, un site pétrochimique, une zone urbaine et une ferme éolienne : la production in situ de l'hydrogène serait assurée par une usine de production électrolytique alimentée par de l'électricité produite à partir de la source renouvelable. La création d'un réseau d'hydrogène permettrait la distribution de gaz à différentes fins :

- pour le site industriel : désulfuration des hydrocarbures par exemple ;
- pour un utilisateur individuel : alimentation d'une pile à combustible pour produire électricité et chaleur ;
- pour être stocké dans le but d'une utilisation ultérieure (lissage de charge en période d'heures pleines).

Cette utilisation combinée de l'hydrogène électrolytique doit être envisagée dans un cadre bien plus général et dépasse la problématique du stockage qui concerne ce travail de thèse.

### **III.8 Conclusion**

Nous avons montré, dans les paragraphes précédents, la large diversité d'utilisation de l'hydrogène. La problématique du stockage d'énergie dans les systèmes stationnaires (présentée au paragraphe II.3) couplée à la nature intermittente des sources renouvelables d'énergie ainsi qu'aux divers aspects environnementaux régulant la production d'énergie, permet d'envisager l'utilisation de l'hydrogène comme moyen de stockage d'énergie.

L'USEH (unité de stockage d'énergie via l'hydrogène) composée d'un électrolyseur, d'un stockage de gaz et d'une pile à combustible, pourra bénéficier des avancées faites au niveau des composants dans des domaines ciblés (niches économiques). Notamment, les nombreuses activités de recherche et de développement menées dans le domaine du transport favoriseront l'essor de la technologie de la pile à combustible et du stockage d'hydrogène. L'électrolyse en ce qui concerne la technologie alcaline, la plus mature, devra bénéficier avant tout d'améliorations en termes de coûts avant de voir son utilisation étendue à une plus large échelle. Enfin le stockage de l'hydrogène devra nécessairement faire l'objet de progrès technologiques majeurs en terme de performances (principalement au niveau des densités de stockage) et de fiabilité (au niveau sécurité) pour initier la commercialisation à grande échelle de l'USEH.

La mise en place de systèmes réels est généralement précédée d'un ensemble d'études théoriques de faisabilité technique. La création d'outils de modélisation rend possible la simulation du fonctionnement de ces systèmes pour une application envisagée. On peut ainsi décliner l'utilisation de ce type de systèmes sans frein technique, avec comme seules contraintes, celles de l'environnement numérique préalablement choisi.

Les informations ainsi générées et leur traitement, à travers la mise en place de critères de comparaison et d'indices de performances bien définis, peuvent rapidement livrer des conclusions relatives à l'utilisation de l'USEH, et ce, à moindre coût. C'est précisément l'objet de ce travail de thèse.