

# PRODUCTION, STOCKAGE ET UTILISATION DE L'HYDROGENE

<b>III.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>33</b>
<b>III.2</b>	<b>Production par électrolyse de l'eau</b>	<b>34</b>
III.2.1	Principe général de l'électrolyse de l'eau	35
III.2.1.a	Tension de cellule	35
III.2.1.b	Effet de la température sur la tension d'électrolyse	37
III.2.1.c	Effet de la pression sur la tension d'électrolyse	37
III.2.1.d	Effet de la pression sur la pureté des gaz produits	38
III.2.2	Les différentes technologies d'électrolyseurs	39
III.2.2.a	Electrolyseurs alcalins	39
III.2.2.b	Electrolyseurs PEM	42
III.2.2.c	Electrolyseurs à haute température	44
III.2.3	Auxiliaires de l'électrolyseur	46
III.2.4	Comparaison des différentes technologies d'électrolyse de l'eau	46
III.2.5	Projets en cours	47
III.2.5.a	Electrolyse alcaline	47
III.2.5.b	Electrolyse PEM	48
III.2.5.c	Electrolyse à haute température	49
<b>III.3</b>	<b>Autres procédés de production d'hydrogène</b>	<b>50</b>
III.3.1	Production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures	50
III.3.1.a	Vaporeformage	50
III.3.1.b	Oxydation partielle	51
III.3.1.c	« Autothermal reforming »	51
III.3.2	Produit secondaire du procédé Chlore-Soude	51
III.3.3	Décomposition par cycle thermochimique	52
III.3.4	Procédés biologiques	53
III.3.5	Gazéification de la biomasse	53
<b>III.4</b>	<b>Le stockage de l'hydrogène</b>	<b>55</b>
III.4.1	Les procédés physiques	55
III.4.1.a	La compression	55
III.4.1.b	Liquéfaction	56
III.4.1.c	Adsorption sur des matériaux carbonés	56
III.4.2	Les procédés chimiques	57
III.4.2.a	Les hydrures	57
III.4.2.b	NaBH <sub>4</sub> : Hydrogen on demand™	57
<b>III.5</b>	<b>Utilisation de l'hydrogène dans les procédés chimiques</b>	<b>58</b>
III.5.1	Désulfuration des hydrocarbures	58
III.5.2	Production de gaz de synthèse	59
III.5.2.a	Synthèse de l'ammoniac [III-22]	59
III.5.2.b	Synthèse du méthanol [III-22]	59

<b>III.6 Utilisations de l'hydrogène à vocation énergétique</b>	<b>60</b>
III.6.1 L'industrie aérospatiale	60
III.6.2 Moteurs à combustion interne et turbines à gaz	60
III.6.3 La pile à combustible	61
III.6.3.a Les différentes piles à combustible	62
III.6.3.b Le système périphérique	65
III.6.3.c Avantages et inconvénients de la pile à combustible	65
<b>III.7 Les applications du stockage d'énergie par hydrogène</b>	<b>67</b>
III.7.1 Les applications automobiles et portables	67
III.7.2 Les applications stationnaires	67
III.7.2.a Installations développées ou en cours de réalisation	67
III.7.2.b La valorisation de l'oxygène produit par électrolyse	69
III.7.2.c Le cas des fortes puissances	69
<b>III.8 Conclusion</b>	<b>70</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>71</b>

### **III.1 Introduction**

L'hydrogène présente certaines caractéristiques physico-chimiques avantageuses d'un point de vue énergétique. C'est un gaz très léger (masse volumique =  $0,09 \text{ kg/m}^3$ , à  $0^\circ\text{C}$ ) qui possède un pouvoir calorifique très élevé (33,3 kWh/kg, contre environ 14 kWh/kg pour le méthane ; données PCI). Il est inodore, incolore, non polluant.

Dans le contexte énergétique actuel, les propriétés physique et environnementale de l'hydrogène font de lui un vecteur énergétique de qualité en association avec l'électricité. Le XXI<sup>e</sup> siècle pourrait voir la naissance d'une économie « électricité-hydrogène ».

Bien qu'il soit très abondant sur Terre (via la ressource en eau planétaire), l'hydrogène n'existe pas à l'état naturel. Actuellement, sa production est essentiellement effectuée par reformage catalytique d'hydrocarbures (principalement gaz naturel). Une très faible proportion d'hydrogène est produite par électrolyse de l'eau ( $\leq 1\%$  de la production mondiale). Cette voie de production est envisagée lorsqu'une très grande pureté d'hydrogène est souhaitée ou pour la synthèse de petites quantités. Elle constitue, en outre, une réponse environnementale propre à la problématique énergétique mondiale.

La production mondiale d'hydrogène était estimée par l'Agence Internationale de l'Energie à 500 milliards de  $\text{Nm}^3$  en 2001 dont 589,9 millions de  $\text{Nm}^3$  pour la France [III-8]. La quasi-totalité de l'hydrogène produit est utilisée dans l'industrie chimique et pétrochimique (synthèse de l'ammoniac et du méthanol, désulfuration des hydrocarbures). Seulement 1% de la production d'hydrogène est utilisée comme vecteur énergétique principalement dans le cadre des applications spatiales.

Ce chapitre a pour objet de détailler les principaux procédés de production de l'hydrogène et les différentes utilisations de ce gaz, en insistant sur les applications énergétiques.

### **III.2 Production par électrolyse de l'eau**

Nicholson et Carlisle sont les premiers à produire de l'hydrogène et de l'oxygène par électrolyse de l'eau en 1800. En 1832, Faraday établit les lois quantitatives de l'électrolyse. Cependant, le premier électrolyseur n'est commercialisé qu'un siècle plus tard, en 1902 par la société Oerlikon Engineering Company [III-7].

En 1939, le premier électrolyseur dédié à la production d'oxygène à grande échelle (production des gaz  $> 10^4$  m<sup>3</sup>/h) est installé au Canada. Il est de technologie alcaline à plaques monopolaires. Il sera ensuite reconverti pour produire de l'hydrogène pour la fabrication d'engrais.

En 1948, le fabricant Lurgi apporte une innovation majeure en développant le procédé d'électrolyse sous pression, ce qui permettait de s'affranchir d'une unité de compression pour le stockage des gaz produits et de fonctionner à plus haute température. La première installation de ce type est mise en place au Pérou à Cuzco en 1958. Le Tableau III-1 ci-dessous résume les caractéristiques de ces différents électrolyseurs.

Implantation	Fabricant	Année d'installation	Production d'hydrogène (Nm <sup>3</sup> /h)
Colombie Britannique, Canada	Cominco	1939	17000
Nangal, Inde	De Nora	1958	26000
Assouan, Egypte	Demag	1960 / 1977	41000 / 21600
Rjukan, Norvège	Norsk Hydro	1927 / 1965	90000
Cuzco, Pérou	Lurgi	1958	5000

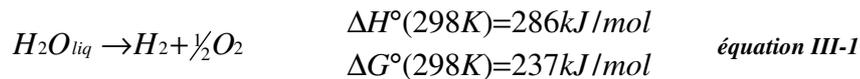
*Tableau III-1 : principales installations d'hydrogène à forte capacité en service en 1975.*

Depuis les années 60, le champ d'application de l'électrolyse s'est élargi, incitant les industriels et la recherche à développer des technologies innovantes.

### III.2.1 Principe général de l'électrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau est une réaction électrochimique de décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène. Elle est rendue possible par le passage d'un courant continu à travers deux électrodes immergées dans un électrolyte liquide ou solide.

#### III.2.1.a Tension de cellule



##### III.2.1.a.i Tension réversible et tension thermoneutre

La tension minimale ou réversible  $E_{rev}$  [III-8] d'une cellule d'électrolyseur correspond à l'énergie libre ( $\Delta G$ ) nécessaire pour décomposer la molécule d'eau. Ces deux grandeurs sont reliées par la formule suivante :

$$E_{rev} = \frac{\Delta G^\circ}{nF}$$

$E_{rev}$  : voltage réversible pour électrolyser l'eau (V)  
 $\Delta G$  : énergie libre de la réaction d'électrolyse (J/mol)  
 $F$  : constante de Faraday ;  $F = 96487 \text{ C/mol}$   
 $n$  : nombre d'électrons échangés lors de la réaction (ici  $n=2$ )

$$E_{rev} = 1,23 \text{ V à } 298\text{K}$$

La tension thermoneutre ( $E_{th}$ ) correspond au fonctionnement isotherme de l'électrolyseur. Cette tension ne dépend que faiblement de la température. Elle est donnée par la formule suivante :

$$E_{th} = \frac{\Delta H^\circ}{nF}$$

$E_{th}$  : tension thermoneutre (V)  
 $\Delta H$  : enthalpie libre de la réaction d'électrolyse (J/mol)  
 $F$  : constante de Faraday (C/mol)  
 $n$  : nombre d'électrons échangés lors de la réaction

$$E_{th} = 1,48 \text{ V à } 298\text{K}$$

On constate que deux types de fonctionnement sont possibles en fonction de la tension de l'électrolyseur :

- $E_{rev} < U < E_{th}$  : un apport extérieur de chaleur est nécessaire aux cellules d'électrolyse.
- $U > E_{th}$  : la chaleur est alors produite par la réaction.

### III.2.1.a.ii Tension pratique

Pratiquement, la tension d'électrolyse est toujours supérieure à la tension réversible à cause de l'ensemble des irréversibilités présentes dans le procédé. La Figure III-1 présente de manière schématique l'ensemble de ces irréversibilités.

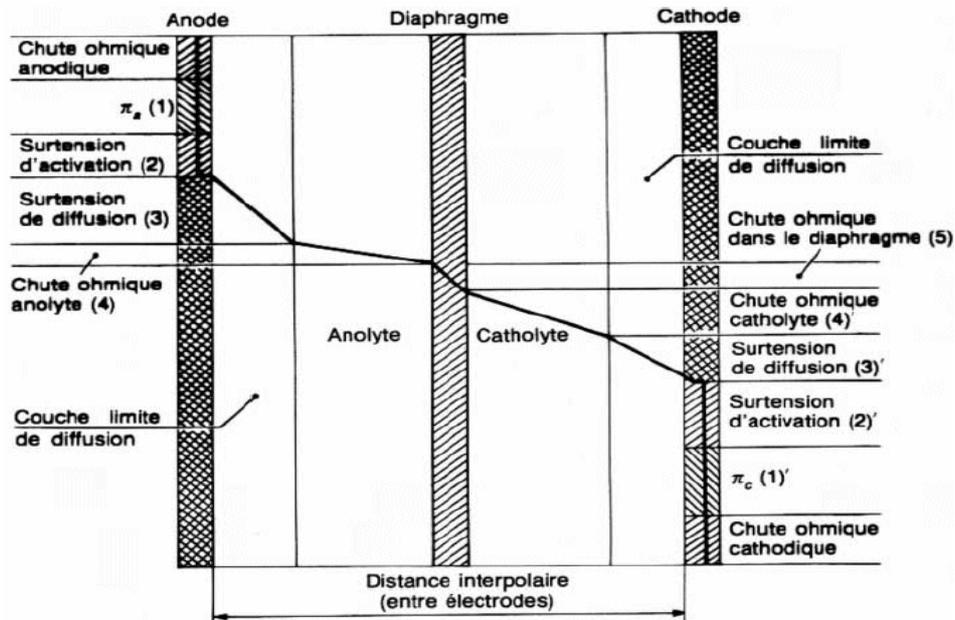


Figure III-1 : irréversibilités présentes dans une cellule d'électrolyse [III-24].

O. Ulleberg propose de représenter la tension pratique d'un électrolyseur de la manière suivante [III-31] :

$$U = E_{\text{rev}} + \eta_a + \eta_c + R_o I$$

avec :

$E_{\text{rev}}$  : tension réversible (V) ;

$\eta_c$  : surtension cathodique (V) ;

$\eta_a$  : surtension anodique (V) ;

$R_o$  : résistance électronique et ionique de l'ensemble électrodes-membranes-électrolyte ( $\Omega$ ) ;

$I$  : intensité de cellules (A).

Le détail de la tension de l'électrolyseur ainsi que les équations électrochimiques seront présentés dans le chapitre de modélisation de l'électrolyseur (chapitre IV).

### III.2.1.b Effet de la température sur la tension d'électrolyse

Des études expérimentales menées sur l'électrolyse montrent que l'ensemble des irréversibilités présentes dans une cellule d'électrolyse diminue lorsque la température de fonctionnement de l'électrolyseur augmente. La résistance ionique, qui est prépondérante, diminue alors, permettant de diminuer la tension pratique de l'électrolyseur et donc sa consommation énergétique.

En outre les réactions comme l'oxydation de l'eau en oxygène nécessitant d'être catalysées en raison de leur forte irréversibilité sont de même favorisées par un accroissement de la température.

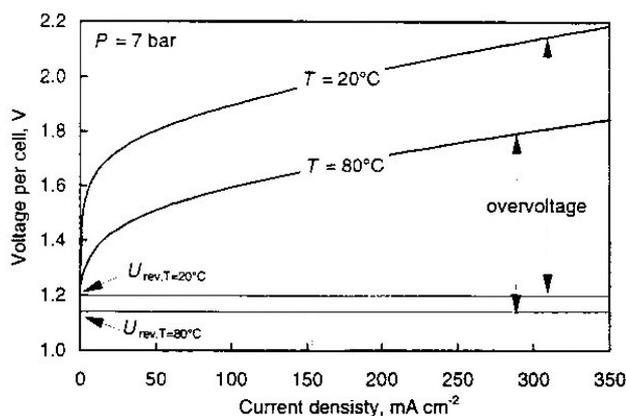


Figure III-2 : influence de la température sur la tension de cellule d'un électrolyseur alcalin [III-32].

L'augmentation de température est limitée par la tenue des matériaux de l'électrolyseur. Au-delà d'une certaine température, il est nécessaire d'opérer l'électrolyse sous pression afin de réduire les pertes d'eau par évaporation.

On peut observer sur cette figure la possibilité d'obtenir des rendements élevés, voire supérieurs à 100 % (à faible intensité) dans le cas où la chaleur serait apportée à la réaction de manière externe (voir paragraphe III.2.1.a.i).

### III.2.1.c Effet de la pression sur la tension d'électrolyse

Bien que pour des raisons thermodynamiques, une augmentation de la pression tende à augmenter la tension de l'électrolyseur et donc à diminuer son rendement énergétique, en pratique, l'influence de la pression sur la tension de cellule à densité de courant et température constantes dépend de la technologie de l'électrolyseur.

Pour la technologie dite « zero gap » (plaques bipolaires), on n'observe aucune influence de la pression et ce, dans une large gamme.

Cette constatation pousse les industriels à développer des électrolyseurs à plaques bipolaires dont la pression de fonctionnement est supérieure à 30 bar. Ils peuvent ainsi s'affranchir d'un étage de compression, très énergivore, pour conditionner les gaz produits à 200 bar.

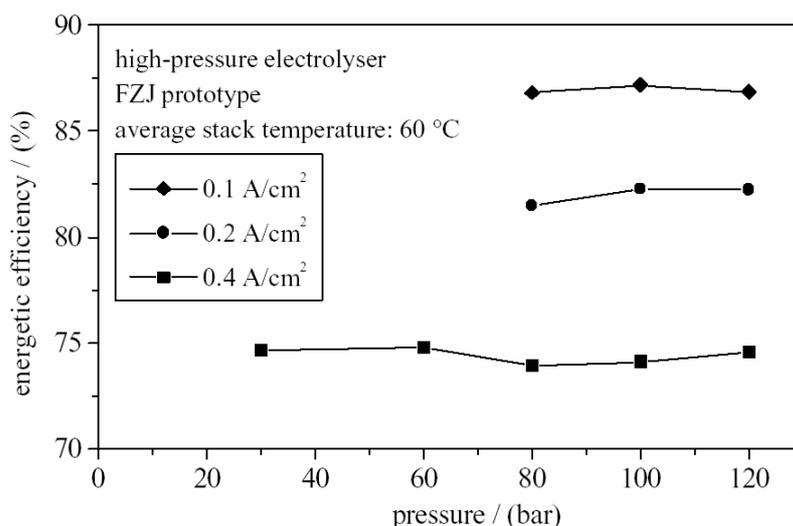


Figure III-3 : influence de la pression sur la tension de cellule d'un électrolyseur alcalin à technologie 'zero gap' [III-18].

En revanche, pour les électrolyseurs à diaphragme, à haute pression, la taille des bulles de gaz produites fait chuter la résistance de l'électrolyte et donc la tension d'électrolyse.

#### III.2.1.d Effet de la pression sur la pureté des gaz produits

La pureté des gaz (principalement l'oxygène) dépend à la fois de l'intensité et de la pression. La Figure III-4 nous montre que la concentration de l'hydrogène dans l'oxygène augmente avec la pression. A faible intensité et à pression constante, le débit d'hydrogène produit est faible. Du fait de la petite taille des molécules d' $H_2$ , ce gaz diffuse à travers la membrane pour se rendre du côté anodique où est produit l'oxygène. Ce phénomène est constant quelle que soit l'intensité. L'oxygène produit est donc moins pur lorsque l'intensité est faible. Cette diffusion peut entraîner un risque d'explosion (si la concentration d'hydrogène dans l'oxygène atteint la valeur critique de 4% en volume).

C'est pourquoi on équipe habituellement les électrolyseurs de capteurs pour mesurer la concentration d'hydrogène dans l'oxygène produit. Enfin, on limite généralement le fonctionnement de l'électrolyseur à une intensité minimale et donc à une puissance minimale pour éviter la production d'un mélange explosif. Ce régime minimal augmente lui aussi avec la pression.

Bien que l'augmentation de la pression de fonctionnement de l'électrolyseur soit favorable d'un point de vue énergétique (on peut s'affranchir d'une unité de compression pour le stockage des gaz produits, réduisant ainsi la consommation électrique du système), elle pénalise la qualité des gaz produits, à faible régime.

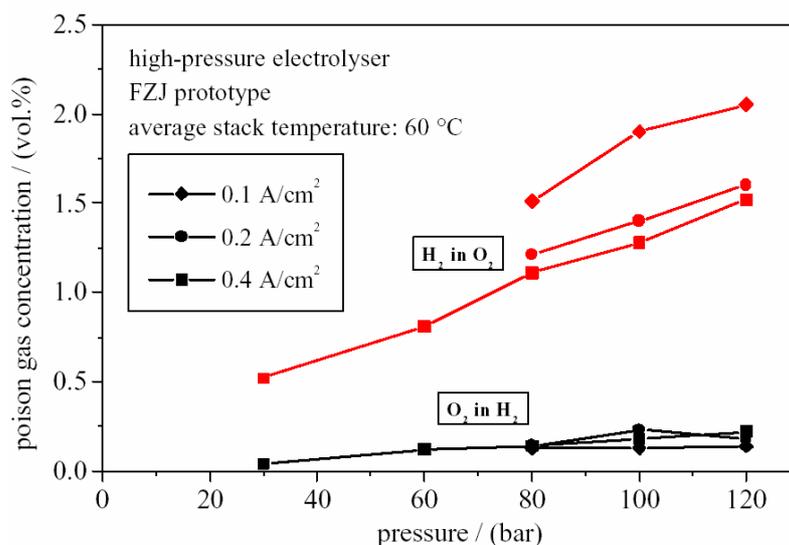


Figure III-4 : influence de la pression et de l'intensité sur la pureté des gaz produits par électrolyse alcaline [III-18].

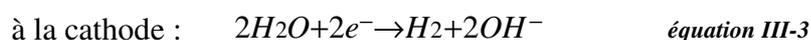
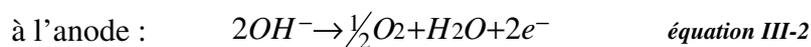
## III.2.2 Les différentes technologies d'électrolyseurs

### III.2.2.a Electrolyseurs alcalins

#### III.2.2.a.i Principe

L'électrolyse alcaline est la technologie la plus répandue pour la production d'hydrogène électrolytique mais également pour la production de nombreux composés chimiques dont le chlore. Elle bénéficie ainsi d'une très grande maturité industrielle.

Dans un électrolyseur à technologie alcaline, l'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH). La conduction ionique est alors assurée par les ions hydroxyde (OH<sup>-</sup>) et potassium (K<sup>+</sup>). Les réactions anodiques et cathodiques sont décrites ci-dessous :



La figure ci-après illustre de manière schématique l'électrolyse alcaline.

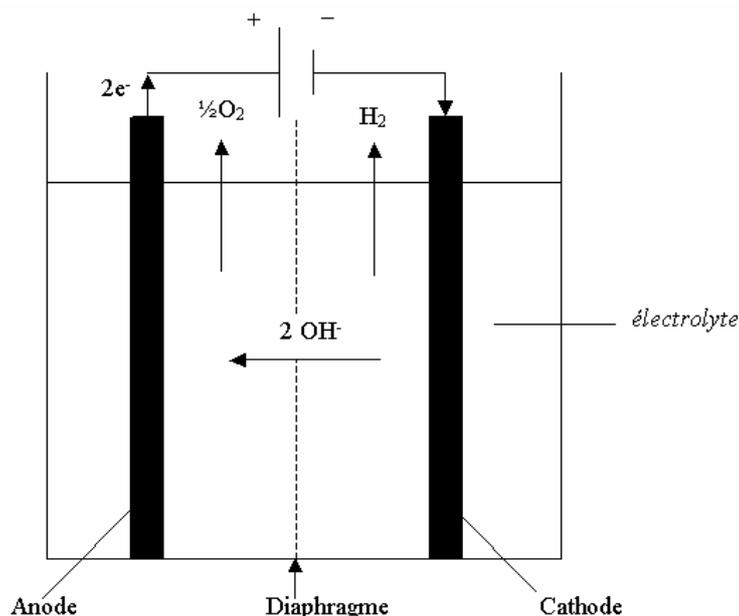


Figure III-5 : principe de l'électrolyse alcaline.

### III.2.2.a.ii Les matériaux

L'anode est généralement en nickel ou en acier doux. Un dépôt surfacique catalytique est utilisé pour réduire les surtensions cathodiques. Il est constitué d'alliages de Nickel (Nickel-Soufre, Nickel de Raney, Nickel-Zinc) ou d'oxydes métalliques (alliages de Fer, Cobalt et Tungstène). En 2002, de nombreuses recherches ont encore lieu pour développer de nouveaux alliages de Nickel. Les alliages associés aux métaux de transition tels que Al, Zn, Fe, Co, Cr et Mo sont présentés comme les plus prometteurs.

La cathode est en acier nickelé ou en nickel massif. Le dépôt catalytique est un alliage Ni-Co avec une structure spinelle [III-39].

Le diaphragme apparaît comme un élément clé des électrolyseurs alcalins au même titre que les électrodes. Jusqu'au milieu des années 90, le matériau le plus utilisé pour constituer le diaphragme est l'amiante. Les problèmes de santé relatifs à l'amiante ont conduit au développement de matériaux de substitution. La Zircone était proposée mais non compatible avec une utilisation industrielle en raison de son coût élevé. Aujourd'hui, le matériau de base des diaphragmes semble être le nickel, sous formes d'oxydes.

On peut également noter l'emploi de membranes alcalines telles que IMET® (Inorganic Membrane Electrolysis Technology) proposées par "Hydrogen Systems". La pression d'utilisation de tels systèmes est de 4 à 30 bar pour une consommation spécifique de 4,2 kWh/Nm<sup>3</sup>. Les débits d'hydrogène sont dans la gamme 1 à 60 Nm<sup>3</sup>/h.

L'électrolyte est généralement constitué d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH). Sa concentration massique est déterminée afin que l'électrolyte présente une conductivité maximale à la température de fonctionnement de l'électrolyseur. On peut ainsi noter les concentrations typiques suivantes :

- 25% en masse pour une température de 80 à 90°C ;
- 30-35% à 120°C ;
- 40% à 160°C.

Les solutions de potasse sont préférées aux solutions de soude car elles présentent une meilleure conductivité à une température donnée. L'électrolyte doit présenter des concentrations en chlorures et en sulfates inférieures à 0,01 % en masse car ces composés détruisent la protection par nickelage ou le Nickel massif des anodes.

### *III.2.2.a.iii Caractéristiques de fonctionnement*

Actuellement, les électrolyseurs à technologie alcaline commercialement disponibles ont des températures de fonctionnement comprises entre 80 et 90 °C. Pour des températures de fonctionnement supérieures, on parle d'électrolyse alcaline dite avancée. Dans les années 90, la technologie alcaline dite avancée avait une température de fonctionnement d'au plus 180°C. Au-delà, la tenue mécanique et chimique des matériaux n'est pas suffisante [III-8]. Il faut également noter que de tels niveaux de températures en technologie alcaline avancée nécessitent un fonctionnement sous pression. Cette technologie n'a véritablement pas pu être développée commercialement notamment à cause de la mauvaise tenue des matériaux à ce niveau de température.

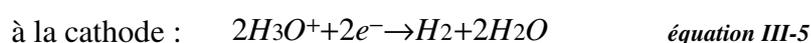
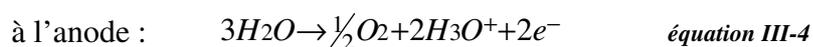
La pression de fonctionnement de la plupart des électrolyseurs industriels à technologie alcaline s'échelonne de 1 jusqu'à environ 30 bar (absolus). Une unité de compression est ainsi nécessaire en sortie d'électrolyseur si l'on veut stocker l'hydrogène produit à plus haute pression. Un fonctionnement à une pression plus élevée permettrait de s'affranchir de cet organe de compression. Des recherches sont actuellement en cours pour optimiser la filière de production d'hydrogène électrolytique (optimisation des électrolyseurs notamment en technologie alcaline ; adaptation des auxiliaires à la technologie ; stockage à haute pression de l'hydrogène produit ; stockage de l'oxygène produit). Le développement d'électrolyseurs à technologie alcaline fonctionnant sous pression (30 bar) est actuellement mené par MTU Friedrichshafe GmbH. Cette étude devra conduire d'ici septembre 2006 à un prototype d'une puissance de l'ordre du MW et avec un objectif de prix inférieur à 500 €/kW installé [III-16] (voir paragraphe III.2.5).

Finalement, les électrolyseurs à technologie alcaline présentent une gamme de puissance allant du kW au MW. Les températures de fonctionnement sont généralement incluses dans l'intervalle 80- 90°C pour des pressions inférieures à 30 bar. Les rendements énergétiques de tels électrolyseurs sont de l'ordre de 75 à 90 %, pour une durée de vie supérieure à 80 000 heures de fonctionnement, pouvant même aller jusqu'à 160 000 heures (soit environ 18 ans).

### III.2.2.b Electrolyseurs PEM

#### III.2.2.b.i Principe

Le principe de fonctionnement d'un électrolyseur PEM (Proton Exchange Membrane) est fondé sur le même concept qu'une pile à combustible PEM. La principale caractéristique de l'électrolyseur PEM est son électrolyte solide, constitué d'une membrane polymère. Il assure ainsi la conduction des ions hydronium ( $H_3O^+$ ) produits à l'anode et permet la séparation des gaz produits ( $H_2$  et  $O_2$ ), selon les réactions ci-dessous :



Le principe de l'électrolyse PEM est décrit schématiquement par la Figure III-6.

Les performances de l'électrolyseur PEM dépendent essentiellement des caractéristiques de la membrane et des catalyseurs utilisés. Ces deux composants constituent encore aujourd'hui les principaux verrous technologiques de l'électrolyse PEM.

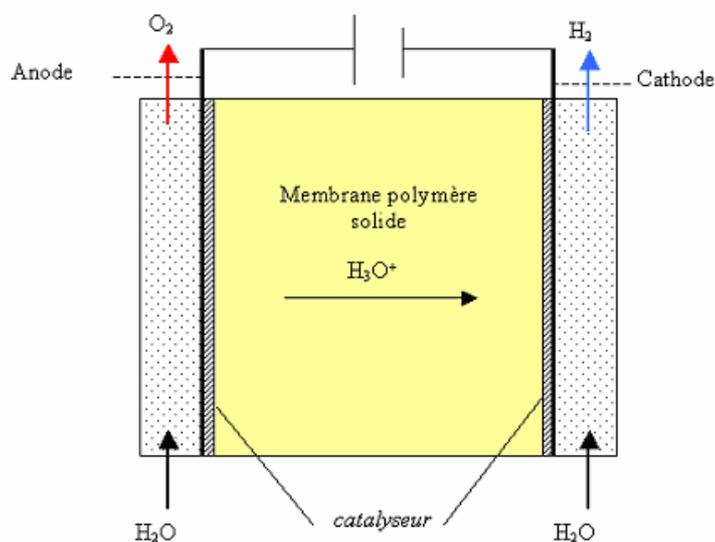


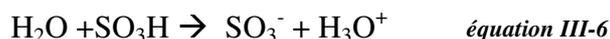
Figure III-6 : principe schématique de l'électrolyse PEM.

#### III.2.2.b.ii Les matériaux

L'anode est constituée d'un composite graphite-PTFE collé à un treillis métallique en laiton, le collecteur de courant étant composé pour sa part de titane. Le catalyseur est constitué d'oxydes de métaux nobles à base de ruthénium (Ru) et d'iridium (Ir).

La cathode est constituée de graphite poreux avec un dépôt catalytique de platine ou d'oxyde métallique. Mais le coût du platine étant élevé, les recherches actuelles visent à remplacer ce catalyseur.

L'électrolyte de l'électrolyseur PEM joue à la fois le rôle de conducteur protonique et de diaphragme. Il est constitué d'une membrane composée de fluoropolymère solide comprenant des groupements acides sulfoniques ( $\text{SO}_3\text{H}$ ). Ces groupes se transforment aisément en leur base conjuguée, selon la réaction suivante, sous l'action d'un champ électrique :



La membrane joue donc le rôle d'un conducteur protonique puisque la migration des ions  $\text{H}^+$  est assurée par la transformation des groupements sulfoniques en ions  $\text{SO}_3^-$ . Elle nécessite d'être constamment humidifiée sous peine de voir sa conductivité diminuer [III-29].

Actuellement, la membrane la plus utilisée est la membrane dite *nafion*<sup>®</sup> commercialisée par Dupont de Nemours. De nombreuses recherches sont en cours afin de trouver un matériau de substitution au *nafion*<sup>®</sup> en raison de son prix élevé.

### III.2.2.b.iii Caractéristiques de fonctionnement

Les températures pratiques de fonctionnement varient entre 80 et 120°C pour des pressions comprises entre 0,1 et 0,7 MPa (surfaces d'électrodes jusqu'à 2500 cm<sup>2</sup>). La Figure III-7 montre que des rendements de plus de 90% peuvent être atteints pour un électrolyseur PEM en développement dans le cadre du programme WE-NET [III-11]. Les objectifs de développement de ce programme sont d'atteindre les conditions opératoires suivantes :

- Température = 80°C
- Pression = 0,7 MPa
- Surface d'électrode = 2500 cm<sup>2</sup>
- Rendement ≥ 90% (par rapport au PCI de l'H<sub>2</sub>)
- Densité de courant : 1A/cm<sup>2</sup>

Travailler à une pression suffisante (> 1 MPa) permettrait de s'affranchir d'au moins un étage (voire de l'unité entière) de compression en sortie d'électrolyseur, ce qui conduirait à diminuer considérablement les coûts des systèmes PEM.

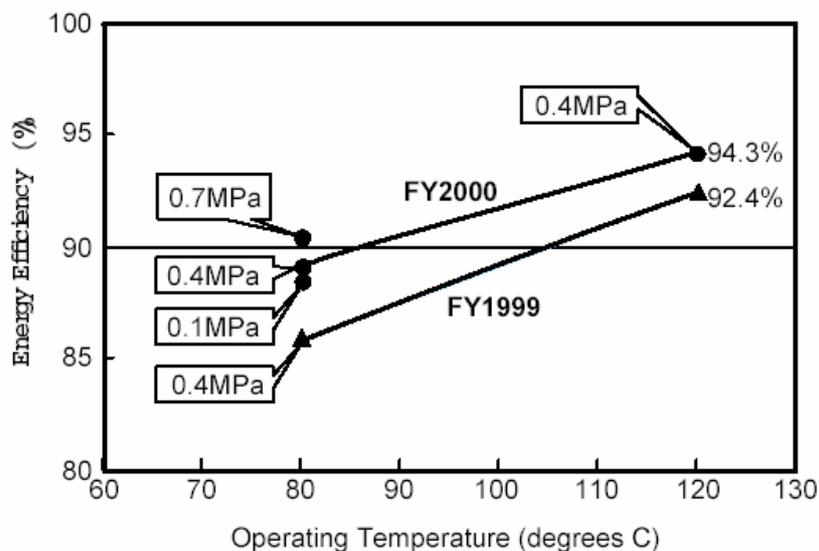


Figure III-7 : évolution du rendement en fonction de la température d'un électrolyseur PEM [III-11].

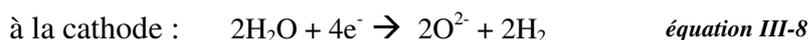
Les électrolyseurs PEM commercialisés par Proton Energy Systems présentent des densités de courant de 1,2 A/cm<sup>2</sup> avec une surface de 929 cm<sup>2</sup>. Les surfaces commercialisées sont de 28, 93 et 929 cm<sup>2</sup>. Des tests de durée de vie de 60 000 heures avec un bon comportement des électrolyseurs PEM sont annoncés [III-20].

### III.2.2.c Électrolyseurs à haute température

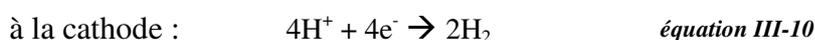
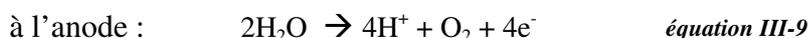
#### III.2.2.c.i *Principe*

Le principe de l'électrolyse à haute température repose sur la décomposition des molécules d'eau sous forme vapeur au niveau de la cathode. Cette décomposition dépend alors de la nature de l'électrolyte. Celui-ci peut assurer soit une conduction protonique soit une conduction d'ions superoxydes O<sup>2-</sup>. Les réactions mises en jeu au niveau des électrodes sont décrites ci-dessous en fonction du type d'électrolyte :

#### ***Electrolyte à conduction d'ions superoxydes :***



#### ***Electrolyte à conduction protonique :***



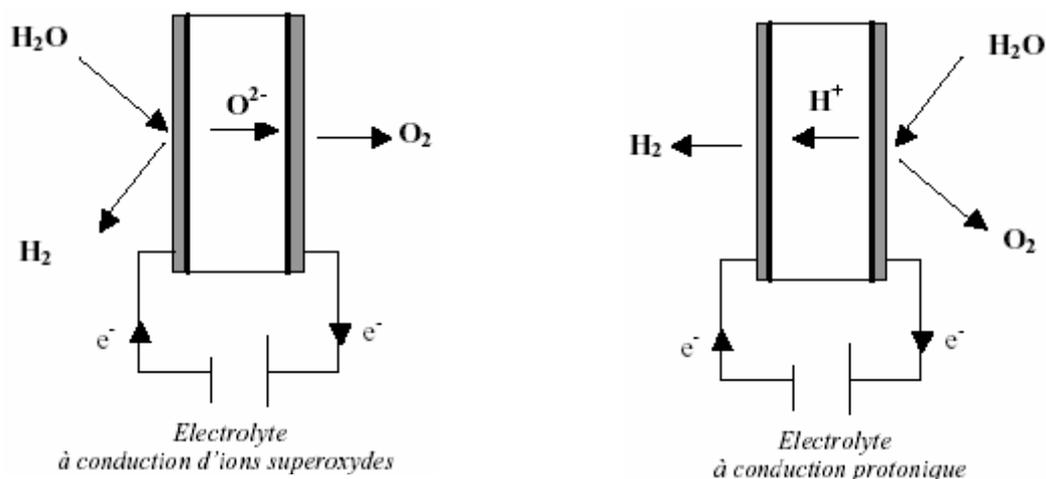


Figure III-8 : principe de l'électrolyse à haute température selon le type d'électrolyte.

D'un point de vue thermodynamique, l'électrolyse de l'eau à haute température est plus intéressante car l'énergie d'électrolyse est apportée à la fois par la chaleur et l'électricité. Le principal avantage de ce type d'électrolyse est que la majeure partie de l'énergie d'électrolyse est apportée par la chaleur qui est beaucoup moins chère que l'électricité. D'un point de vue cinétique, l'augmentation de température permet de diminuer l'ensemble des surtensions d'électrodes et donc de diminuer la consommation d'énergie électrique.

### III.2.2.c.ii Les matériaux

L'anode est constituée soit de manganites soit de chromites de lanthane, avec comme catalyseur du nickel de Cermet (Ni+ZrO<sub>2</sub>).

La cathode est constituée de billes de nickel cofritté ou de cobalt voire de nickel de Cermet. L'emploi de cobalt est limité en raison de sa trop grande réactivité. Des oxydes mixtes de structures perovskites La<sub>x</sub>Sr<sub>x</sub>MO<sub>3-δ</sub> (M : Mn, Co) sont également utilisés. Les catalyseurs employés à la cathode sont à base d'oxyde de cérium.

Il existe deux types d'électrolyte, les électrolytes à conduction d'ions superoxydes et ceux à conduction protonique. Dans le cas de l'électrolyte à conduction d'ions superoxydes, on utilise une céramique en zircon. Concernant l'électrolyte à conduction protonique, on utilise les oxydes de cérium et de zircon.

L'emploi de matériaux céramiques pour l'électrolyte présente certains avantages tels que l'absence de corrosion mais la fragilité des matériaux céramiques limite la taille des cellules d'électrolyse envisageables.

### *III.2.2.c.iii Caractéristiques de fonctionnement*

L'électrolyse à haute température s'effectue dans une gamme de températures qui varient entre 700 et 1000 °C. La tension d'une cellule varie entre 0,8 et 0,9 V à courant nul, au lieu d'environ 1,25 V (à 70 °C) pour l'électrolyse alcaline.

Au niveau du cœur de l'électrolyseur, l'énergie nécessaire à la production d'1 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène est comprise entre 3 et 3,5 kWh ; le rendement énergétique est compris entre 80 et 90 %.

### **III.2.3 Auxiliaires de l'électrolyseur**

Le système électrolyseur est composé principalement de quatre sous-systèmes :

- l'électrolyseur en lui-même ;
- les composants d'électronique de puissance : convertisseurs AC/DC et appareils de contrôle/commande ;
- le circuit hydraulique assurant la gestion des fluides (gaz et liquides) ;
- le circuit de chauffage/refroidissement.

Proton Energy Systems annonce de substantielles réductions de coûts pour ces différents sous-systèmes. Le sous-module relatif aux composants d'électronique de puissance représente une part importante du coût de l'électrolyseur (bien que cette contribution au coût de l'électrolyseur ne soit pas clairement définie par les fournisseurs). Ce coût important est essentiellement dû au fait que les convertisseurs utilisés ne sont pas optimisés pour la production d'hydrogène électrolytique [III-17].

Une étude menée par Proton Energy Systems a conclu que les cellules d'électrolyseurs PEM sont capables d'absorber les harmoniques des ondes de courant d'entrée (line frequency ripple current) sans diminution de rendement. Ceci permettrait de s'affranchir de l'utilisation de convertisseurs avec une isolation galvanique et d'utiliser des convertisseurs non isolés. L'utilisation de ces derniers permettrait des coûts de 0,033 €/W contre 0,30 €/W actuellement. Suite à ce constat, Proton Energy Systems développe ses propres convertisseurs.

### **III.2.4 Comparaison des différentes technologies d'électrolyse de l'eau**

Depuis 1998, une étude bibliographique est menée sur l'électrolyse de l'eau en technologie alcaline dans le cadre du programme WE-NET. Cette étude a pour but de comparer cette technologie par rapport à l'électrolyse PEM de l'eau. La Figure III-9 permet ainsi d'esquisser une première comparaison.

On constate que la technologie alcaline à haute température et haute pression (dite technologie avancée) possède actuellement les meilleurs rendements pour des densités de courant inférieures à 1 A/cm<sup>2</sup>.

Quand les objectifs du programme WE-NET concernant l'électrolyseur PEM (rendement de 90% pour une densité de courant de 1 A/cm<sup>2</sup>) seront atteints, cette technologie sera alors beaucoup plus intéressante que celle citée précédemment, les conditions de température et de

pression étant beaucoup moins pénalisantes d'un point de vue énergétique. En outre l'absence de liquides corrosifs (KOH pour l'électrolyse alcaline) favorisera son utilisation.

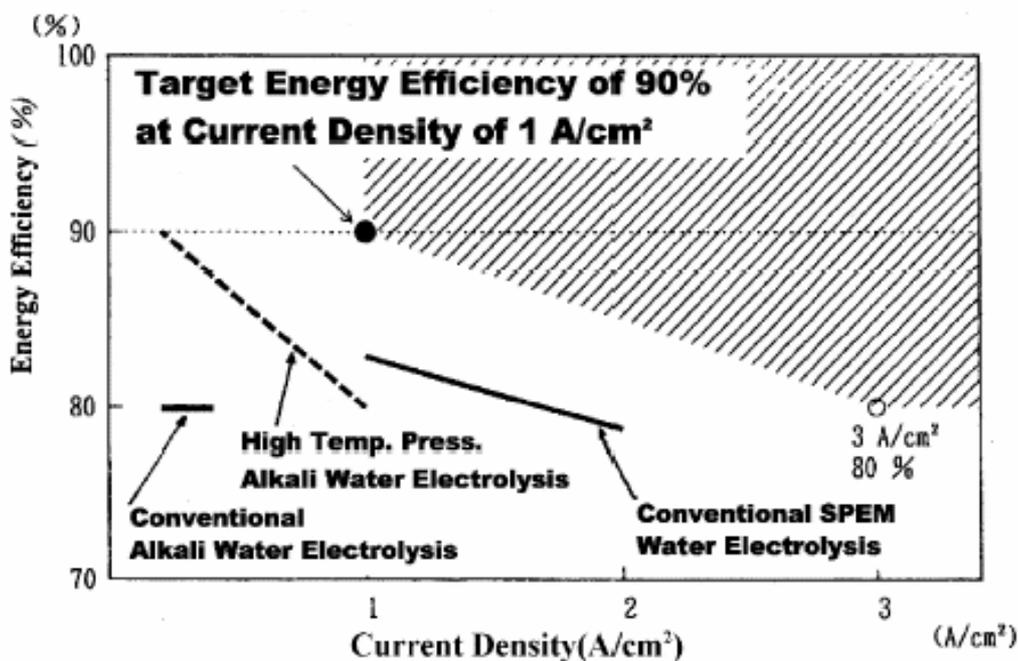


Figure III-9 : rendements des différentes technologies électrolyseurs [III-13].

La très bonne fiabilité de la technologie alcaline est vraisemblablement un de ses principaux avantages. On annonce des durées de vie de 10 ans voire 30 ans avec une importante fréquence d'utilisation. La technologie alcaline est donc excellente d'un point de vue économique.

### III.2.5 Projets en cours

#### III.2.5.a Electrolyse alcaline

##### Station à hydrogène à Berlin

L'électrolyseur utilisé est de technologie alcaline. La pression en sortie d'électrolyseur est de 13 bar. L'hydrogène est stocké en bouteille sous une pression de 250 bar. Le gaz est comprimé en deux étapes par compression isenthalpique (compression de 13 bar à 130 bar puis de 130 bar à 250 bar). Le débit en sortie d'électrolyseur est de 1 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h. Le coût d'installation de cette station est de 100 000€.

##### Station de l'aéroport de Munich (en cours de réalisation)

**But :** développer un électrolyseur à technologie alcaline de petite taille sous pression (30 bar) dans une gamme de puissance du MW. Un brevet a été déposé. L'électrolyseur devra présenter les caractéristiques suivantes :

- rendement élevé (non spécifié) ;
- prix inférieur à 500€/kW installé ;

- charge variable : 10 à 120 % de la charge nominale ;
- intégration de toutes les parties fonctionnelles dans un même module sous pression (Pressure Module Electrolyser : PME) ;
- séparation des boucles anolyte et catholyte.

### **Projet Euro-Québec Hydro-Hydrogen Pilot Project (EQHHPP), débuté en 1989**

L'idée originelle de ce projet était de valoriser le potentiel hydraulique québécois inexploité se situant loin des zones de forte consommation énergétique. La production d'hydrogène électrolytique à grande échelle à partir d'électricité hydraulique a été envisagée.

Le rendement global de la chaîne de production (100 MWe) a été évalué à 51% (74% pour la partie dédiée à l'électrolyse [III-10]). L'hydrogène produit par électrolyse est ensuite liquéfié (soit une consommation électrique d'environ 30 MWe) pour être transporté par voie maritime (chaque bateau ayant une capacité de 3000 m<sup>3</sup> de stockage) jusqu'à Hambourg en Allemagne.

#### III.2.5.b Electrolyse PEM

#### **Le programme WE-NET [III-11]**

Le programme WE-NET (World Energy – NETwork) a débuté en 1993 et doit s'étendre jusqu'en 2020. Il a pour but de développer une filière de production à grande échelle d'hydrogène au niveau international.

Une des nombreuses tâches de ce projet a pour objectif de développer des stations à hydrogène. Les deux sources de production choisies pour l'hydrogène sont le gaz naturel (pour reformage) et l'électricité provenant du réseau basse tension (pour électrolyse). Dans les deux types de stations, l'hydrogène est stocké dans des hydrures métalliques. La filière au gaz naturel utilise un procédé de reformage alors que l'autre filière utilise un électrolyseur PEM dont les objectifs de rendements sont fixés à 90%. La figure ci-dessous donne une vision schématique des deux types de stations qui étaient en projet.

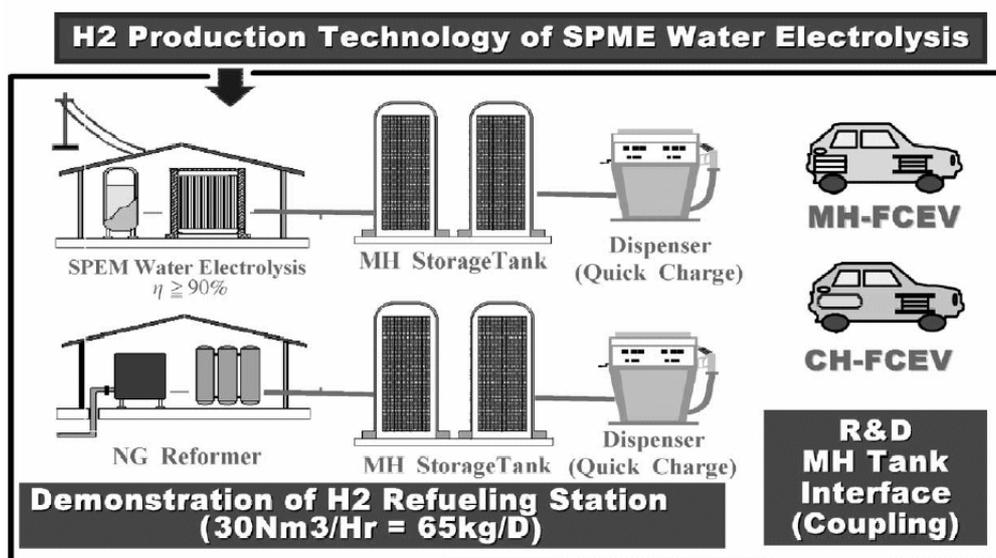


Figure III-10 : structure schématique des stations à hydrogène en développement dans le cadre du programme WE-NET.

### III.2.5.c Electrolyse à haute température

#### **Production décentralisée d'hydrogène et géothermie**

L'utilisation de la géothermie pour l'électrolyse à haute température semblerait prometteuse comme l'a démontré une étude de faisabilité allemande effectuée en 1992. La source d'énergie géothermique est utilisée pour chauffer l'eau à environ 200°C. Cette vapeur est ensuite chauffée jusqu'à 900°C pour être utilisée par l'électrolyseur à haute température. L'énergie nécessaire au réchauffement de la vapeur d'eau de 200 à 900°C étant récupérée par les calories perdues lors du fonctionnement de l'électrolyseur. Cette solution technique permettrait de passer d'une consommation spécifique pour l'électrolyseur de 3,2 kWh/Nm<sup>3</sup> d'hydrogène (électrolyseur HOT ELLY) contre 4,6 kWh/Nm<sup>3</sup> normalement. Le coût de l'électricité géothermique étant de 8 à 10 % celui de l'électricité conventionnelle, des gains de coût de production d'environ 20 % peuvent être atteints.

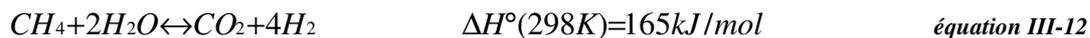
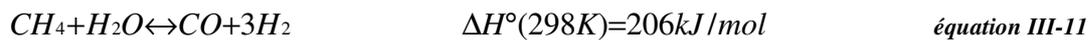
### III.3 Autres procédés de production d'hydrogène

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

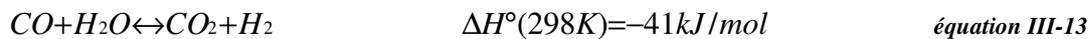
Les procédés actuels permettant de produire de l'hydrogène à partir d'hydrocarbures concernent essentiellement le méthane ou le gaz naturel (composé à 90 % de méthane).

##### 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>.

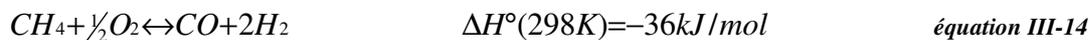
Les fractions molaires moyennes du mélange obtenu en fin de procédé sont données dans le tableau suivant.

% H <sub>2</sub>	70
% CO <sub>2</sub>	28
% N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , ...	2
% CO	qqques 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.

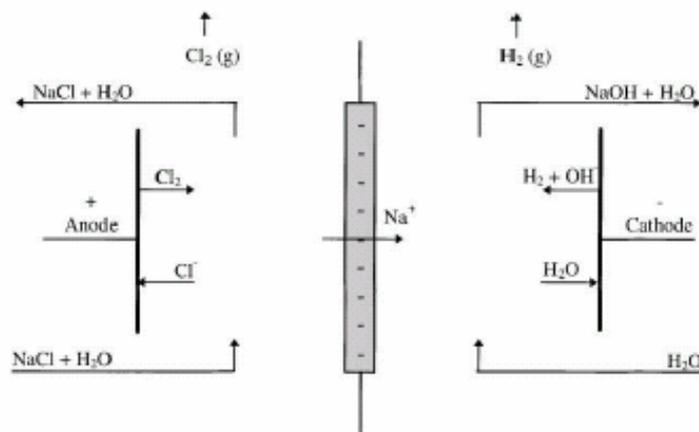


Figure III-11 : représentation d'une cellule du procédé Chlore-Soude [III-33].

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.

