

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DU GENIE DES PROCEDES



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme

De **MASTER en GENIE CHIMIQUE**

Etude exploratoire sur le potentiel de production d'un
« Powerful Gas » et son influence sur le front économique
mondial

Realiser par :

GUELLAL RANIA

Promoteur : Dr. Aksas H.

Co-Promoteur : Pr. Lecheb

Année Universitaire : 2022 – 2023

REMERCIEMENT

je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de mémoire, Monsieur le Dr AKSAS HAMOUCHE et le directeur d'incubateur scientifique de l'Université emhamed boughera boumerdes monsieur le professeur LACHEB SAMIR, je les remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et la personne qui par sa parole, son écrit, ses conseils et ces critiques o guide mes réflexions et ont accepté de me rencontrer et de répondre à mes questions durant mes recherches monsieur le Dr HAMZA MECHAKRA.

Je remercie mes très chers parents qui ont toujours été la pour moi Je remercie mes sœurs MARIA, SYLINA pour leurs encouragements.

Enfin, je remercie mes amis de mon club scientifique 18TIKAR le président de club MAHDI TABTI, Zino, Adel, Sofiane Ali, Chanez, Doria. Chaima qui ont toujours été la pour moi, mon cher Yacine pour son soutien inconditionnel et son encouragement.

A tous ces intervenants, je présente mes remerciements mon respect et ma gratitude

Résumé

Pour ces besoins et sa survie, l'homme utilise depuis longtemps les richesses de son environnement. Cependant, ces dernières années une prise de conscience collective de la nécessité de protéger et de perdurer cet environnement est apparue, dû principalement aux changements climatiques, à l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre et qui reste le résultat de la croissance économique et démographique des deux derniers siècles, soit depuis la révolution industrielle. De plus, l'épuisement à termes des ressources naturelles fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon,), sans omettre la fragilité des systèmes énergétiques hypercentralisés pousse les pays à les économiser en améliorant des solutions existantes, mais aussi en recherchant des solutions alternatives à la production d'énergie pour la satisfaction des besoins énergétiques.

Dans ce contexte, le vecteur énergétique Hydrogène reste actuellement l'une des solutions la plus favorable et prometteuse, grâce à ces qualités énergétiques et environnementales. Sans oublier que son application reste liée à la pile à combustible se révélant de plus en plus intéressante et que de nombreuses applications sur ce thème sont actuellement sur le marché (téléphones portables, ordinateurs, caméscopes, agendas électroniques,).

L'objectif du présent étude est une synthèse des nouvelles technologies utilisées pour la production de l'hydrogène à savoir :

- Production de l'hydrogène à partir des microalgues.
- Gazéification à la vapeur – Electrolyse.

MOTS CLÉS : Hydrogène ; Energie Renouvelables ; Microalgues ; Electrolyse.

Abstract

For these needs and his survival, man has long used the riches of his environment. However, in recent years a collective awareness of the need to protect and sustain this environment has emerged, mainly due to climate change, the increase in greenhouse gas emissions and which remains the result of economic growth. and demographics of the last two centuries, i.e., since the industrial revolution. In addition, the eventual depletion of fossil natural resources (oil, natural gas, coal, etc.), not to mention the fragility of hypercentralized energy systems, is pushing countries to save them by improving existing solutions, but also by seeking alternative solutions to the production of energy for the satisfaction of energy needs.

In this context, the Hydrogen energy carrier currently remains one of the most favorable and promising solutions, thanks to these energy and environmental qualities. Without forgetting that its application remains linked to the fuel cell, proving to be more and more intersecting and that many applications on this subject are currently on the market (mobile phones, computers, camcorders, electronic organizers, etc.).

The objective of this article is a synthesis of the new technologies used for the production of hydrogen, namely:

- Production of hydrogen from microalgae.
- Steam gasification – Electrolysis.

KEY WORDS: Hydrogen; Renewable energy; Microalgae; Electrolysis.

ملخص

من أجل هذه الاحتياجات وبقاء غاز الهيدروجين، استخدم الإنسان ثروات بيئته منذ فترة طويلة. ومع ذلك، في السنوات الأخيرة، ظهر جماعي بضرورة حماية هذه البيئة واستدامتها، ويرجع ذلك أساساً إلى تغير المناخ، وزيادة انبعاثات غازات الاحتباس الحراري، والتي لا تزال نتيجة للنمو الاقتصادي والتركيبية السكانية في القرنين الماضيين، أي منذ الثورة الصناعية. بالإضافة إلى ذلك، فإن استنفاد الموارد الطبيعية الأحفورية على المدى الطويل (النفط والغاز الطبيعي والفحم)، ناهيك عن هشاشة أنظمة الطاقة المفرطة المركزية، يدفع البلدان إلى إنفاذها من خلال تحسين الحلول الحالية، ولكن أيضاً من خلال البحث عن حلول بديلة لإنتاج الطاقة لتلبية احتياجات الطاقة.

في هذا السياق، تظل حاملة الطاقة الهيدروجينية حالياً واحدة من أكثر الحلول ملائمة وواعدة، بفضل هذه الصفات المتعلقة بالطاقة والبيئة. دون أن ننسى أن تطبيقه لا يزال مرتبطاً بخلية الوقود، مما يثبت أنه أكثر إثارة للاهتمام وأن العديد من التطبيقات حول هذا الموضوع موجودة حالياً في السوق (الهواتف المحمولة وأجهزة الكمبيوتر وكاميرات الفيديو والمنظمين الإلكترونيين، إلخ).

الهدف من هذه المقالة هو تجميع التقنيات الجديدة المستخدمة لإنتاج الهيدروجين، وهي:

- إنتاج الهيدروجين من الطحالب الدقيقة.

- تغويز البخار - التحليل الكهربائي.

الكلمات الرئيسية: الهيدروجين؛ طاقة متجددة؛ الطحالب الدقيقة. التحليل الكهربائي.

Table des matières

Résumé

Abstract

ملخص

Table des matières

Liste des figures

INTRODUCTION GENERALE11

CHAPITRE 01 : ENERGIE ET DEVELOPPEMENT DURABLE.....12

- 1 Le contexte énergétique et environnemental mondial
 - 1.1 Les différentes sources d'énergie primaire
 - 1.2 Énergie et environnement
- 2 L'hydrogène en tant que vecteur énergétique
 - 2.1 La découverte de l'hydrogène
 - 2.2 Les propriétés de l'hydrogène
 - 2.3 Caractéristiques de l'hydrogène
 - 2.4 La chaîne « hydrogène »
- 3 Objectif de la thèse et organisation du mémoire

CHAPITRE 02 : PROCESS DE PRODUCTION D'HYDROGENE31

- 1 Présentation lieu de stage de la Raffinerie d'Alger
 - 1.1 Situation géographique de la Raffinerie :
 - 1.1 Historique de la raffinerie :
 - 1.2 Capacité de production :
 - 2 Lieu de stage 02 Centre de Développement des Energies Renouvelables
 - 2.1 Présentation
 - 2.2 Historique
 - 2.3 Missions
 - 2.4 Domaines d'intervention
 - 2.5 Recherche
- 1 La production d'hydrogène par vaporeformage
- 2 La production d'hydrogène par oxydation partielle
- 2.3 Oxydation partielle de gaz naturel
- 2.4 Gazéification de charbon
- 3 La production par électrolyse de l'eau
- 4 Décomposition de l'eau par cycle thermochimique
- 5 Photo-électrolyse de l'eau
 - 5.1 Principe de base
 - 5.2 Détails de la technologie
- 6 Production par transformation thermochimique de la biomasse
- 7 Conclusion de la production d'hydrogène

CHAPITRE 03 : UTILISATION DE L'HYDROGÈNE.....	53
1 Moteurs thermiques à hydrogène	
2 Piles à combustible	
2.1 Fonctionnement d'une pile à combustible : principes de base	
2.2 Détail de la technologie	
2.3 Différentes piles à combustible	
2.4 La pile alcaline, pile AFC (Alkaline Fuel Cell)	
2.5 La pile à combustible à membrane échangeuse de protons, pile PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)	
CHAPITRE 04 : DISTRIBUTION ET STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE.....	65
1 Stockage et distribution sous forme de gaz	
2 Stockage et distribution sous forme liquide	
3 Stockage et distribution sous forme solide	
3.1 Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbons actifs	
3.2 Stockage de l'hydrogène par adsorption sur nanotubes de carbone	
3.3 Stockage dans les hydrures ou stockage par absorption	
3.4 Stockage de l'hydrogène dans des billes de verre	
3.5 Distribution	
4 Conclusion sur la distribution et le stockage de l'hydrogène	
CHAPITRE 05 : RÉSULTAT ET DISCUSSIONS.....	81
1. Tableaux de synthèse et résultats	
2. Considérations environnementales	
3. Considérations économiques	
4. Considérations politiques et sociales	
5. Conception de station-service hydrogène	
CONCLUSION GENERALE.....	94
REFERENCES BIBLIOGRAPHIE.....	96

Liste des figures

- Figure 1 :** Plate-forme 'offshore' pour l'extraction du pétrole en haute mer. (Photo : Shane Anderson, NOAA'S National Océan Service)
- Figure 2 :** Centrale nucléaire EDF à Bugey dans l'Ain. (Photo : Anne - Claude Barbier)
- Figure 3 :** Principe de la fission nucléaire
- Figure 4 :** Panneaux photovoltaïques dans l'Aude. (Photo : J.-P. Kern, médiathèque EDF)
- Figure 5 :** Le projet 'Sparc e Solar Energy' (G6kalp et al., 2003), dont l'idée a été lancée à la fin des années
- Figure 6 :** Ferme éolienne de Tétouan à Kouia Al Bada (Maroc). (Photo : D. Riffe, médiathèque EDF)
- Figure 7 :** La géothermie énergie de planète
- Figure 8 :** Barrage de Grandval (Auvergne). Usine de lac. (Photo : C. Paquet, médiathèque EDF)
- Figure 9 :** Structure de la production d'énergie primaire en Algérie
- Figure 10 :** Structure de la consommation nationale d'énergie
- Figure 11 :** Evolution de la consommation mondiale d'hydrogène entre 2004 et 200
- Figure 12 :** Stockage, conversion, production d'hydrogène
- Figure 13 :** Unité de production 500 raffinerie d'Alger
- Figure 14 :** Unité de production raffinerie d'alger
- Figure 15 :** : Schéma synoptique de la raffinerie d'Alger
- Figure 16 :** centre de recherche des énergies renouvelables
- Figure 17 :** laboratoire de la division hydrogène
- Figure 18 :** schéma d'une installation de production d'hydrogène par vaporeformage
- Figure 19 :** schéma de principe de l'oxydation partielle selon le procédé Shell
- Figure 20 :** Cellule d'électrolyse de l'eau
- Figure 21 :** Réacteur à très haute température (RTHT ou VHTR)
- Figure 22 :** cellule d'électrolyse haute température
- Figure 23 :** représentation schématique du cycle I-S
- Figure 24 :** schéma de principe de la décomposition photochimique de l'eau
- Figure 25 :** Schéma de la transformation thermochimique de la biomasse
- Figure 26 :** bio production d'hydrogène
- Figure 27 :** schéma d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible à électrolyte basique AFC
- Figure 28 :** rendement d'une pile H₂/O₂
- Figure 29 :** représentation schématique du faisceau de nanotube
- Figure 30 :** Résultats « du puits à la roue » des principales filières hydrogène (Source : « Well-to- Wheel
- Figure 31 :** Les éléments typiques d'une station- service hydrogène avec livraison de l'hydrogène.
- Figure 32 :** Applications des piles à combustible par types de piles.
- Figure 33 :** Principaux modèles des bus.
- Figure 34 :** Les principaux modèles de véhicules individuels.
- Figure 35 :** production décentralisée exploitant les ressources renouvelables et les moyens de stockage.

Liste des tableaux

Tableau 1 : Réserve de charbon mondiale

Tableau 2 : Production pétrolière mondiale

Tableau 3 : Réserve pétrolière mondiale

Tableau 4 : Réserve du gaz naturel mondiale

Tableau 5 : Production de gaz naturel mondiale

Tableau 6 : Réserve mondiale d'énergie nucléaire mondiale

Tableau 7 : Production de photovoltaïque mondiale

Tableau 8 : Production brute de l'énergie nucléaire mondiale

Tableau 9 : Consommation nationale par agrégat

Tableau 10 : Caractéristiques de l'hydrogène

Tableau 11 : Vaporeformage du gaz naturel en quelques chiffres

Tableau 12 : Oxydation partielle du gaz naturel en quelques chiffres

Tableau 13 : Réactions au sein du gazéifieur

Tableau 14 : Les différents types de piles à combustible

Tableau 15 : Principales caractéristiques de la pile PC25C de ONSI Corp

Tableau 16 : Performance des différents types de stockage d'hydrogène

Abréviation

H₂ : dihydrogène

Ecots : Ecological City Transport System

SMR : steam methane reforming

KOH : L'hydroxyde de potassium

EHT : électrolyse haute température

CEA : Le Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

Gnl : Gaz Naturel Liquéfié

Pem : Membrane Echangeuse de Protons

IMET® : Inorganic Membrane Electrolysis Technology

Sofc : Solid oxide fuel cells

Sofc : solid oxide electrolyzer cell

HTCR : high temperature gas cooled reactor

RTHT : réacteur nucléaire à très haute température

DOE : dossier des ouvrages exécutés

PCRD : plan communautaire de recherche et développement

EGS : enhanced geothermal systems

Cfr : Cost and Freight \ Coût et Fret

Afc : alkaline fuel cell

Pemfc : Proton. Exchange Membrane Fuel Cell

DMFC : direct-methanol fuel cell

SOFC : Solid oxide fuel cells

PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell

MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell

HTGR : high temperature gas cooled reactor

Introduction Générale

Cette première introduction présente dans un premier temps les sources d'énergies primaires utilisées aujourd'hui dans le monde, et aborde les problèmes actuels liés à l'énergie (disparités pour l'accès à cette dernière, environnement . . .) face à la situation mondiale et à son évolution. Dans un contexte énergétique très incertain, l'hydrogène se présente aujourd'hui comme un candidat potentiel en tant que vecteur d'avenir. Les enjeux d'une future société « Hydrogène » et l'état de l'art concernant les techniques et technologies associées à l'hydrogène, de sa production à son utilisation, sont donc donnés permettant ainsi de resituer l'étude dont fait l'objet ce rapport dans un contexte plus large.

La production annuelle d'hydrogène est d'environ 550 milliards de Nm³ /an (soit environ 50 Mt/an ou 130Mtep). Actuellement, l'essentiel de l'hydrogène (près de 96%), est produit à partir de combustibles fossiles² et est principalement destiné à l'industrie du raffinage pétrolier et à l'industrie chimique pour la fabrication de l'ammoniac et du méthanol. Cette filière peut être évidemment aussi utilisable pour fournir de l'hydrogène utilisé comme vecteur d'énergie mais les importantes quantités de dioxyde de carbone qu'elle rejette en diminuent lourdement l'intérêt, à moins que ce dernier puisse être utilisé ou séquestré. Les principaux défis sont d'assurer une production d'hydrogène durable, à grande échelle, à bas coût et ayant un impact environnemental réduit. L'hydrogène est obtenu à partir des combustibles fossiles par l'intermédiaire du gaz de synthèse, un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone et en moindre proportion de dioxyde de carbone, de méthane et d'eau. La matière première dominante est, de loin, le gaz naturel constitué principalement de méthane, excepté en Chine et en Inde où la matière première est le charbon. Ces voies, détaillées ci-après, sont principalement le reformage à la vapeur et l'oxydation partielle ainsi que leurs améliorations et innovations respectives. Dans ces productions, la majorité de l'hydrogène produit dans le monde sert à synthétiser de l'ammoniac et ses dérivés ou bien du méthanol et la production de l'hydrogène est donc intégrée à cette synthèse. D'autres méthodes de production d'hydrogène n'utilisant pas les combustibles fossiles existent aussi et sont : L'électrolyse de l'eau ; La dissociation de l'eau à partir d'un réacteur nucléaire ; Les cycles thermochimiques ; La photo-électrolyse de l'eau ; La transformation thermochimique de la biomasse ; La bio production par des microorganismes photosynthétiques L'ensemble de ces voies de production ainsi que leurs améliorations et innovations sont détaillées ci-dessous. A l'issue de cette étude consacrée à la production d'hydrogène, une conclusion tentera de déterminer quelle semble être la plus prometteuse des technologies de productions aussi bien d'un point de vue économique qu'environnemental.

Chapitre 01

Energie et développement durable

1 Le contexte énergétique et environnemental mondial

1.1 Les différentes sources d'énergie primaire

Les énergies primaires sont des énergies naturelles non transformées. Leurs sources dans le monde sont diverses : combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel), énergie nucléaire (de fission jusqu'à alors) et énergies renouvelables (solaire, éolien, biomasse, géothermie et hydraulique).

1.1.1 Les énergies fossiles

1.1.1.1 Le charbon

Le charbon s'est formé il y a plus de 280 millions d'années, dans une atmosphère chargée en gaz carbonique, à partir de débris végétaux qui se sont accumulés, ont fermenté et ont été enfouis dans les sédiments. Il est exploité en France depuis le 11^e siècle et de façon industrielle depuis les années 1720. Le charbon est la source d'énergie fossile la plus abondante et la mieux répartie dans le monde. Moteur essentiel du développement, économique au 19^e siècle, il a marqué la première révolution industrielle. Au début du 20^e siècle, le charbon était encore l'énergie fossile dominante mais a cédé au cours du temps le monopole à d'autres

Formes d'énergie comme le pétrole, l'hydraulique, le nucléaire, le gaz naturel et plus récemment les énergies renouvelables. La concurrence de ces énergies a en effet entraîné un déclin de la production à partir du charbon. La production d'électricité par le charbon ne représente plus aujourd'hui qu'un complément au nucléaire : Production de charbon mondiale

Tableau 1 : Réserve de charbon mondiale

Rang	Pays	Réserves de charbon fin 2020 (Gt) ^{r4}	Réserves de lignite fin 2020 (Gt) ^{r5}	Réserves* totales (EJ)	Part en 2020	Production charbon+lignite 2021 (EJ) ^{p10}	Ratio R/P
1	 États-Unis	218,5	29,9	5 779	25,8 %	11,65	496
2	 Chine	135,5	8,2	3 467	15,5 %	85,15	41
3	 Russie	71,7	90,4	2 807	12,5 %	9,14	307
4	 Australie	75,4	73,9	2 712	12,1 %	12,43	218
5	 Inde	106,0	5,0	2 695	12,0 %	13,47	200
6	 Ukraine	32,0	2,3	823	3,7 %	0,54	1524
7	 Indonésie	24,1	14,7	766	3,4 %	15,15	51
8	 Kazakhstan	25,6	nd	637	2,8 %	2,09	305
9	 Pologne	22,5	5,8	626	2,8 %	1,76	356
10	 Allemagne	-	35,7	403	1,8 %	1,15	350
	Total monde	756,2	320,5	22 436^{r2}	100,0 %	167,58	134

1.1.1.1 Le pétrole

Le pétrole est un mélange d'hydrocarbures liquides issu de la décomposition d'anciens organismes marins. Sa formation est vieille de 65 à 225 millions d'années. Des restes de micro- organismes animaux et végétaux se sont accumulés au fond des océans pendant des millions d'années, et se

sont mélangés à des sédiments pour former des roches mères. Avec le temps, elles se sont enfoncées dans l'écorce terrestre et ont subi des modifications dues à l'évolution des conditions du milieu. Des réactions chimiques complexes ont en effet été induites, menant à la formation du pétrole et de ses différents intermédiaires : kérogène (diagenèse, transformation biochimique), hydrocarbures liquides ou gazeux (catagenèse) Puis azote et méthane (métagenèse, craquage des molécules d'hydrocarbure). Le pétrole brut formé est ensuite remonté vers la surface de la terre (ou sur le fond des océans). Lors de sa migration, il a pu être arrêté par des roches imperméables, et s'est alors concentré pour former des poches, réservoirs actuels de pétrole. Les méthodes de prospection pétrolière sont essentiellement basées sur des analyses géologiques et permettent de détecter le pétrole dans les couches rocheuses souterraines. Un puit est alors creusé à partir d'une tour de forage pour extraire le pétrole, transporté ensuite par pipelines ou navires pétroliers. Ce sont souvent des sociétés pétrolières qui disposent des capacités techniques et financières pour l'exploration et la mise en œuvre de l'exploitation pétrolière. Enfin, l'étape de raffinage, activité industrielle classique, sert à la transformation du pétrole brut en produits pétroliers (gaz de pétrole liquéfié, solvants, fioul domestique, bitume, bases pétrochimiques . . .).

Le pétrole est la première source d'énergie mondiale. Il représente près de la moitié de la demande totale en énergie primaire, essentiellement pour le domaine des transports. Jusqu'au début des années 1950, le pétrole n'occupait pas une place importante dans le paysage énergétique mondial (excepté aux Etats-Unis) mais a rapidement remplacé le charbon moins facile à manipuler, transporter ou stocker. Les années 60 marquent le début de 'l'ère du pétrole' avec la croissance continue des besoins énergétiques, la découverte d'importants gisements dans différentes parties du globe et des coûts de production très faibles. La demande connaît ensuite une forte baisse lors des chocs pétroliers des années 70 puis repart à la hausse. Selon L'IEA, Agence Internationale de l'Energie, l'augmentation de la consommation pétrolière devrait être de l'ordre de 60% d'ici 2030, les trois quarts de cette hausse provenant des transports et plus particulièrement routiers. Face à cette situation, le défi de l'industrie pétrolière pour les années à venir sera donc de maintenir, voire d'accroître la disponibilité du pétrole. Actuellement, les techniques d'exploitation ne permettent d'extraire qu'une partie du pétrole d'un gisement. Mais avec les progrès techniques, la récupération du pétrole des nouveaux gisements

Pourra être améliorée et le potentiel des champs déjà exploités pourra être réévalué. L'extension de l'exploitation pétrolière off-shore, qui nécessite un investissement beaucoup plus important et qui est encore peu exploitée, permettra à également d'augmenter les ressources pétrolières



Figure 1 : Plate-forme 'offshore' pour l'extraction du pétrole en haute mer.

Tableau 2 : Production pétrolière mondiale

Rang	Pays	2011	2021	Variation 2021/2011	Part en 2021
1	 États-Unis	346,4	711,1	+105 %	16,8 %
2	 Russie	519,5	536,4	+3,3 %	12,7 %
3	 Arabie saoudite	522,7	515,0	-1,5 %	12,2 %
4	 Canada	170,1	267,1	+57 %	6,3 %
5	 Irak	135,8	200,8	+48 %	4,8 %
6	 Chine	202,9	198,9	-2 %	4,7 %
7	 Iran	212,5	167,7	-21 %	4,0 %
8	 Émirats arabes unis	150,5	164,4	+9 %	3,9 %
9	 Brésil	114,0	156,8	+38 %	3,7 %
10	 Koweït	140,9	131,1	-7 %	3,1 %
	Total monde	4 010	4 221	+5,3 %	100,0 %

Tableau 3 : Réserve pétrolière mondiale

Pays	Fin 2010 ¹² (Gt)	Fin 2020 ^{r 1} (Gt)	% en 2020	Production 2020 (Mt) ^{r 6}	R/P
 Venezuela	31,8	47,4	19,3 %	32,7 ^{p 8}	1449
 Arabie saoudite	34,0	39,6	16,2 %	500,7	74
 Canada	27,4	26,6	10,8 %	253,3	105
 Iran	20,4	21,7	8,8 %	142,7	152
 Irak	19,5	19,7	8,0 %	202,0	98
 Russie	10,5	14,8	6,0 %	512,8	29
 Koweït	13,8	13,8	5,6 %	130,1	106
 Émirats arabes unis	12,5	13,3	5,4 %	165,6	80
 États-Unis	4,2	8,5	3,5 %	744,7	11
 Libye	6,3	6,6	2,7 %	20,0 ^{p 8}	329
Total mondial	216,9	245,2	100,0 %	4 163	59

1.1.1.2 Le gaz naturel

Issu de la transformation naturelle pendant des millions d'années de matières organiques, le gaz naturel, essentiellement composé de méthane, possède la même origine que le pétrole. Il peut être extrait directement d'un gisement ou issu du raffinage du pétrole grâce au procédé de distillation fractionnée. L'industrie du gaz naturel est née aux Etats-Unis au 19^{-ème} siècle. Cette époque sa consommation restait très localisée à cause du manque d'infrastructures pour le transport. Après la seconde guerre mondiale, cette consommation s'est développée rapidement avec la découverte et l'exploitation d'importants gisements dans d'autres parties du monde et avec l'essor des réseaux de canalisation et des systèmes de stockage. Le gaz naturel est la source d'énergie fossile qui a connu la plus forte progression depuis les années 70. Elle représente aujourd'hui le cinquième de la consommation mondiale et est la deuxième source d'énergie la plus utilisée après le pétrole (IEA, 2012). Ses avantages économiques et écologiques font que le gaz naturel est l'énergie fossile la plus prometteuse de ce siècle. Sa part devrait augmenter dans le bilan énergétique mondial en passant de 23% en 2000 à 27 % en 2025. Les progrès technologiques améliorent constamment l'efficacité des techniques d'extraction, de transport, et de stockage. De plus, par rapport aux autres énergies fossiles, sa combustion a un faible impact sur l'environnement. Un inconvénient reste que le cours du gaz est soumis à des fluctuations importantes, plus ou moins indexé sur le cours du pétrole selon les pays.

Tableau3 : Réserve du gaz naturel mondiale

Rang	Pays	fin 2010 ¹² (Tm ³)	fin 2020 ^{r3} (Tm ³)	% en 2020	Production 2020 (Gm ³) ^{r7}	R/P
1	 Russie	47,58	47,80	23,2 %	693,4	69
2	 Iran	30,06	34,08	16,5 %	253,8	134
3	 Qatar	25,32	23,86	11,6 %	184,9	129
4	 Turkménistan	8,03	13,60	6,6 %	81,7	166
5	 États-Unis	7,72	13,00	6,3 %	947,7	14
6	 Arabie saoudite	7,79	9,23	4,5 %	103,2	89
7	 Chine	2,81	6,65	3,2 %	204,8	32
8	 Émirats arabes unis	6,03	6,09	3,0 %	52,2	117
9	 Nigeria	5,29	5,85	2,8 %	50,0	117
10	 Venezuela	5,20	5,67	2,8 %	21,6 ^{p9}	334
	Total mondial	192,1	206,1	100,0 %	3 994	51,6

Tableau 4 : Production de gaz naturel mondial

Rang	Pays	2011	2021	Variation 2021/2011	% en 2021
1	 États-Unis	22,22	33,63	+51 %	23,1 %
2	 Russie	22,21	25,26	+14 %	17,4 %
3	 Iran	5,44	9,24	+70 %	6,4 %
4	 Chine	3,82	7,53	+97 %	5,2 %
5	 Qatar	5,41	6,37	+18 %	4,4 %
6	 Canada	5,44	6,20	+14 %	4,3 %
7	 Australie	1,95	5,30	+172 %	3,6 %
8	 Arabie saoudite	3,16	4,22	+34 %	2,9 %
9	 Norvège	3,62	4,12	+14 %	2,8 %
10	 Algérie	2,87	3,63	+26 %	2,5 %
	Total monde	117,26	145,33	+24 %	100,0 %

1.1.2 L'énergie nucléaire

L'énergie nucléaire est une énergie récente, née à la fin des années 30 avec la découverte de la réaction de fission. La première production d'électricité nucléaire remonte à 1951, aux Etats - Unis. C'est entre 1970 et 1990 que le nucléaire a connu un développement important pour répondre à une forte augmentation des besoins en électricité, et également avec la volonté des pays dépourvus de sources d'énergies fossiles d'assurer leur indépendance énergétique. C'est le cas en France où la filière nucléaire constitue actuellement un secteur de pointe de l'économie : 78% de l'électricité produite en France est d'origine nucléaire



Figure 3 : Centrale nucléaire EDF à Bugey dans l'Ain. (Photo : Anne - Claude Barbier)

L'énergie nucléaire est produite à partir des noyaux d'uranium. Sous l'impact d'un neutron, un noyau d'uranium 235 se scinde en deux noyaux plus légers. Lors de cette fission, des neutrons sont émis et la

cassure des liaisons fortes, entre les neutrons et les protons du noyau, introduit une libération d'énergie. Les neutrons émis vont à leur tour provoquer la fission d'un autre noyau et ainsi de suite. Cette réaction en chaîne provoque la fission de nombreux noyaux et le dégagement de grandes quantités d'énergie, utilisées pour fabriquer de l'électricité.

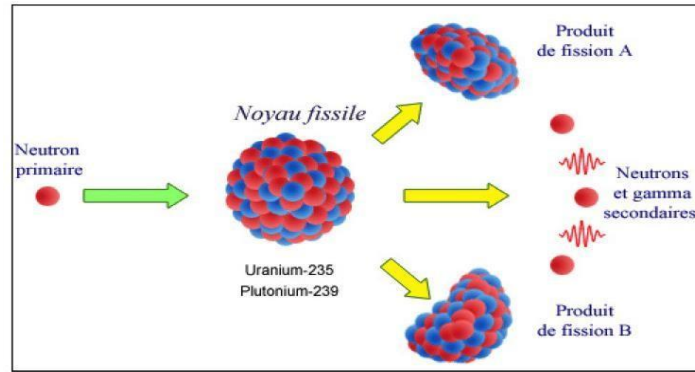


Figure 12 : Principe de la fission nucléaire énergie nucléaire

Produit autant d'énergie que la combustion de 2500 tonnes de charbon. La production de l'électricité nucléaire ne conduit à l'émission d'aucun gaz à effet de serre. Cependant des émissions radioactives ont lieu lors du fonctionnement des centrales et de la gestion des déchets. Une politique de gestion des déchets radioactifs a été mise en place en France visant à retraiter les combustibles usés dont 97% sont recyclables, et réduire les déchets ultimes, qui y sont conditionnés et stockés.

Les avancées technologiques en matière de nucléaire sont diverses. La fusion nucléaire est l'un des principaux enjeux du 21ème siècle et fait l'objet de recherches intensives. Un projet international réunissant les principaux pays impliqués dans des recherches sur la fusion contrôlée (Europe, Japon, Fédération de Russie, Etats-Unis et Canada) a été mis en place pour la construction d'un réacteur expérimental, le projet ITER, pour « International le Thermonucléaire Expérimental Recto ». D'autres travaux de recherche, menés au niveau mondial, portent sur le développement des réacteurs hybrides (association d'un accélérateur de particules et d'un réacteur nucléaire). L'avenir de l'énergie nucléaire reste incertain. Le nucléaire possède des avantages : stabilité de l'approvisionnement en réserves, donc stabilité du coût de production et inexistence de gaz à effet de serre. Cependant les rejets et les déchets radioactifs et l'éventualité de catastrophes nucléaires (accident de Tchernobyl en 1986) rendent une partie importante de la population hostile à cette forme d'énergie, qui requière aussi une technicité importante pour le fonctionnement des centrales.

Tableau 5 : Production brute de l'Energie nucléaire mondiale

Rang	TWh	2010 ²¹	2021	Variation 2021/2010	% monde en 2021	% pays en 2021
1	 États-Unis	838,9	771,6	-8,0 %	29,1 %	19,6 %
2	 Chine	73,9	383,2	+419 %	14,4 %	5,0 %
3	 France	428,5	363,4	-15,2 %	13,7 %	69,0 %
4	 Russie	170,4	208,4	+22,3 %	7,9 %	20,0 %
5	 Corée du Sud	148,6	150,5	+1,3 %	5,7 %	28,0 %
6	 Canada	90,7	86,8	-4,3 %	3,3 %	14,3 %
7	 Ukraine	89,2	81,1	-9,1 %	3,1 %	55,0 %
8	 Allemagne	140,6	65,4	-53,5 %	2,5 %	11,9 %
9	 Japon	288,2	61,3	-78,7 %	2,3 %	7,2 %
10	 Espagne	62,0	54,2	-12,6 %	2,0 %	20,8 %
11	 Suède	57,8	51,4	-11,1 %	1,9 %	30,8 %
	Total monde	2 756	2 653	-3,7 %	100 %	

Tableau 6 : Réserve mondiale d'uranium nucléaire mondiale

Rang	Pays	Réserves 2007	%	Réserves 2019	%
1	 Australie	725	22,0 %	1 693	28 %
2	 Kazakhstan	378	11,5 %	907	15 %
3	 Canada	329	10,0 %	565	9 %
4	 Russie	172	5,2 %	486	8 %
5	 Namibie	176	5,3 %	448	7 %
6	 Afrique du Sud	284	8,6 %	321	5 %
7	 Brésil	157	4,8 %	277	5 %
8	 Niger	243	7,4 %	276	5 %
9	 Chine	nd	nd	249	4 %
10	 Mongolie	nd	nd	143	2 %
	Total 10 premiers	2 213	67,1 %	5 365	87 %
	Total monde	3 300	100 %	6 148	100 %

1.1.3 Les énergies renouvelables

Les énergies renouvelables sont toutes dérivées du Soleil, de la chaleur interne de la Terre ou de la force de gravitation et couvrent une large gamme de techniques et de marchés. Le développement des énergies renouvelables a débuté avec les crises pétrolières des années 70.

C'est avec la prise de conscience récente des problèmes liés à la situation énergétique mondiale (impact de la combustion des réserves fossiles sur l'environnement et épuisement des réserves) qu'elles ont connu un nouvel essor.

1.1.3.1 L'énergie solaire

L'énergie solaire peut être utilisée soit directement (énergie thermique) soit transformée en électricité (énergie photovoltaïque). La chaleur des rayons du Soleil peut être récupérée par la mise en œuvre de capteurs thermiques qui concentrent le flux solaire. Cette énergie est utilisée pour des applications diverses : production d'eau chaude, chauffage de piscines et d'habitations ou encore séchage des récoltes agricoles.



Figure 3 : Panneaux photovoltaïques dans l'Aude. (Photo : J.-P. Kern, médiathèque EDF)

La production d'électricité à partir du rayonnement solaire se fait grâce à des convertisseurs photovoltaïques ou cellules photovoltaïques. Composées d'un matériau semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse, elles transforment directement celle-ci en courant électrique. Elles peuvent être raccordées entre elles pour former un module. Le courant alors obtenu est plus important et si ce dernier traverse un onduleur, il deviendra alterné et adapté aux usages les plus divers. Au cours des deux dernières décennies, le photovoltaïque a connu de grandes avancées technologiques, tant au niveau de l'amélioration de l'efficacité des modules photovoltaïques qu'au niveau de la réduction de leurs coûts de fabrication. Cependant, des progrès sont encore à faire pour rendre cette énergie compétitive. Les rendements pratiques de conversion de l'énergie lumineuse par les cellules photovoltaïques restent en effet actuellement de l'ordre de 10 à 15%, le reste de l'énergie se dissipant en chaleur. Les domaines d'applications du photovoltaïque sont variables : domaine spatial, production décentralisée d'électricité, production sur réseau par des générateurs domestiques intégrés aux bâtiments sous forme de toits photovoltaïques ou par des centrales électriques solaires.

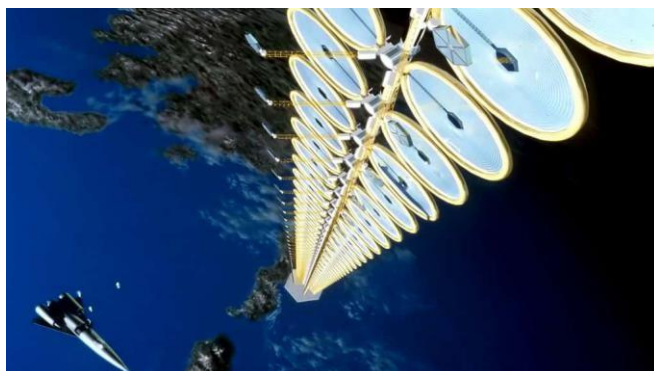


Figure 4 : Le projet 'Sparc e Solar Energy' (G6kalp et al., 2003), dont l'idée a été lancée à la fin des années soixante, est basé sur la mise en œuvre d'une centrale solaire orbitale permettant d'envoyer sur Terre l'énergie solaire collectée par d'immenses panneaux de cellules. (Photo : Pat Rawlings/Ciel & Espace)

Tableau 7 : Production de photovoltaïque mondiale

Rang 2020	Pays	2010	2015	2019	2020	% en 2020	Variation 2020/2015	part mix 2020**	2021
1	 Chine	0,7	39,5	224,3	260,5	31,6 %	+559 %	3,3 %	327,0*
2	 États-Unis	3,1	32,1	93,9	115,9	14,1 %	+261 %	2,7 %	146,2
3	 Japon	3,5	34,8	69,4	79,1	9,6 %	+127 %	7,8 %	88,7
4	 Inde	0,1	10,4	50,6	61,3	7,4 %	+489 %	4,0 %	68,3*
5	 Allemagne	11,7	38,7	44,4	48,6	5,9 %	+26 %	8,5 %	50,0
6	 Italie	1,9	22,9	23,7	24,9	3,0 %	+9 %	8,9 %	25,0
7	 Australie	0,4	5,0	14,8	21,0	2,5 %	+320 %	7,9 %	27,7
8	 Espagne	6,4	8,3	9,4	15,7	1,9 %	+89 %	6,0 %	21,6
9	 France	0,6	7,8	12,2	13,4	1,6 %	+73 %	2,5 %	15,1
10	 Corée du Sud	0,8	4,0	13,0	18,0	2,2 %	+350 %	3,1 %	23,6
11	 Royaume-Uni	0,04	7,5	12,6	13,2	1,6 %	+75 %	4,2 %	12,4
12	 Turquie	0	0,2	9,2	10,9	1,3 %	×56	3,6 %	13,3
13	 Brésil	0	0,06	6,7	10,7	1,3 %	×182	1,7 %	16,8*
14	 Mexique	0,03	0,2	7,1	9,1	1,1 %	×38	2,9 %	12,4
15	 Pays-Bas	0,06	1,1	5,4	8,8	1,1 %	+700 %	7,1 %	11,3
	Total mondial	32,1	244,8	694,3	823,8	100,0 %	+231 %	3,1 %	1 032,5*

1.1.3.2 L'énergie éolienne

Les éoliennes permettent de convertir l'énergie cinétique du vent en énergie mécanique ou en électricité. L'énergie éolienne est l'une des énergies renouvelables qui, au Niveau technologique, s'est développée le plus rapidement au cours de ces dix dernières années. Pour accroître la puissance des éoliennes, le diamètre des pales a progressivement augmenté tandis que leur matériau s'est allégé (polyester métal ou Fibres de carbone). La rentabilité de cette énergie dépend essentiellement de l'endroit où sont installées les éoliennes, la quantité d'énergie produite dépendant principalement de la vitesse du vent. On peut par exemple récupérer en mer jusqu'à 40 % d'énergie en plus que sur terre (vents plus forts et réguliers), mais le coût des éoliennes est beaucoup plus élevé. Bien qu'elle occasionne des nuisances sonores et visuelles, l'énergie éolienne est en plein essor. Tout comme pour l'énergie solaire, la production est intermittente et tant que l'électricité ne pourra être facilement stockée, ces énergies ne pourront être utilisées que comme sources alternatives.



Figure 5 : Ferme éolienne de Tétouan à Kouia Al Bada (Maroc). (Photo : D. Riffe, média- thèque EDF)

Tableau 8 : Production d'Énergie éolienne mondiale

Rang 2020	Pays	2000	2010	2015	2020	% 2020	Variation 2020/2010	part mix 2020*	2021
1	Chine	0,6	44,6	185,8	466,5	29,2 %	+946 %	6,0 %	655,6*
2	États-Unis	5,6	95,1	193,0	341,8	21,4 %	+259 %	8,0 %	384,2
3	Allemagne	9,4	38,5	80,6	132,1	8,3 %	+243 %	23,1 %	113,8
4	Royaume-Uni	0,9	10,2	40,3	75,4	4,7 %	+639 %	24,2 %	64,5
5	Inde	1,7	19,7	35,1	67,4	4,2 %	+242 %	4,4 %	68,1*
6	Brésil	0,002	2,2	21,6	57,1	3,6 %	+2 521 %	9,2 %	72,3*
7	Espagne	4,7	44,3	49,3	56,4	3,5 %	+27 %	21,4 %	62,2
8	France	0,08	9,9	21,4	39,8	2,5 %	+302 %	7,5 %	37,0
9	Canada	0,3	8,7	27,0	35,6	2,2 %	+309 %	5,5 %	35,6
10	Suède	0,5	3,5	16,3	27,5	1,7 %	+686 %	16,8 %	27,1
11	Turquie	0,03	2,9	11,7	24,8	1,6 %	+755 %	8,1 %	31,1
12	Australie	0,06	5,1	11,5	20,4	1,3 %	+300 %	7,7 %	24,5
13	Mexique	0,02	1,2	8,7	19,7	1,2 %	+1 489 %	6,3 %	20,9
14	Italie	0,6	9,1	14,8	18,8	1,2 %	+107 %	6,7 %	20,8
15	Danemark	4,2	7,8	14,1	16,3	1,0 %	+109 %	56,8 %	16,1
	Total mondial	31,3	342,2	834,0	1 598	100,0 %	+367 %	6,0 %	1 861,9*
	% prod.élec.	0,2	1,6	3,4	6,0				6,5^{D 17}

1.1.3.3 L'énergie de la biomasse

Les végétaux qui se développent à la surface de la Terre constituent un réservoir d'énergie dans la mesure où ils sont capables de stocker l'énergie solaire via le processus de la photosynthèse. Il est possible de récupérer cette énergie soit par des processus thermochimiques (combustion, gazéification, pyrolyse), soit grâce à des processus biochimiques ou biologiques (fermentation, digestion anaérobie), ou bien encore par des procédés d'extraction mécanique. Selon la méthode de conversion mise en œuvre, les applications sont diverses. La combustion, par exemple, est utilisée pour produire de la chaleur et également pour la cogénération d'électricité. Le biogaz, formé à partir du processus de fermentation anaérobie de certaines bactéries, conduit à la dégradation de matières organiques (déjections animales ou déchets ménagers) et à leur transformation en un mélange gazeux essentiellement composé de méthane et de gaz carbonique. La combustion de ce mélange permet d'alimenter des chaudières classiques ou des unités de cogénération. D'autres utilisations sont actuellement en développement, comme son injection dans le réseau de gaz naturel, ou bien en tant que carburant pour véhicules. Depuis une vingtaine d'années, en effet, il existe un regain d'intérêt pour les biocarburants, principalement. Pour des raisons d'indépendance énergétique vis à vis du pétrole et pour résoudre les problèmes de pollution urbaine (le dégagement de CO₂ issu de l'utilisation de la biomasse est compensé par son absorption lors de la photosynthèse). L'ETBE (éthyle-tertio-butyle-éther) et l'EMHV (ester méthylique d'huile végétale) représentent des sources alternatives de carburants pour les véhicules. L'ETBE, dédié aux moteurs à essence, est composé à 50% de bioéthanol. Ce dernier est issu de la fermentation des plantes riches en sucre. Les biocarburants adaptés aux moteurs diesel (EMHV), sont produits à partir d'huile végétale, obtenue par simple pression à froid et filtration de graines oléagineuses (colza et tournesol), mélangée avec du méthanol. Cependant, l'utilisation des biocarburants, comme additifs aux carburants actuels ou comme nouveaux carburants à part entière, est encore limitée. Ils restent, en effet, pénalisés par un coût de production élevé et un contexte de production (fiscalité) mal défini. Mais leur avenir reste prometteur, encouragé par une volonté de réduire la consommation de pétrole et les rejets de gaz à effet de serre, particulièrement dans le secteur des transports. Au Brésil par exemple, l'éthanol représente depuis les années 70 une part importante du carburant vendu dans les stations (Pes-soa-Jr et al., 2015).



Figure 6 : Centrale à bagasse et à charbon pour la cogénération chaleur/électricité, Guadeloupe. (Photo : V. Paul, médiathèque EDF)

1.1.3.4 La géothermie

La chaleur contenue à l'intérieur de la Terre provient essentiellement de la désintégration des éléments radioactifs qu'elle contient, principalement l'uranium, le thorium et le potassium. Le flux géothermique à la surface du globe est faible et ne peut être capté directement.

C'est la chaleur accumulée dans certaines parties du sous-sol qui est exploitée (extraction des fluides géothermiques par forage) soit pour le chauffage, soit dans des centrale pour fournir de l'électricité. L'utilisation de cette énergie s'est rapidement accélérée, et notamment pour les habitations particulières, parce qu'elle est peu coûteuse et considéré comme une des sources les plus propres.

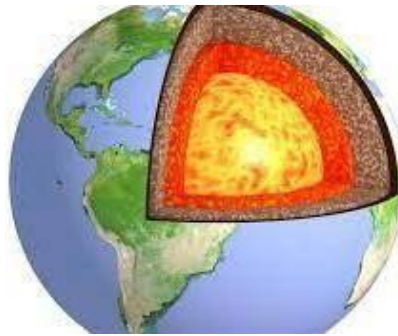


Figure 7 : La géothermie énergie de planète

1.1.3.5 L'énergie hydraulique

La plus ancienne et la plus connue des applications de l'énergie hydraulique est le moulin à eau. Aujourd'hui les centrales hydroélectriques permettent de canaliser l'eau vers une turbine reliée à un alternateur et de générer de l'électricité. Selon leur taille, ces centrales peuvent alimenter des maisons ou être connectées à un réseau. De toutes les énergies renouvelables, l'énergie hydraulique provenant des barrages est de loin la plus importante en termes d'énergie primaire commerciale.

Par l'énergie hydraulique. Le développement de cette énergie devra t contribuer à répondre à la forte croissance de la demande en électricité attendue au cours du 21 -ème siècle. Amenée à jouer un rôle important en matière de réduction des émissions de gaz à effet de serre, elle présente aussi des inconvénients. Son impact sur l'environnement n'est Pas négligeable : inondation de terrains, augmentation de l'humidité de l'air, modification du flux des rivières, destruction de l'équilibre biologique des deltas, risques en cas de rupture des barrages



Figure 8 : Barrage de Grandval (Auvergne). Usine de lac. (Photo : C. Pauquet, médiathèque EDF)

Les océans ont un potentiel énergétique important (mouvements océaniques, énergie

thermique). Cependant l'énergie des mers est très dispersée et donc difficile à collecter. La seule qui ait été captée jusqu'ici est l'énergie des marées, utilisée par des usines marémotrices comme celle de La Rance (France) construite en 1966, la première et la plus puissante au monde. L'investissement est lourd mais le coût d'exploitation faible. L'énergie des vagues peut également être exploitée, tout comme l'énergie thermique des océans, plus coûteuse mais dont le potentiel est cent fois plus important.

L'avantage des énergies renouvelables reste leur contribution négligeable à l'accroissement de l'effet de serre. Cependant leur puissance totale reste encore limitée, elles ne sont pas toujours disponibles et la plupart ne sont pas encore compétitives, malgré l'amélioration de leurs rendements. La part des énergies renouvelables, dans la production mondiale d'électricité, est encore faible et seule l'énergie hydraulique est utilisée à grande échelle. Cependant, le développement de ces énergies, même si elles n'occuperont pas une place significative dans le paysage énergétique mondial à court terme, est indispensable dans le contexte actuel. Elles permettront dans une certaine mesure de pallier à la demande énergétique croissante, et de limiter la dégradation de l'environnement et du climat.

1.2 Énergie et environnement

Durant des millions d'années, le climat de la Terre a subi de nombreuses modifications, dues à divers phénomènes d'origine naturelle (Soleil, éruptions volcaniques . . .). Mais depuis le début du 19ème siècle, l'impact des activités anthropiques sur l'évolution de l'environnement devient de plus en plus inquiétant. Les conséquences du développement industriel, de la croissance économique et démographique sur notre environnement sont en effets dramatiques : risque d'épuisement des ressources fossiles, effet de serre additionnel, pollution atmosphérique et accumulation de déchets nucléaires.

1.2.1 L'effet de serre et la pollution atmosphérique

L'effet de serre est un phénomène naturel sans lequel la vie sur Terre ne serait pas possible. L'énergie solaire, qui parvient jusqu'à la surface terrestre, y est emmagasinée et restituée sous forme de rayons infrarouges. Le phénomène d'effet de serre est lié à la présence dans l'atmosphère de certains gaz, qui piègent ce rayonnement émis par la Terre, et retiennent ainsi la chaleur du Soleil. Cela permet à notre planète de garder une température moyenne de 15°C. Sans effet de serre, la température moyenne à la surface de la Terre serait de -18°C. Il nous protège également des rayonnements dangereux du Soleil et notamment des ultraviolets. Les gaz responsables de l'effet de serre sont essentiellement la vapeur d'eau, le méthane, le gaz carbonique et divers aérosols. Depuis le début de l'ère industrielle, la combustion massive des énergies fossiles a conduit au rejet dans l'atmosphère d'importantes quantités de gaz carbonique et de divers polluants (le CO₂ représente plus de 70% de toutes les émissions à effet de serre d'origine humaine et il est généré à plus de 80% par la combustion des énergies fossiles).

L'augmentation de la concentration atmosphérique en CO₂, accentuant l'effet de serre naturel, a contribué à l'augmentation de la température moyenne au sol d'environ 0,6° C au cours du 20ème siècle. Si rien n'est fait pour réduire ses émissions, la concentration en CO₂ dans l'atmosphère pourrait doubler d'ici 2100, entraînant de profondes altérations du climat. La plupart des modèles prévoient que le double de la concentration de CO₂ actuelle conduirait, à la fin du 21ème siècle, à une élévation de la température de l'ordre de 2 à 3°C, avec des conséquences sur l'environnement telles que la fonte des glaces polaires, la montée du niveau de la mer, la

modification des courants marins, l'augmentation des précipitations . . . Les rejets atmosphériques, dus à l'activité humaine, ne participent toutefois pas qu'à l'effet de serre. Ainsi, les pollutions atmosphériques (SO₂, NO_x et poussières responsables des pollutions acides) qui concernent l'air que nous respirons sont principalement dues aux rejets des transports.

1.2.2 La politique et la situation énergétique actuelle en Algérie

1.2.2.1 Production énergie primaire

La production commerciale d'énergie primaire a connu une baisse de -4,8 par rapport aux réalisations de 2018, pour atteindre 157,4 M Tep, tirée par celle de tous les produits l'exception de

L'électricité, comme indiqué ci-après :

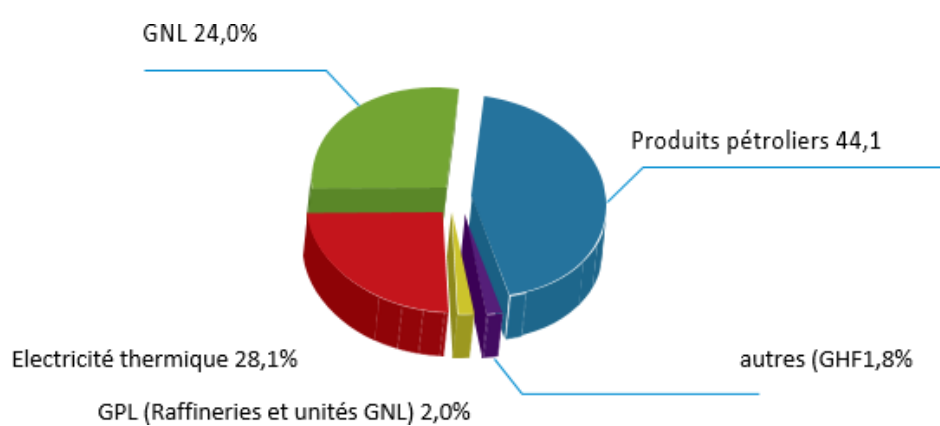


Figure 9 : Structure de la production d'énergie primaire en Algérie

1.2.2.2 Consommation nationale totale

La consommation nationale d'énergie (y compris les pertes) a atteint 66,9 M Tep en 2019, reflétant une hausse de 3,0% par rapport à 2018, tirée par celle de la consommation finale (+4,6%).

A l'inverse, la consommation non énergétique a enregistré une diminution importante de (-10,3%), à la suite de la baisse des enlèvements en gaz naturel de la filière pétrochimique.

Tableau 9 : Consommation nationale par agrégat

Unité : K Tep	2018	2019	Evolution (%)	Quantité
Consommation finale	48 146	50 359	2 213	4,6
Consommations non-énergétiques	4 999	4 487	-512	-10,3
Consommations des industries énergétiques	7 278	7 395	117	1,6
	4 540	4 661	121	2,7
CONSOMMATION NATIONALE	64 964	66 902	1 939	3,0

La structure de la consommation nationale, par agrégat, est illustrée dans le graphe ci-dessous

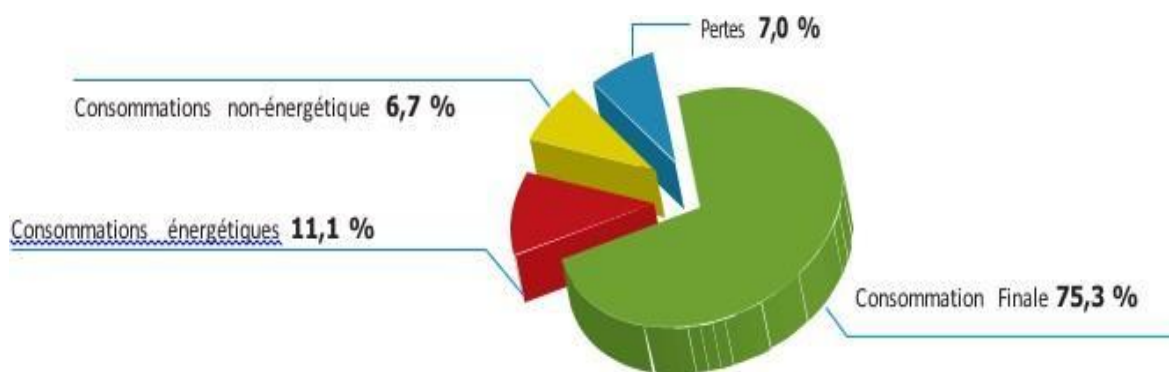


Figure 10 : Structure de la consommation nationale d'énergie

Il ressort du graphe un renforcement de la part de la consommation finale au détriment des autres rubriques notamment celle des industries non énergétiques.

1.2.2.3 Demande en hydrogène et moyens de production

L'hydrogène est envisagé comme vecteur énergétique pour les prochaines années. Cependant les débouchés pour l'hydrogène en tant que produit chimique (parfois appelé hydrogène industriel) sont déjà nombreux.

La demande s'établit dès à présent aux alentours de 60 Mt d'hydrogène par an : la moitié est liée à la consommation des raffineries, un tiers à la production d'ammoniac, avec une demande qui croît extrêmement rapidement. Cette tendance est amenée à s'accroître d'une part en raison des spécifications de plus en plus rigoureuses pour les carburants et de la qualité de plus en plus médiocre du pétrole issu des forages, et d'autre part via l'exploitation de sables bitumineux ou la mise en œuvre de procédés BtL ou CtL (Biomass to Liquid, Coal to Liquid) - procédés très gourmands en hydrogène. La demande en hydrogène d'une installation de production d'ammoniac requiert quant à elle de l'ordre de 200 tonnes d'hydrogène par jour. Les autres débouchés tels que la production d'huiles alimentaires, l'industrie du semi-conducteur ou la production de carburant cryogénique sont plus marginaux, mais la production de métaux ou de ciment pourraient contribuer à faire croître la demande dans les années à venir.

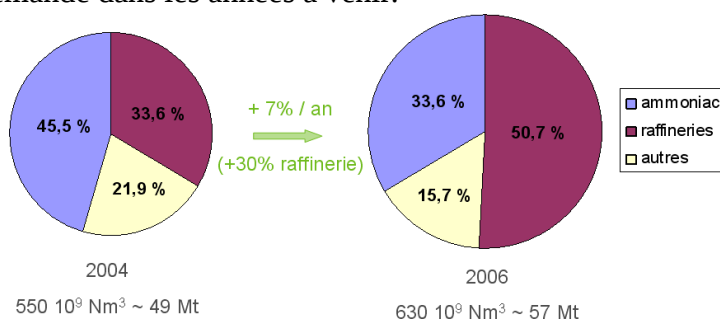


Figure 11 : Evolution de la consommation mondiale d'hydrogène entre 2004 et 2006

2 L'hydrogène en tant que vecteur énergétique

"Je crois que l'eau sera employée un jour comme combustible, que l'hydrogène et L'oxygène qui la compose, utilisés ensemble ou séparément, fourniront une source Inépuisable de chaleur et de lumière (. . .). L'eau est le charbon de l'avenir" prédisait L'ingénieur Cyrius Smith dans L'île mystérieuse (1873) de Jules Verne.

2.1 La découverte de l'hydrogène

L'hydrogène doit son nom à Lavoisier, chimiste français, qui avait découvert qu'il formait de l'eau par combustion : en approchant une bougie allumée près d'une éprouvette, on provoquait l'apparition d'une flamme et la combustion de ce gaz générerait de l'eau sur les parois de l'éprouvette. Lavoisier décida alors d'appeler ce gaz « hydrogène », du grec hydro : eau et genos : engendrer. L'hydrogène a été découvert en 1766 par Henry Cavendish, chimiste et physicien britannique, au cours de ses recherches sur les propriétés des acides. Pratiquement tous les acides réagissaient avec le fer ou le zinc et formaient à cette occasion un gaz qui était beaucoup plus léger que l'air. Ce gaz était cependant déjà connu depuis longtemps, puisque Paracelse était parvenu, au 16ème siècle, à obtenir de l'hydrogène par la même réaction chimique. Mais le gaz obtenu n'avait pas été, à cette époque, reconnu comme une corp chimique à part entière et avait été confondu avec d'autres gaz combustibles.

2.2 Les propriétés de l'hydrogène

L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple. Il est uniquement constitué d'un proton et d'un électron. Il est également l'atome le plus abondant de l'Univers : il y représente 75% de la masse totale de la matière et 90% du nombre d'atomes. Relativement à cette richesse de l'Univers en hydrogène, ce dernier est très rare dans l'atmosphère terrestre. Il n'existe à l'état pur et gazeux que sous forme de dihydrogène H_2 et étant le gaz le plus léger, l'attraction terrestre n'a pas suffi pour le retenir. La source la plus commune d'hydrogène sur Terre est l'eau, mais la plupart des matières organiques, comme celle qui constitue les êtres vivants, le Pétrole et le gaz naturel, sont également des sources d'hydrogène. Ses nombreuses propriétés et son abondance sur Terre font de l'hydrogène un vecteur énergétique important pour l'avenir. C'est en effet une molécule à haut pouvoir énergétique (120 MJ/kg, nettement supérieur à celui du pétrole de 45 MJ/kg), ni polluante, ni toxique, et dont les modes de productions sont variés. Cependant l'hydrogène présente également des inconvénients : il est explosif, particulièrement inflammable dans l'air, et c'est aussi un gaz volumineux et très diffusif, ce qui implique que son stockage sous forme gazeuse est délicat.

2.3 Caractéristiques de l'hydrogène

Les caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène sont reprises dans le Tableau 1 :

Propriété	Valeur numérique
PCI (Pouvoir calorifique inférieur)	10 800 kJ/Nm ³ 119 930 kJ/kg (gaz naturel 50 020 kJ/kg) 3.00 kWh/Nm ³ 33.33 kWh/kg
PCS (Pouvoir calorifique supérieur : inclut l'énergie de la vapeur d'eau)	12 770 kJ/Nm ³ 141 860 kJ/kg 3.55 kWh/Nm ³ 39.41 kWh/kg
Densité gazeuse à 20,3K	1.34 kg/m ³
Densité gazeuse à 273K	0.08988 kg/Nm ³ (gaz naturel 0.6512 kg/Nm ³)
Densité liquide à 20.3K	70.79 kg/m ³
Chaleur spécifique (C _p)	14 266 J/kg K (293K)
Chaleur spécifique (C _v)	10 300 J/kg K
Conductivité thermique du gaz	0.1897 W/(mK)
Chaleur d'évaporation	445.4 kJ/kg
Energie théorique de liquéfaction	14 112 J/g (3.92kWh/kg)
Electronégativité (Pauling)	2.1
Masse atomique	1.0079
Constante du gaz	4 124.5 J/kg K
Température de solidification	14.01K
Température d'ébullition (à 1013 mbar abs.)	20.268K
Température critique	33.30K
Température d'auto inflammation dans l'air	858K (gaz naturel 813K)
Température de flamme dans l'air à 300K	2 318K (gaz naturel 2 148K)
Limites d'inflammabilité dans l'air (vol %)	4-75 (gaz naturel 5.3-15)
Limites de détonation dans l'air (vol %)	13-65 (gaz naturel 6.3-13.5)
Energie minimale d'inflammation (J)	20 (gaz naturel 290)
Energie explosive théorique (kg de TNT/m ³ de gaz)	2.02 (gaz naturel 7.03)
Surpression de détonation (mélange stœchiométrie)	14.7 bar (gaz naturel 16.8 bar)
Coefficient de diffusion dans l'air	0.61 cm ² /s (gaz naturel 0.16)
Vitesse de flamme dans l'air	260 cm/s (7 fois le gaz naturel)
Vitesse de détonation dans l'air	2.0 km/s (gaz naturel 1.8 km/s)
Mélange stœchiométrique dans l'air (vol)	29.53% (gaz naturel 9.48%)

Tableau 10 : Caractéristiques de l'hydrogène

2.4 La chaîne « hydrogène »

La chaîne hydrogène typique comprend la production de l'hydrogène, son stockage et sa distribution puis sa conversion en énergie. L'utilisation de l'hydrogène étant pilotée en partie par des considérations environnementales, il est important que la totalité de cette chaîne soit entièrement propre. Si l'utilisation de l'hydrogène dans les piles à combustible ne produit que de l'eau comme résidu, sa production quant à elle devra être basée sur des énergies renouvelables pour avoir une filière parfaite en termes de développement durable.

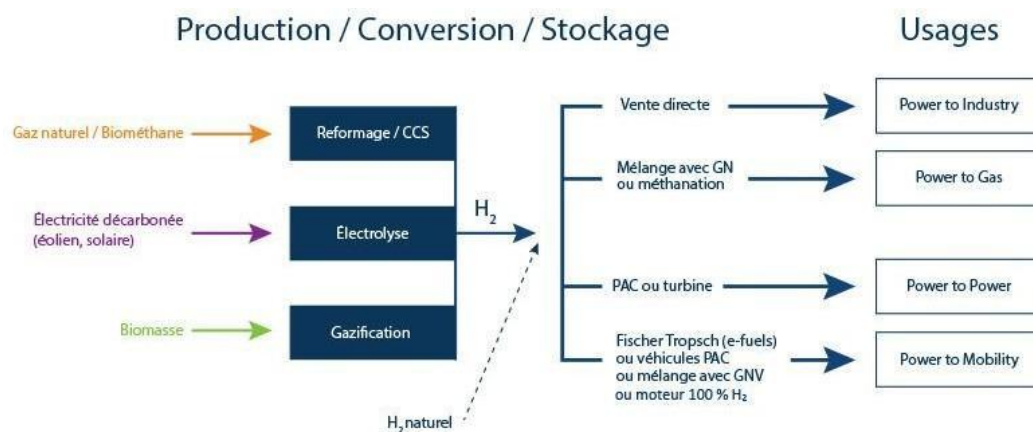


Figure 12 : Stockage, conversion, production d'hydrogène

3 Objectif de la thèse et organisation du mémoire

Si l'hydrogène n'est pas utilisé aujourd'hui en tant qu'énergie, à l'état liquide il sert à fournir la force propulsive des fusées et des navettes, il l'est largement dans l'industrie chimique (synthèse d'ammoniac et de méthanol) et pétrochimique (raffinage du pétrole). Actuellement, deux secteurs sont envisagés pour l'emploi de l'hydrogène comme vecteur d'énergie : les transports et la production d'électricité, alors si la production d'hydrogène nous permet de balayer le marché mondial et de lutter pour l'avancement et la Prospérité de l'économie nationale et de nous placer parmi les pionniers des producteurs d'énergie dans le but de l'utiliser dans plusieurs domaines, alors pourquoi ne pas se risquer à appliquer cette stratégie pour entrer sur la voie du progrès et de la prospérité économiques, scientifiques et technologiques permanent .

Chapitre02

- **Process de
production
d'hydrogène**

1 Présentation lieu de stage de la Raffinerie d'Alger

1.1 Situation géographique de la Raffinerie :

La raffinerie d'Alger se situe à 5 Km au sud d'EL Harrach et à 20 Km à l'Est d'Alger, occupant une superficie de 182 hectares. Cet emplacement a été choisi après une étude du sol et la découverte d'une nappe d'eau nécessaire pour l'alimentation des systèmes de refroidissement.



Figure 13 : Unité de production 500 raffinerie d'Alger beraki.

1.1 Historique de la raffinerie :

La Raffinerie d'Alger fut créée en décembre 1959 suite à la découverte du pétrole au sud algérien en septembre 1959, le chantier fut ouvert en janvier 1960, le démarrage de la raffinerie n'a eu lieu que le 19 janvier 1964 par un groupe de compagnies étrangères. Le coût de construction est estimé à 210 millions dinars dont 170 millions par les installations et 40 millions de frais établis et autres.

Avant 1971, l'alimentation de la raffinerie était par tankers du pétrole de Bejaia au port pétrolier d'Alger, en suite par pipe de 26 pouces, jusqu'au parc de stockage.

Un piquage a eu lieu à Beni Mansour à partir de pipe reliant Hassi-Messaoud - Bejaia, un oléo- duc de 18 pouces d'une longueur de 131 Km jusqu' à la raffinerie avec un débit de 500 m³/h, cette pipe qui a été refait en 20 pouces avec un débit atteignant jusqu'à 800 m³/h. En ce qui concerne le choix de la région algéroise, elle se présente comme un pôle futur de développement industriel. En plus, elle a l'avantage d'être le plus grand centre de consommation avec une part de 40% à 50% de la demande intérieur. Il apparait clairement que la production à partir de la raffinerie d'Alger sera moins coûteuse que celle venant des autres raffineries.

La Raffinerie, sur le plan quantitatif, veut continuer à assurer la couverture des besoins en produits de première nécessité comme l'essence, gasoil, GPL, etc., ainsi que les produits qui servent de base pour l'industrie pétrochimique. Sur le plan qualitatif, un programme est mis en place, qui

consiste en la suppression du plomb des essences avec une réduction actuelle de 0.4 g/l depuis le premier janvier 1999, jusqu'à 0.15 g/l à partir du premier janvier 2002 et la suppression totale du plomb prochainement.



Figure 14 : Unité de production raffinerie d'Alger

1.2 Capacité de production :

Le but primordial de la raffinerie est de continuer à assurer la couverture des besoins en produits de première nécessité, ainsi que les divers produits pour l'industrie pétrolière.

La raffinerie a une gamme variée de produits qui répondent aux normes nationales et internationales qui sont :

- ☐ Butane et propane commerciaux ;
- ☐ Naphta (30% essence SR+70% solvant total) ;
- ☐ Essences normale et super ;
- ☐ Jet (Kérosène) ;
- ☐ Gas-oil ;
- ☐ Fuel lourd.

La capacité de production de la raffinerie d'Alger est de 2 700 000 tonnes/an.

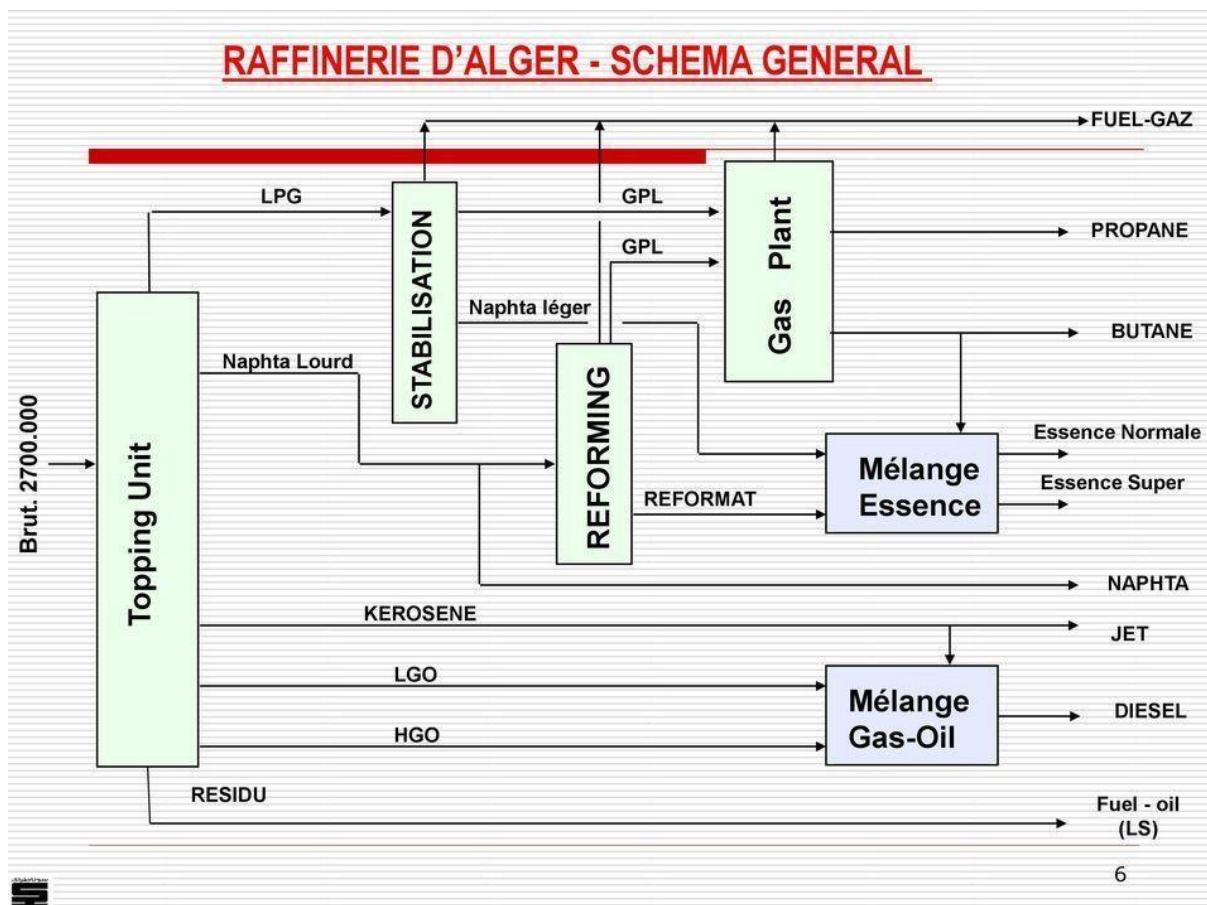


Figure 15 : Schéma synoptique de la raffinerie d'Alger

1.2.1 Description des principales installations :

- ☐ Unité de distillation atmosphérique de 2 700 000 tonnes/an.
- ☐ Une unité de reforming catalytique de 2 500 m³/j dont le rôle est de transformer une coupe pétrolière à bas indice d'octane (mélange de solvant léger et de solvant lourd) provenant de l'unité de distillation en un reformat à haut indice d'octane qui est la base principale pour la fabrication des carburants automobiles (essence normale et essence super).
- ☐ Unité Gas-plant pour la séparation et traitement des GPL.
- ☐ Un parc de stockage pour le pétrole brut et pour les produits finis et semi-finis.
- ☐ Une unité de pomperie pour les expéditions de produits par pipes aux dépôts El-Harrach, Caroubier, du Port pétrolier, de l'Aéroport d'Alger au dépôt Chiffa (Blida).
- ☐ Unité de mélange (Ethylation) pour la fabrication des essences (Normal et Super).
- ☐ D'un port pétrolier équipé de trois postes de chargement et déchargement ainsi qu'une station de déballastage et d'écémage d'hydrocarbures.
- ☐ D'un laboratoire de contrôle de la qualité des produits.
- ☐ Une centrale thermoélectrique constituée d'un groupe turboalternateur qui développe 6MW d'énergie électrique, la centrale a pour but d'assurer les besoins énergétiques de la raffinerie (vapeur, eau, électricité, air).
- ☐ Deux chaudières à vapeur de 47 tonnes/h chacune.

- Deux stations de traitement des eaux.
- D'un poste de commandement d'intervention en 24/24h.
- Plusieurs ateliers de maintenance et de magasins.
- D'une rampe de chargement GPL alimentant les régions du centre du pays.

2 Lieu de stage 02 Centre de Développement des Energies Renouvelables

2.1 Présentation

Le Centre de Développement des Énergies Renouvelables (CDER) est un Centre de Recherche, issu de la restructuration du Haut-Commissariat à la Recherche, créé le 22 mars 1988. C'est un Etablissement Public à caractère Scientifique et Technologique (EPST) chargé d'élaborer.



Figure 16 : Centre de Recherche des Energies Renouvelables bouzareah Alger.

2.2 Historique

Depuis le projet de construction de l'Héliodyne entre 1952 et 1954, une entité située à Bouzaréah sur les hauteurs d'Alger, actuellement le "Centre de Développement des Energies Renouvelables", assure jusqu'à aujourd'hui la continuité des activités scientifiques dans le domaine des Energies Renouvelables.



Figure 17 : laboratoire de la division hydrogène cder

2.3 Missions

Réunir les éléments nécessaires à l'identification des projets de recherche à entreprendre ainsi que les données permettant leur programmation, leur exécution et leur évaluation ; Impulser et favoriser l'assimilation, la maîtrise, le progrès des sciences et techniques ainsi que l'innovation technologique.

2.4 Domaines d'intervention

- Montage de projets pilotes de Recherche et de Développement dans le domaine des Energies Renouvelables
- Certification, normalisation et standardisation des équipements de conversion des Energies Renouvelables
- Etudes de faisabilité en Energies Renouvelables
- Expertises et le consulting en Energies Renouvelables
- Formation spécialisée ou à la carte dans le domaine des Energies Renouvelables

2.5 Recherche

2.5.1 Division Hydrogène Renouvelable

Le potentiel de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique est mondialement reconnu. A cette fin, des projets de R&D et des feuilles de routes pour une transition réussite vers une économie d'hydrogène ont été mis au point. Dans ce contexte Énergétique mondial, le Centre de Développement des Energies Renouvelables a mis en place une division de recherche et développement sur l'hydrogène. Cette division aspire d'être, à long terme, un des instruments à l'échelle nationale de la maîtrise et la promotion de la technologie, de l'économie d'hydrogène.

2.5.1.1 Missions

- La maîtrise, la recherche et le développement des technologies de l'hydrogène en tant vecteur énergétique.
- Le transfert des technologies vers le monde professionnel dans le domaine
- Assurer l'innovation.

2.5.1.2 Objectifs

- Etablir une base de données de l'ensemble des avancées réalisées à l'échelle mondiale dans le domaine.
- Mener des études et des activités de recherche et développement dans le domaine. Ces activités couvrent aussi bien les sciences et les technologies de production et de conversion (électrolyseur, pile à combustible, moteur, etc.) que les diverses applications et les technologies de stockages et de sûreté.
- Mener des actions d'assistance dans le design, l'installation et le fonctionnement de projets de technologies d'hydrogène en tant que vecteur énergétique.
- Mener des actions de dissémination par la diffusion de publications techniques, d'organisation de stages, d'ateliers, de conférences et de services conseil.
- Offrir des services de tests et d'essais pour l'industrie hydrogène vecteur énergétique ;

- Participer aux actions d'élaboration et de mise en œuvre des réglementations, des normes et des systèmes de certification pour les activités hydrogène vecteur énergétique.
- Mener des actions de formation par la recherche par l'offre de sessions de TP dans le domaine et d'encadrement de masters et de doctorants.
- Equipe : Potentiel hydrogène et modélisation.

1. La production d'hydrogène par vaporeformage

1.1 Principe de base

L'objectif de ce procédé est de libérer la quantité maximale d'hydrogène contenue dans l'eau et le combustible. Le reformage à la vapeur consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures en un gaz de synthèse (mélange H₂, CO, CO₂, CH₄ et H₂O) par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur au nickel. Cette transformation a lieu à haute température et à pression modérée.

Le procédé comporte 4 grandes étapes :

- La purification de la charge (principalement sa désulfuration) ;
- L'étape de vaporeformage proprement dite ;
- L'étape de conversion du CO (également appelée réaction de gaz à l'eau) ;
- La purification des gaz produits conduisant à la production d'hydrogène

La charge d'une unité de vaporeformage peut être du gaz naturel, du méthane voire du naphta ou autres hydrocarbures légers dont le point d'ébullition ne dépasse pas 200°C. Le gaz naturel constitue la charge de référence.

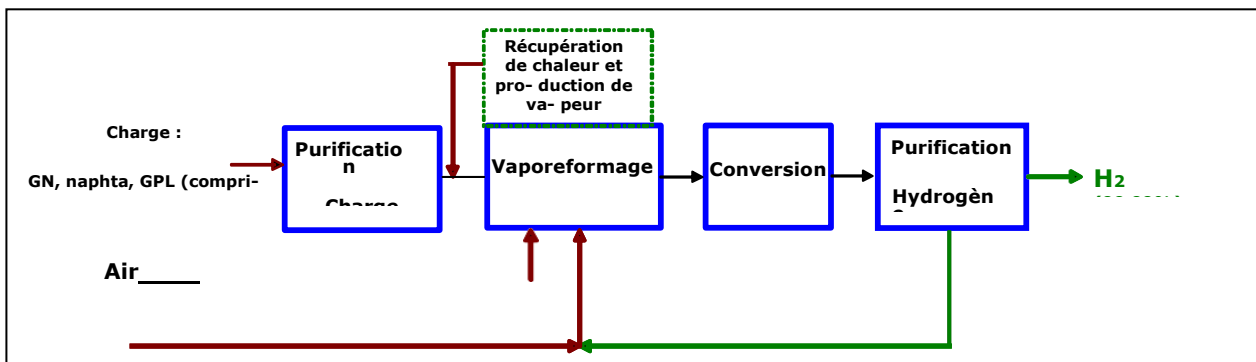
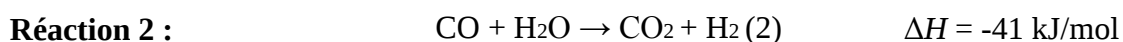
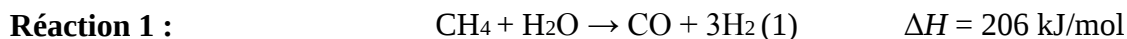


Figure 18 : Schéma d'une installation de production d'hydrogène par vaporeformage

Le gaz naturel contient essentiellement du méthane (CH₄), constitué de quatre atomes d'hydrogène pour un de carbone. Toutefois, il doit généralement être désulfuré avant d'être dirigé vers l'unité de vaporeformage. Les deux principales réactions chimiques à mettre en œuvre sont la production de gaz de synthèse et la conversion du CO :



La réaction 1 est l'étape de vaporeformage. Elle est endothermique et se caractérise par un rapport stœchiométrique H₂/CO de l'ordre de 3. Au niveau du réacteur, les conditions

Opératoires nécessaires à la réaction sont relativement sévères : température de 840 à 950°C et pression

de 20 à 30bar. Ces conditions dépendent principalement du mode de purification finale de l'hydrogène. Les catalyseurs utilisés pour le vaporeformage sont à base de nickel sur un support réfractaire. L'action du nickel peut être renforcée par d'autres éléments (Uranium, Tungstène). Le support est à base d'alumine, d'alumine magnésie, de magnésie ou de ciments réfractaires divers. Le catalyseur peut aussi être imprégné d'un élément alcalin (comme le potassium) afin de minimiser la formation de carbone. Les catalyseurs de reformage sont très sensibles à l'empoisonnement au soufre, au chlore et aux métaux lourds.

Cette première réaction donne donc un gaz riche en CO et en H₂ contenant aussi un peu de CO₂. Le rapport H₂/CO varie de 2,5 à 6 selon la charge à traiter.

Le CO contenu dans ce gaz étant nocif, il doit être éliminé par une seconde réaction qui permet d'encore récupérer de l'hydrogène. Cette *réaction 2* correspond à la conversion du CO en CO₂ (ou *water gas shift*). Elle est légèrement exothermique et plus ou moins complète, selon sa réalisation en 1 ou 2 étapes. Ces étapes sont les réactions de High Température et de Low Température Shift respectivement effectuées vers 400 et 200°C. On obtient alors un gaz avec essentiellement H₂, CO₂ (16 à 20% en volume), H₂O, un peu de CO et du CH₄.

Globalement, le bilan des deux réactions précédentes est endothermique.

Des réactions parasites de décomposition des hydrocarbures peuvent également avoir lieu et aboutissent généralement à la formation de suies. Ces réactions peuvent cependant être contrôlées en ajustant le taux de vapeur injecté dans le réacteur, ce qui permet d'éliminer les suies.

Les deux étapes suivantes consistent à séparer le CO₂ et l'hydrogène puis à éliminer les dernières traces d'impuretés, principalement le méthane et le sous-produit CO₂. Comme précédemment, ces étapes dépendent du mode de purification finale de l'hydrogène.

Deux voies de purification de l'hydrogène sont industriellement possibles : la **méthanisation** et l'adsorption sélective sur tamis moléculaires par **procédé PSA** (pressure swing adsorption, adsorption modulée en pression).

Dans la voie par **méthanisation**, deux étapes distinctes se succèdent : la décarbonatation la méthanisation. La première, qui consiste à éliminer le CO₂ par des procédés aux éthanolamines ou aux carbonates, conduit à un taux résiduel de CO₂ de 0,005 à 0,1 % en volume. Ensuite, la méthanisation du CO et du CO₂ résiduaire se déroule suivant les réactions :

$$\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (4) \quad \Delta H = -206 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \quad (5) \quad \Delta H = -165 \text{ kJ/}$$

Elle assure des teneurs finales inférieures à 0,001 % en volume d'impuretés. Pour cette voie de purification, des conditions opératoires sévères sont nécessaires pour obtenir une pureté de l'hydrogène supérieure à 97% vol. De plus, le rendement de production d'hydrogène est réduit car une partie de l'hydrogène est utilisée pour cette méthanisation.

La voie **PSA** ne comporte pas d'étape de décarbonatation. Autrement dit, cette purification de l'hydrogène par adsorption sélective des impuretés par des tamis moléculaires est effectuée directement sur le gaz de synthèse qui contient 65 à 70 % d'hydrogène, après conversion du CO.

Suivant un principe analogue, le vaporeformage peut convenir à des charges hydrocarbonées plus lourdes sachant qu'alors, le gaz de synthèse obtenu est moins riche en hydrogène et contient plus de CO et de CO₂. Dans le cette voie de purification, il est possible d'obtenir une pureté d'hydrogène de 99,9% vol. quelle que soit la charge. Autrement dit, des conditions opératoires modérées, qui conduisent à une teneur méthane résiduel de 3 à 8%, sont suffisantes.

La voie PSA permet d'obtenir de l'hydrogène plus pur mais en quantité inférieure à la voie par méthanisation.

Les diverses valeurs quantitatives et économiques sont décrites dans le Tableau. Ces données sont des ordres de grandeur et dépendent du schéma considéré.

Tableau 11 : Vaporeformage du gaz naturel en quelques chiffres

Vaporeformage du gaz naturel en quelques chiffres	
Production d'hydrogène d'une unité type	60 000 Nm ³ /h, soit 43 000 t/an
Alimentation	900 GJ/h de gaz naturel désulfuré (1Nm ³ de gaz naturel ≈ 36MJ)
Consommation d'électricité	1 200 kWh en 1 an
Consommation de vapeur	50 tonnes de vapeur/h à 20 à 30 bars
Combustible	110 GJ/h
Catalyseur	66 €/h
Rendement énergétique	65 %
Émission de CO ₂	10 à 11 t par tonne d'hydrogène produite
Rendement de l'unité de purification PSA	85 %
Investissement	47 M€ (augmenté de 5 % pour une charge de GPL et de 7 % pour une charge de naphta)
Coût de fonctionnement	330 €/h
Coût hydrogène	5 à 10 €/GJ + un surcoût de capture de CO ₂ de ~1 à 1,5 €/G

2. La production d'hydrogène par oxydation partielle

2.1 Principe de base

Le procédé d'oxydation partielle consiste à convertir, en présence d'oxygène, des hydrocarbures en hydrogène et en oxydes de carbone. L'oxydation partielle des hydrocarb

Est réalisée à haute température (1200 à 1500°C) et à pression élevée (20 à 90 bars ou plus), en présence d'oxygène en tant qu'oxydant et d'un modérateur de température (la vapeur d'eau). Elle conduit, à l'instar du vaporeformage, à la production de gaz de synthèse. En revanche, la réaction est exothermique et se déroule avec ou sans catalyseur en fonction de la charge et du réacteur utilisé. Les deux technologies majeures au niveau industriel sont les procédés Shell et Texaco. Le procédé comporte les grandes étapes : - Unité de production d'oxygène - Oxydation partielle ; - Conversion du CO ; - Désulfuration après conversion du CO pour le procédé Shell (avant pour le procédé Texaco) ; - Purification des gaz produits conduisant à la production d'hydrogène

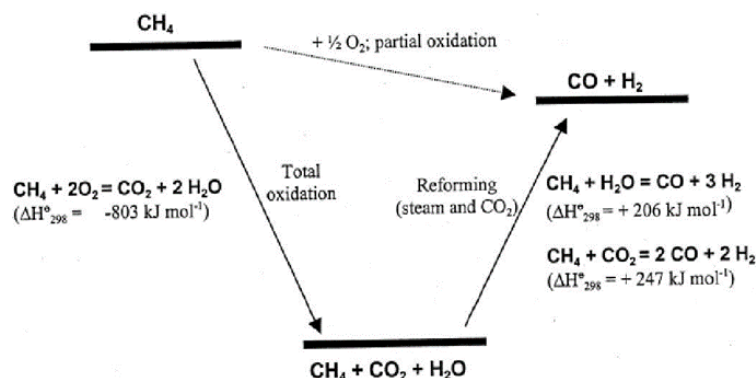


Figure 19 : Schéma de principe de l'oxydation partielle

Selon le procédé Shell L'oxydation partielle peut être effectuée sur des produits plus ou moins lourds allant du Gaz naturel aux résidus lourds, et même au charbon. D'un point de vue économique, le traitement des charges lourdes se justifie quand le surinvestissement consenti est compensé par un coût réduit de la matière première, le coke de pétrole par exemple.

2.2 Oxydation partielle de gaz naturel

La charge est essentiellement composée de méthane. Les deux réactions sont : $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$ (8) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (9) La première réaction (8) exothermique est caractérisée par un rapport H_2/CO de l'ordre de 2. La deuxième réaction (9) est également exothermique et presque complète. Le rendement massique maximal en hydrogène par rapport au méthane est de 37,5 %, donc plus faible que celui obtenu avec le vaporeformage qui atteint 50 %. Les processus de décarbonatation et de purification de l'hydrogène sont identiques à ceux précédemment décrits Les diverses valeurs quantitatives et économiques sont décrites dans le Tableau 3. Ces données sont des ordres de grandeur et dépendent du schéma considéré.

Tableau 12 : Oxydation partielle du gaz naturel en quelques chiffres

Oxydation partielle du gaz naturel en quelques chiffres	
Production d'hydrogène d'une unité type à partir de résidu sous vide et comportant une purification PSA et une unité de fractionnement D'air (F.A.) pour l'alimentation en oxygène :	60 000 Nm ³ /h, soit 43 000 t/an
Alimentation	30 tonnes/h ± 6% selon la nature de la charge ;
Consommation d'électricité	16 000 kWh en 1 an
Consommation de vapeur	25 tonnes de vapeur/h
Combustible	135 GJ/h
Catalyseur	66 €/h

2.3 Gazéification de charbon

La gazéification est en fait une oxydation partielle de composés solides (biomasse, char- bon,

...). Globalement, les principales étapes de gazéification du charbon sont similaires au procédé d'oxydation partielle des résidus de pétrole. La première étape consiste à gazéifier le charbon en présence d'eau et d'oxygène afin de produire un mélange gazeux contenant CO et H₂. La désulfuration du gaz produit peut aussi se faire avant ou après la conversion du CO. La purification de l'hydrogène (méthanation ou PSA) est généralement réalisée avec séparation

Préalable du CO₂. De nombreuses réactions peuvent avoir lieu dans le gazéifieur. Les principales sont données dans le Tableau :

Tableau 13 : Réactions au sein du gazéifieur

Réactions au sein du gazéifieur	
Réactions hétérogènes	Réactions homogènes
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$
$C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$	$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$
$C + CO_2 \rightarrow 2 CO$	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$CO + 3 H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
$C + 2 H_2 \rightarrow CH_4$	

Etant donné les réactions hétérogènes en jeu, un choix judicieux des gazéifieurs est très important pour le bon déroulement du procédé. Les gazéifieurs sont donc des réacteurs solide- gaz dont le choix dépend notamment beaucoup de la qualité du charbon utilisé.

Il existe trois principaux types de gazéifieurs qui varient selon leurs conditions opératoires (température, pression), le mode de contact entre l'oxydant et le charbon, le mode d'introduction des réactifs et le mode d'extraction des cendres :

Le gazéifieur à lit fixe : les gaz circulent à travers un lit fixe de particules de charbon.

La température est de 800-1000°C et la pression de 10 à 100bars.

Le gazéifieur à lit fluidisé : les particules de charbon sont en suspension dans un courant gazeux. La température est de 800-1000°C et la pression de 10 à 25bars.

Le gazéifieur à flux forcé : les particules de charbon et les gaz s'écoulent à co-courant à grande vitesse. La température est de 1500-1900°C et la pression de 25 à 40bars.

Actuellement, les réacteurs à flux forcé sont les plus utilisés.

Le coût de la production d'hydrogène par gazéification est équivalent à celui de l'oxydation partielle des résidus du pétrole mais les émissions de CO₂ sont encore plus élevées et sont de l'ordre de 19 tonnes de CO₂ par tonne d'hydrogène produit.

3. La production par électrolyse de l'eau

3.1 Principe de base

L'électrolyse de l'eau ne représente actuellement que quelques pour-cent de la totalité de l'hydrogène produit. Néanmoins, comme elle est un mode de production a priori propre qui fournit de l'hydrogène de pureté élevée, elle est de ce fait du plus haut intérêt pour des applications telles que les piles à combustible. Actuellement, des électrolyseurs de petite capacité, typiquement de 1 à 100 kW, sont développés, parallèlement à l'électrolyse industrielle à forte puissance (unités pouvant aller jusqu'à plusieurs mégawatts) utilisée en secours d'autres moyens de production d'hydrogène ou encore pour stocker les excédents d'électricité.

L'électrolyse de l'eau est un procédé électrochimique permettant, grâce à de l'énergie électrique, de décomposer de l'eau en hydrogène et oxygène, selon les deux réactions chimiques ayant lieu séparément à l'anode et à la cathode :

- À l'anode : $\text{H}_2\text{O} + \text{électricité} \rightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^-$
- À la cathode : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

La réaction globale d'électrolyse est donc : $\text{H}_2\text{O} + \text{électricité} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ (10)

Les électrodes sont séparées par un électrolyte conducteur d'ions qui permet des transferts ioniques entre les électrodes. Au cours de ce procédé, l'énergie électrique apportée au système est transformée en énergie chimique sous forme d'hydrogène.

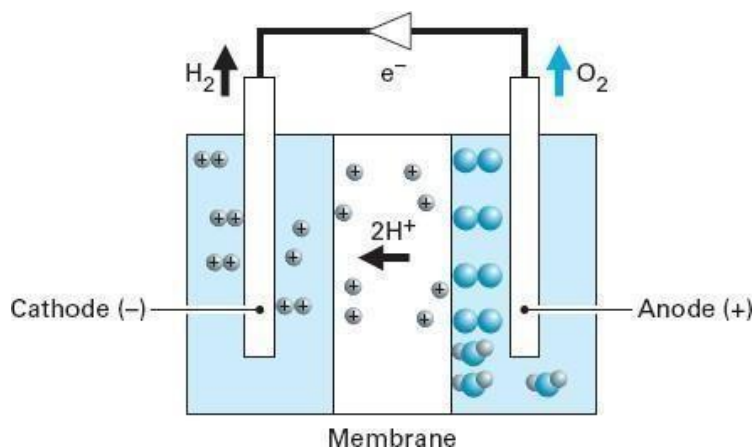


Figure 20 : Cellule d'électrolyse de l'eau

En plus des cellules d'électrolyse, d'autres sous-systèmes peuvent être nécessaires à un système d'électrolyse de l'eau : le système d'alimentation en électricité, le système de refroidissement, le système de récupération des gaz. Un compresseur externe peut être également nécessaire pour livrer l'hydrogène à la pression souhaitée. Une installation d'électrolyse comporte généralement plusieurs électrolyseurs, connectés en série ou en série et parallèle. La configuration série est plus compacte que la configuration parallèle et est plus largement employée. Concernant les électrolyseurs de petite capacité, plusieurs fournisseurs proposent des technologies très diversifiées, notamment en termes de nature de l'électrolyte et de technologie associée. Cela va d'un possible couplage amont avec une alimentation électrique renouvelable

(Photovoltaïque ou éolien), à la fourniture finale directe d'hydrogène sous pression.

Les technologies en concurrence sont de deux natures et portent notamment sur le type de structure (monopolaire ou bipolaire) et sur la nature de l'électrolyte.

Les premiers dispositifs d'électrolyse comportaient des électrodes monopolaires, anodes et cathodes, reliées en parallèle à deux pôles principaux + et -. Les systèmes bipolaires, développés ensuite, utilisent des plaques jouant le rôle d'anode du côté du milieu oxydant et de cathode du côté du milieu réducteur, la conduction s'opère à l'intérieur de l'électrode au travers de son épaisseur, permettant ainsi de diminuer la résistance électrique. Ces assemblages bipolaires offrent l'avantage d'une densité de courant plus élevée et d'une meilleure compacité. Les systèmes industriels reposent en général sur cette technologie bipolaire, alors que certains électrolyseurs de petite capacité proposent encore des structures unipolaires. Dans tous les cas, les recherches sur les matériaux sont fondamentales notamment pour diminuer les surtensions et se rapprocher de la valeur thermodynamique. Les cellules d'électrolyse doivent être étanches, isolées électriquement et résistantes à la corrosion dans des conditions de température et pression parfois élevées.

Il existe trois technologies principales d'électrolyse : la technologie alcaline, la technologie PEM et la technologie à oxyde solide (SOEC). Ces différentes technologies diffèrent par la nature de l'électrolyte utilisé et les températures de fonctionnement et en sont à des degrés de maturité différents

3.2 Electrolyse alcaline

La technologie alcaline est la plus ancienne et la plus largement utilisée industriellement. L'électrolyte est généralement constitué d'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) dont la concentration varie en fonction de la température (typiquement de 25% en masse à 80°C jusqu'à 40% à 160°C). Dans cette gamme de concentrations, la conductivité est optimale et l'acier trempé résiste bien à la corrosion. La potasse est préférée à la soude car, à même température, elle présente une conductivité supérieure et elle permet un meilleur contrôle des impuretés, des chlorures et des sulfates.

Les électrolyseurs alcalins fonctionnent à des températures comprises entre 70 et 100°C et à des pressions comprises entre 1 et 30 bars. Pour des raisons de sécurité, les gaz produits sont séparés par un diaphragme afin d'éviter la recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène. Les modules d'électrolyse alcaline classique de petite capacité (0,5 à 800 Nm³/h d'hydrogène) comprennent généralement une alimentation électrique, une unité de purification de l'eau, les cellules d'électrolyse avec comme électrolyte une solution de potasse, un assemblage d'électrodes mono ou bipolaires, une unité de déshumidification des gaz, une unité de purification de l'hydrogène et enfin un compresseur. L'ensemble est piloté par un système de contrôle. Certains

De ces électrolyseurs fonctionnent directement sous pression, typiquement de 0,3 à 3 MPa.

Le rendement d'un électrolyseur alcalin est relativement faible : la surtension aux électrodes et les pertes ohmiques dans l'électrolyte en sont les principales causes. Réduire la surtension est possible en fonctionnant à une température et/ou une pression plus élevée ou en développant de nouvelles électrodes. Un électrolyseur alcalin fonctionnant à 150°C et 30 bars pourrait atteindre un rendement maximum de 80%. Actuellement, les rendements des électrolyseurs alcalins sont d'environ 65 à 70% (rendement système).

- **Electrolyse PEM**

Les électrolyseurs PEM intègrent une membrane perméable aux protons. Cette membrane est habituellement composée de polymères en acide sulfonique perfluoroalkyle. Les électrodes utilisent des catalyseurs à base de métaux nobles poreux.

La décomposition de l'eau en oxygène, électrons et protons est réalisée à l'anode. Les protons migrent à travers la membrane vers la cathode où ils sont réduits en molécules d'hydrogène, alors que les électrons migrent à travers le circuit externe vers la cathode pour se combiner avec les protons.

Afin de maintenir une bonne conductivité protonique des électrolyseurs PEM, de la vapeur saturée est nécessaire, ce qui limite la température de fonctionnement à 80°C.

Les avantages d'utiliser une membrane polymère comme électrolyte sont :

- Bonne stabilité chimique ;
- Bonne résistance mécanique ;
- Bonne conductivité protonique ;
- Bonne séparation des gaz.
- Compacité
- Simplicité du fonctionnement
- Plus sûre et peu de problèmes de corrosion.

Puisque la conductivité protonique est élevée, ces électrolyseurs peuvent fonctionner à des courants plus élevés que les électrolyseurs alcalins. La perte ohmique à travers l'électrolyte est faible dans la mesure où la membrane utilisée est fine (3 à 30 mm d'épaisseur). Le rendement global de l'électrolyseur est donc plus élevé puisque les pertes sont plus faibles.

Cependant, les coûts de l'électrolyte et des électro catalyseurs à base de métaux nobles sont très élevés (environ 100 €/m² pour la membrane²). Ainsi, les applications commerciales actuelles des électrolyseurs PEM sont très limitées.

Pour baisser le coût de ces électrolyseurs, des travaux de recherche sont menés pour réduire la teneur en métaux précieux des électrodes et pour développer de nouveaux matériaux d'électrolytes (organiques ou non) tels que le polyphosphazène et le polystyrène sulfoné.

4 Décomposition de l'eau par cycle thermochimique

4.1 Principe de base

Pour dissocier de l'eau à basse température, on peut procéder avec des cycles thermochimiques. Un tel cycle est une série de plusieurs réactions chimiques assistées thermiquement sans que les espèces chimiques entrant en jeu dans le cycle n'apparaissent dans le bilan de ces réactions et dont le bilan est équivalent à la réaction de dissociation de l'eau. Les réactifs initiaux autres que l'eau sont reconstitués au cours des réactions et sont alors recyclés. Lorsque ces cycles nécessitent une étape d'électrolyse, ils sont

Qualifiés d'hybrides. Des centaines de cycles proposés et expérimentés, seuls quatre semblent se dégager, sur la base de critères techniques et économiques, pour un développement industriel : le cycle iode-soufre, le cycle hybride soufre (ou cycle Westinghouse), le cycle hybride brome-soufre (développé à Ispra en Italie) et le cycle UT-3 (étudié à l'Université de To-kyo).

La réaction de base produisant de l'hydrogène et de l'oxygène est endothermique ; elle est complétée par une réaction exothermique au cours de laquelle les substances chimiques sont restituées à leur état initial (pression et température) et, de plus, sont produits l'hydrogène et l'oxygène qui ne l'ont pas encore été au cours de la réaction de base.

Les cycles thermochimiques comportent des difficultés techniques :

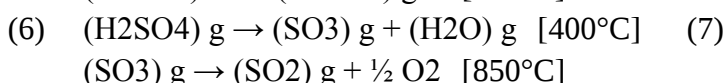
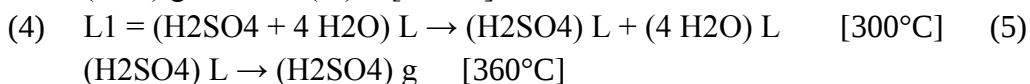
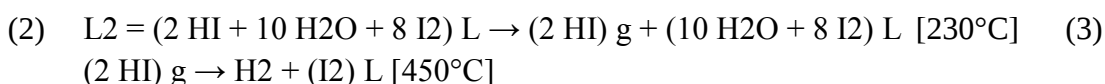
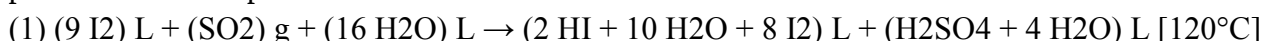
- La nécessité de faire circuler de grandes quantités de matières plus lourdes que l'eau avec en outre des réactions chimiques à pression élevée. Cela conduit à des dispositifs complexes

Pour récupérer une partie de l'énergie mécanique avec en conséquence des investissements importants ;

- La conservation des substances chimiques introduites, ce qui impose un haut degré de pureté et le contrôle précis des processus de séparation des phases et des constituants ;
- Le caractère corrosif des réactifs renforcé par la haute température pose un problème de tenue de matériaux qui peut être compliqué par la présence simultanée de plusieurs de ces substances.

4.2 Détails de la technologie : Cycle thermochimique iode/soufre

Le cycle iode-soufre (cycle I-S) est aujourd'hui considéré comme le cycle thermochimique potentiellement le plus intéressant. Il consiste à enchaîner les réactions suivantes :



La réaction (1), dénommée réaction de Bunsen, est exothermique en phase liquide et produit deux phases acides aqueuses non miscibles : une phase L1 d'acide sulfurique dilué et une phase L2 constituée d'un mélange d'acide iodhydrique, d'iode et d'eau. Dans la réaction (2), HI est séparé par distillation de L2. C'est l'étape la plus critique de l'ensemble du cycle. La réaction (3) consiste en la décomposition de HI et produit de l'hydrogène et de l'iode. Il est envisagé de réaliser les réactions (2) et (3) dans la même colonne de distillation réactive. Les réactions (5) à (7), réalisées en phase gazeuse, produisent H₂O, SO₂ et de l'oxygène. La réaction (7), bien qu'à plus haute température, nécessite un apport de chaleur moindre que la réaction (5).

Le bilan global est donc bien une dissociation de l'eau en hydrogène et oxygène catalysée par l'iode et le soufre. Les réactifs « intermédiaires » SO₂ et I₂ sont régénérés à l'issue du cycle

De réactions complètes. Le cycle I-S peut être représenté schématiquement comme indiqué sur la figure.

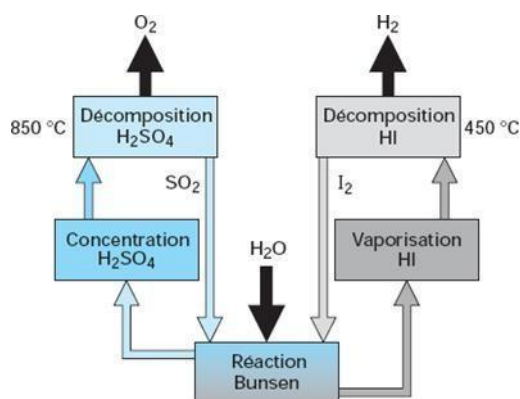


Figure 23 : Représentation schématique du cycle I-S

Une modélisation complexe est nécessaire pour déterminer le rendement du cycle. On définit par convention le rendement du cycle comme étant l'énergie « stockée » par l'hydrogène (inhérente) rapportée à l'énergie fournie par le système nucléaire sous forme calorifique ou électrique (rendement de conversion d'énergie du réacteur nucléaire utilisé $\eta_{el} \approx 0,5$ pour un RTHT1). L'utilisation d'énergie solaire concentrée est également envisagée pour fournir la chaleur à ce type de procédé.

Une estimation réaliste de ce rendement avec les connaissances et les technologies actuelles conduit à 35% environ. Après optimisation du procédé, on compte atteindre des valeurs de rendement supérieures à 50%. Le Japan Atomic Energy research Institute (JAERI) estime que le rendement théorique du cycle I/S serait compris entre 47% et 50% sans cogénération et proche de 60% avec cogénération (production d'électricité) pour un coût de production de l'hydrogène 60% moins élevé que dans le cas de l'électrolyse de l'eau.

Ce procédé peut évidemment être couplé à la filière HTR (cycles hybrides), combinant ainsi les cycles thermochimiques à l'électrolyse haute température et présentant l'intérêt d'éliminer en partie certaines contraintes inhérentes à ces procédés en réduisant le nombre de substances chimiques pour l'une et la tension électrique pour l'autre.

Ce procédé a fait l'objet de nombreuses études d'équipes car il a l'avantage de ne faire intervenir que des liquides et des gaz.

Parmi les verrous technologiques de ce procédé, figurent d'une part la difficulté à séparer avec un bon rendement le HI de l'eau et de l'iode en excès en sortie de la réaction de Bunsen et, d'autre part, la décomposition des acides à haute température. Actuellement, l'échangeur SO₃/hélium est le plus gros poste d'investissement du procédé dans les évaluations économiques en cours. Une petite boucle de laboratoire a fonctionné au Japon pendant 48h, en produisant 45L d'hydrogène. Une seconde de 50L/h de capacité est en cours de tests. Ce procédé fait actuellement l'objet d'études poussées dans ce pays. Des accords de collaboration ont été signés entre le CEA et le DOE dans le cadre du programme GEN IV, pour évaluer de façon détaillée les potentialités de ce cycle. Par ailleurs, le programme européen Hythec, qui vient de démarrer, permettra d'étudier quelques points particuliers comme la distillation par membrane, les équilibres liquide/vapeur des mélanges H₂O – HI – I₂ et la décomposition de l'acide sulfurique.

Utilisant des lits fluidisés, au sein desquels les systèmes sont naturellement agités. Des études sont également en cours sur la possibilité de simplifier le cycle en concevant des réacteurs capables de

mener deux réactions jumelles en régénérant des réactifs. De nombreuses études sont en cours pour essayer de lever les verrous technologiques de ce cycle et pour rendre cette production continue.

5. Photo-électrolyse de l'eau

5.1 Principe de base

La photo électrolyse de l'eau est la dissociation par le courant électrique produit par l'éclairement d'un photocatalyser à semi-conducteur. Des cellules photoélectrochimiques (PEC) (électrodes photo actives) immergées dans un électrolyte aqueux ou dans l'eau et illuminées par la lumière solaire peuvent décomposer l'eau en hydrogène et en oxygène. Sous leur forme la plus simple, elles peuvent être décrites comme des dispositifs photovoltaïques/électro-lytiques intégrés ou monolithiques. Une large variété de processus PEC et de photocatalyse susceptibles de dissocier l'eau sont étudiés de par le monde. Des études ont été menées en particulier par l'International Energy Agency.

Bien qu'intrinsèquement simples, les aspects scientifiques et de développement des matériaux de cellules PEC pour la production d'hydrogène en sont encore au stade préliminaire de la recherche fondamentale.

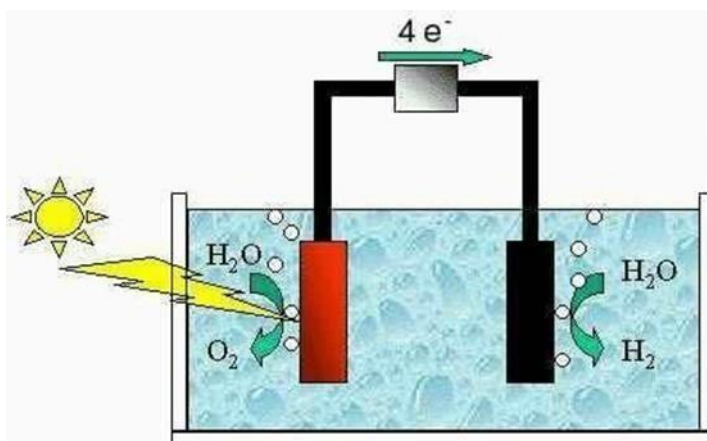


Figure 24 : Schéma de principe de la décomposition photochimique de l'eau

4.3 Détails de la technologie

Quatre étapes principales sont mises en jeu dans le processus photoélectrochimique de la dissociation de l'eau. La première étape consiste en la génération d'une charge électronique à la surface de la photoanode soumise au rayonnement solaire, produisant des paires d'électron – trou. La deuxième est l'oxydation de l'eau à la photoanode par les trous produisant des molécules d'oxygène (O₂). La troisième étape est celle du transport des ions hydrogène (H⁺) et des électrons de la photoanode à la cathode, respectivement via l'électrolyte et la connexion électrique (la cathode pouvant être une photocathode induite par la lumière). Enfin, la réduction des H⁺ à la cathode forme des molécules d'hydrogène (H₂) à l'aide des électrons.

Deux critères sont essentiels pour le choix des matériaux semi-conducteurs des cellules PEC : l'existence d'une bande interdite "parfaite" (large gap) et la possibilité d'éviter la recombinaison des porteurs de charge. L'énergie minimale théorique du photon devant être absorbé par une photoanode

"parfaite" est de 1,23 électronvolt. C'est la force électromotrice minimale théorique nécessaire aux cellules PEC pour dissocier la molécule d'eau.

Trois concepts de système peuvent être envisagés pour dissocier l'eau : les systèmes à photo électrode simple, à double photo électrode et les systèmes hybrides photo électrode/photo- voltaïque.

Du point de vue des matériaux, des semi-conducteurs à large gap (comme TiO_2 et AsGa) fournissent la tension suffisante pour assurer la décomposition de l'eau mais ils n'absorbent qu'une partie du spectre lumineux et le rendement de conversion reste faible. Une amélioration est possible par modification de la structure du semi-conducteur ou par couplage avec des structures photosensibles comme des films colorants qui absorbent une partie plus large du spectre lumineux. Le semi-conducteur est protégé de la corrosion aqueuse par un film protecteur.

Le dioxyde de titane (TiO_2) est le matériau de photo électrode le plus largement étudié et a été testé avec succès dans des cellules PEC par Honda et Fujishima dès le début des années 1970. Toutefois, le champ d'investigation s'est élargi à l'utilisation d'autres matériaux semi- conducteurs, plus particulièrement le trioxyde de tungstène (WO_3).

La photo tension des cellules PEC qui s'applique à chacun de ces matériaux de photoanode étant inférieure à 1,23eV, une tension de polarisation est nécessaire pour dissocier l'eau.

L'Université des Sciences de Tokyo a fait part, début janvier 2007, des progrès dans cette technologie à partir d'un photo-catalyseur réalisé à partir d'un sulfure mixte $\text{Ag} - \text{Cu} - \text{In}$ avec du Ru en surface. Ce photo-catalyseur capte toute la lumière visible dans la gamme 400 – 800 nm. De l'hydrogène est formé avec un débit de 3,1 l/h.m².

Des prototypes à multi jonctions ont permis des rendements de l'ordre de 12 à 14%1 mais avec des instabilités. En revanche, des rendements stables de 10% devraient pouvoir être atteints. Un système, étudié en Suisse et dit dual-bed, comporte des zones de production d'hydrogène et d'oxygène séparées, afin de permettre une meilleure optimisation des deux réactions. Ce système comprenant une photoanode en couche mince de WO_3 polycristallin et une cellule solaire cathode en TiO_2 avec un colorant DSC a atteint, en 1999, un rendement global de 5%. Des travaux de développement en cours sur ce système sont axés sur la recherche de nouveaux matériaux d'électrodes, comme l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et AgCl pour l'anode, ou encore sur le développement de pigments organiques.

À noter qu'une voie parallèle est aussi développée par le National Renewable Energy Laboratory (NREL), elle consiste en un système intégré comprenant une cellule photovoltaïque et un électrolyseur. Deux types de cellules (AsGa/GaInP_2 et a-Si) ont été couplés à une cellule d'électrolyse alcaline avec des électrodes en platine pur pouvant donner un rendement global respectivement de 16% et de 7,8%. Un autre dispositif réalisé par le Research Institute of Innovative Technology for the Earth, à Kizucho au Japon, est un photocatalyseur constitué d'une couche de 2 μm de silicium semi-conducteur couplé à des oxydes de Co , Mo , Fe , Ni et autres substances non précisées. Le rendement global annoncé est de 3%.

Pour les membres de l'IAE, un rendement global de 10% pour un système PEC est un objectif réaliste.

6 Production par transformation thermochimique de la biomasse

6.1 Principe de base

La biomasse est constituée de tous les végétaux qui se développent à la surface de la Terre.

Elle est obtenue par photosynthèse de CO₂ et H₂O et elle capte l'énergie solaire pour produire un ensemble de molécules, cellulose, lignocellulose et lignine, de composition équivalente à C₆H₉O₄.

Il est ensuite possible de restituer cette énergie stockée sous forme de combustible ou de carburant par des transformations plus ou moins efficaces sur les plans énergétiques et économiques. Quatre voies principales sont envisageables : la combustion, la méthanisation, la fermentation alcoolique et la transformation thermochimique. Les trois premières voies sont hors sujet de ce travail et présentent divers avantages et inconvénients. Seule la transformation thermochimique sera exposée ici.

Cette voie convient particulièrement à la valorisation des produits lignocellulosiques comme le bois ou la paille. Cette filière, qui conduit à la gazéification des substances organiques, comporte une succession d'opérations nécessitant simultanément le transfert de grandes quantités de chaleur et le contrôle de la proportion et du temps de contact des réactifs en présence.

6.2 Détails de la technologie

Après l'opération de séchage de la biomasse (opération très endothermique), la thermolyse consiste en la dégradation thermochimique des produits en l'absence d'oxygène. Vers 500 à 600°C, seuls 30% de leur masse d'origine demeure sous forme solide et représente le charbon de bois, essentiellement constitué de carbone alors que le reste de leur masse est devenu gazeux. Ce premier traitement est suivi d'une gazéification à la vapeur d'eau ou à l'air vers 900°C à 1000°C.

L'oxygène réalise une oxydation plus ou moins complète du carbone en produisant du gaz de synthèse CO + H₂ et CO₂ dont on peut tirer des carburants liquides (méthanol ou -bures), ou gazeux (CH₄ ou H₂). L'oxygène pur étant cher, l'utilisation d'air, à ce stade est peu coûteuse mais introduit dans le produit de l'azote indésirable (formation d'oxyde d'azote NO_x).

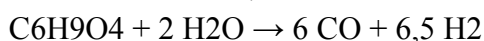
En utilisant la vapeur d'eau en tant que réactif, une quantité supplémentaire d'hydrogène est récupérée néanmoins un moyen de chauffage annexe doit être employé. L'obtention d'un gaz de bonne qualité et non corrosif est essentiel pour ces applications (notamment la pile à combustible) et nécessite l'élimination des acides et des goudrons à forte masse moléculaire.

Un étage supplémentaire de rectification et craquage, vers 1200 à 1300°C (ou catalyse vers 800 à 900°C) peut donc s'avérer nécessaire pour éliminer les dernières traces d'impuretés. L'utilisation d'un étage supérieur à haute température permet d'éviter la

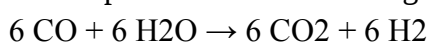
Fusion des cendres et de résidus (mâchefer) constatée vers 900 et 1000°C et aussi de réaliser simultanément le reformage du méthane résiduel en CO et H₂.

Enfin, il est ensuite possible de raffiner et purifier le gaz de synthèse pour en extraire l'hydrogène qui servira de carburant notamment pour les piles à combustibles

Globalement, l'ensemble des réactions peut se traduire par :



Dans le cas où on veut privilégier la production d'hydrogène, un supplément d'hydrogène est obtenu par la réaction dite de "gas shift" :



Sur les 12,5 molécules d'hydrogène finalement obtenues, 4,5 seulement proviennent de la biomasse et 8 sont apportées par l'eau utilisée comme réactif. On peut considérer que les 6 molécules de gaz carbonique (CO₂) ainsi libérées ne contribuent pas à alimenter l'effet de serre car ce sont les mêmes molécules que la photosynthèse a captées dans l'atmosphère, pour la croissance de la plante, et qui sont recyclées. Une condition toutefois est que la quantité de biomasse utilisée

pendant la période de temps prise en compte, par exemple une année, soit inférieure, ou au plus égale, à la quantité produite sur la zone considérée.

Les réactions thermochimiques sont globalement endothermiques et nécessitent une énergie qui peut être produite par oxydation ou combustion partielle d'une partie de la ressource (transformation autothermique) ou en utilisant l'appoint d'une source extérieure (transformation allothermique).

Lorsque la matière première ou le procédé fait intervenir un produit fossile (gaz naturel ou charbon), la production d'hydrogène, si elle dépense relativement peu d'énergie, s'accompagne d'une émission de gaz à effet de serre (CO₂) que l'on peut cependant envisager de capter et séquestrer, au prix d'une dépense énergétique supplémentaire qui pourrait permettre, notamment pour les pays en développement (Chine, Inde) d'utiliser leurs ressources fossiles sans atteinte à l'environnement (surcoût de 30 à 50%). Pour le cas de la dissociation électrique ou thermique de la molécule d'eau, il n'y a pas de rejet de CO₂ mais la dépense énergétique et son influence sur le coût sont quatre fois plus importantes et extrêmement pénalisantes pour les filières concernées.

L'hydrogène peut donc être produit à partir de la biomasse dans de bonnes conditions et avec un apport d'énergie réduit grâce à la présence de carbone et a priori sans effet néfaste sur l'environnement.

La gazéification de la biomasse semble être la seule voie capable de concurrencer le vapo reformage du gaz naturel auquel il serait logique d'appliquer, en outre, une pénalité supplémentaire correspondant soit à l'émission de CO₂ (écotaxe), soit au coût de son captage et stockage.

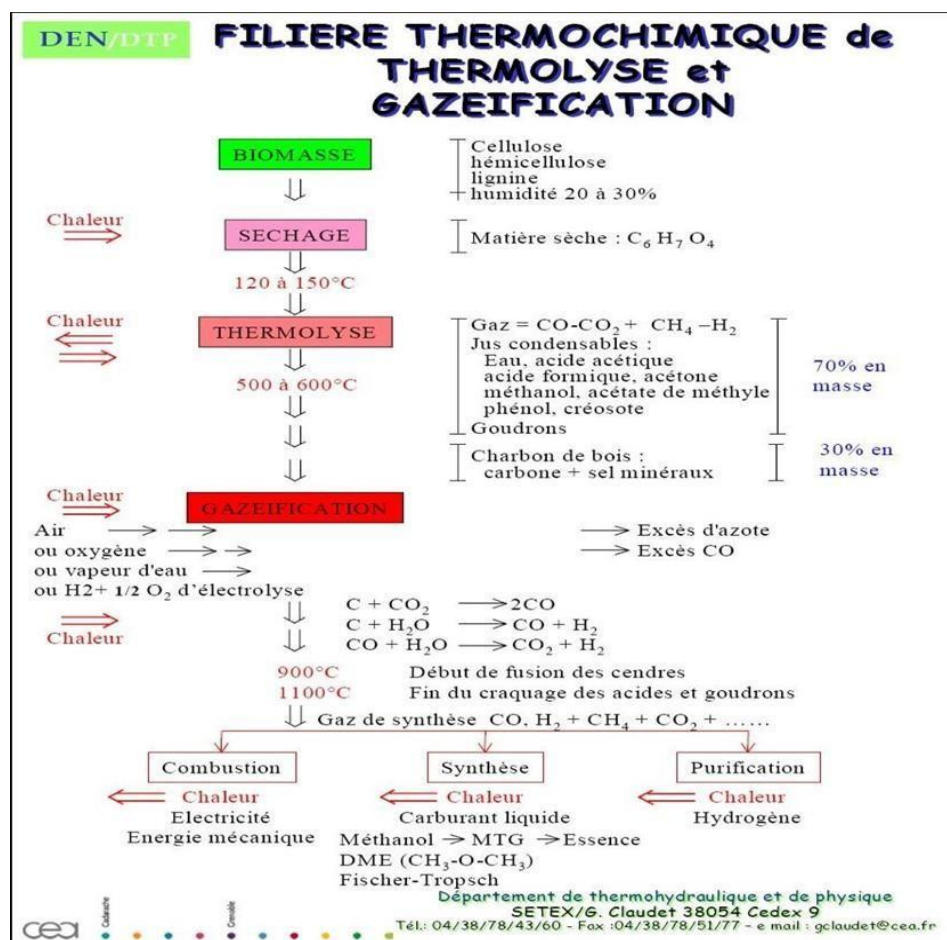


Figure 25 : Schéma de la transformation thermochimique de la biomasse

6.2.1.1 Bio production d'hydrogène par des micro-organismes photosynthétiques

6.3 Principe de base

Les organismes photosynthétiques, comme certaines algues vertes unicellulaires ou cyanobactéries, possèdent l'avantage de produire de l'hydrogène à partir de l'énergie solaire en utilisant l'eau comme donneur d'électrons et de protons sans le dégagement parallèle de gaz à effet de serre (CO₂) inhérent aux autres organismes hétérotrophes. Dans ce cas, un procédé totalement propre basé sur la photosynthèse peut être envisagé, avec comme source d'énergie les deux plus importantes ressources de notre planète, l'eau et le soleil.

Cette photo production d'hydrogène en est encore au stade de l'expérimentation en laboratoire. Le problème majeur à résoudre, lié à la nature transitoire du phénomène en conditions naturelles, est l'arrêt rapide du processus de dégagement de l'hydrogène. Cela est dû au fait que l'hydrogénase l'enzyme responsable de la production d'hydrogène, est inhibée car fortement sensible à l'oxygène qui se dégage en parallèle par photosynthèse lors de la bio photolyse de l'eau. Les deux processus doivent donc être séparés. Des solutions techniques basées sur la flexibilité métabolique des algues devraient permettre de s'affranchir de ces limitations du processus.

Certaines bactéries photosynthétiques qui produisent de l'hydrogène utilisent bien des sources d'électrons autres que l'eau, mais ces sources, plus facilement oxydables que l'eau, conduisent à un rendement plus faible pour la génération d'hydrogène. Certaines algues et certaines cyanobactéries mettent en œuvre à la fois l'oxydation de l'eau et la production d'hydrogène, mais ces deux processus se produisent dans deux compartiments cellulaires différents ou à des Moments différents du cycle vital. L'algue verte *Chlamydomonas Reinhardt* a été retenue comme espèce d'étude car elle possède une hydrogénase à fer à forte activité couplée à la chaîne photosynthétique. Lorsqu'elle est placée à la lumière, une algue verte de ce type croît par photosynthèse normale mais par une modification de son milieu de culture, on peut faire décroître sa capacité d'oxyder l'eau jusqu'à un point où sa production d'oxygène est égale à sa production par respiration. Pour arrêter cette production parallèle d'oxygène à laquelle l'hydrogénase est très sensible, il est possible de tirer parti de la flexibilité métabolique de l'algue en alternant des phases aérobies de constitution de biomasse (hydrates de carbone) et des phases anaérobies de production d'hydrogène. Dans ces conditions anaérobies, une culture de cette algue consomme donc tout l'oxygène du milieu et met ensuite en route la synthèse de son enzyme de production d'hydrogène. Au cours de cette dernière, le pouvoir réducteur issu de la dégradation des réserves carbonées (hydrates de carbone) permet la bio production d'hydrogène. L'enzyme utilise les électrons fortement réducteurs fournis par l'appareil photosynthétique pour fixer des protons et produire de l'hydrogène. La formation parallèle d'oxygène est empêchée par l'utilisation de « Dérivateurs métaboliques » (carence minérale en soufre), les cellules consomment alors, par respiration, plus d'oxygène qu'elles n'en produisent et les conditions d'anaérobies sont maintenues.

En alternant des phases de croissance "oxygéniques" et "hydrogéniques", de l'hydrogène peut réellement être produit à partir d'eau et de lumière. Ce système, fonctionnel mais complexe à mettre en œuvre, Inspire deux directions de recherche : le travail sur des cultures de micro-organismes et le

travail sur des systèmes artificiels inspirés du processus biologique.

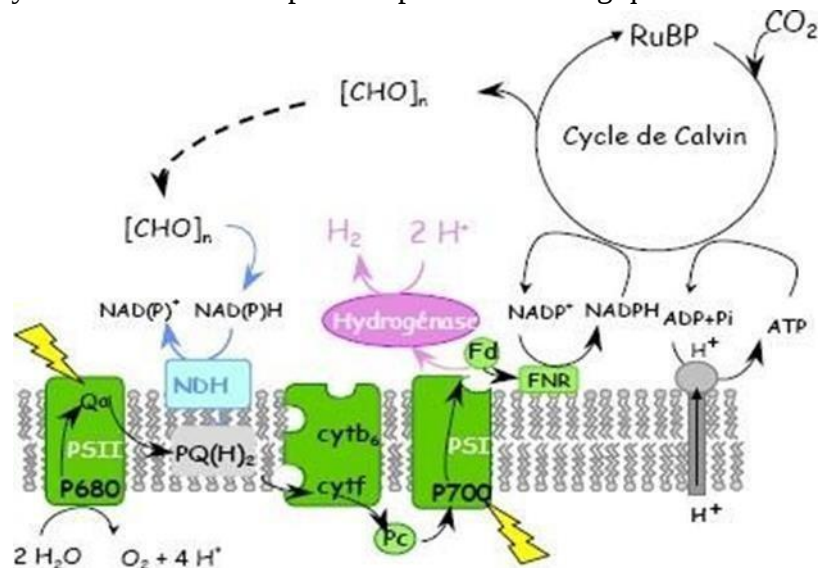


Figure 26 : Bio-production d'hydrogène

7 Conclusion de la production d'hydrogène

L'un des objectifs de ce travail est d'évaluer l'impact environnemental et la faisabilité économique de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur alternatif d'énergie. Dans cette optique de développement durable et en tenant compte de ce qui a été exposé précédemment, ce paragraphe va évaluer et comparer les différents modes de production de l'hydrogène afin d'essayer de déterminer quel serait le mode de production le plus viable économiquement et environnementalement.

Pour une utilisation importante de l'hydrogène, il est nécessaire de le produire en grande quantité ce qui sera donc un critère essentiel dans le choix d'une technologie de production

Chapitre

03 Utilisations de l'hydrogène

Introduction

L'utilisation de l'hydrogène représente un enjeu important pour la mise en place d'une politique de développement durable. En effet, la combustion d'hydrogène dans un moteur, ou son utilisation dans une pile à combustible ne libère pas localement de CO₂ et donc l'impact environnemental est a priori nul.

Ces diverses technologies permettant d'utiliser l'hydrogène comme vecteur d'énergie sont exposées dans les paragraphes suivants.

1 Moteurs thermiques à hydrogène

1.1 Principe de base

Les moteurs thermiques, dits à combustion interne ou « à explosion », fonctionnent à partir de la combustion d'essences de pétrole légères, d'alcools, de gazole ou encore de gaz de houille, de gaz naturel voire de distillats de pétrole plus ou moins lourds ou issus de fermentations de matières organiques. Sans beaucoup de modifications, tous ces moteurs à base d'une combustion peuvent fonctionner à l'hydrogène pour produire de l'énergie mécanique en ne rejetant que de la vapeur d'eau et quelques traces d'oxydes d'azote. La capacité des moteurs à combustion interne à hydrogène à fonctionner avec très peu d'émissions polluantes résulte de deux caractéristiques :

- En principe, les oxydes d'azotes (NO_x) sont les seules émissions indésirables produites par ce moteur ; elles proviennent de l'oxydation de l'azote atmosphérique de l'air lors de la combustion ;
- La faible limite d'inflammabilité de l'hydrogène permet une combustion stable, même en conditions diluées.

Les moteurs thermiques les plus nombreux sont de type alternatif à pistons : ils fonctionnent suivant le cycle d'Otto – Beau de Rochas à allumage commandé ou suivant le cycle Diesel. Les turbines à vapeur sont réservées aux très grandes puissances tandis que les turbines à gaz, peu nombreuses dans l'absolu, occupent une position totalement dominante dans l'aéronautique. Du seul point de vue de la thermodynamique tous ces moteurs peuvent être convertis à l'hydrogène y compris ceux fonctionnant suivant le cycle Diesel. Néanmoins, les énergies d'inflammation faibles des mélanges hydrogène-air entraînent des événements de combustion imprévus, notamment des retours de flamme vers le collecteur d'admissions et des températures de combustion élevées pour les mélanges proches de la stœchiométrie conduisent à la formation de NO_x. Ces deux effets, en pratique, limitent la densité de puissance des moteurs à combustion interne à hydrogène.

1.1.1 Automobile et transport routier

Certains constructeurs étudient ou développent, voire commercialisent, des versions spéciales de leurs modèles équipés de moteurs thermiques convertis à l'hydrogène. Pour éviter les inconvénients que pourraient présenter à la fois la relativement faible autonomie des réservoirs d'hydrogène et la très faible implantation des stations-service à hydrogène, les constructeurs ont conçu des véhicules bio-carburants fonctionnant à l'essence et à l'hydrogène : BMW avec son modèle haut de gamme 745 H et Mazda avec la voiture RX-8, équipée d'un moteur thermique rotatif. Dans le même esprit un ensemble de prototypes de camionnettes de démonstration bio-carburant hydrogène-essence a été réalisé au Canada à l'initiative du Saskatchewan Research

Council. Ces véhicules sont réalisés à partir de structures (châssis et carrosserie) General Motors et Chevrolet avec l'idée de développer à un coût moindre l'alternative hydrogène

Pour les transports de proximité les plus courants. D'autres conceptions de véhicules qui peuvent être envisagées pour les moteurs thermiques à hydrogène sont les voitures hybrides actuellement commercialisées : la Prius de Toyota et l'Insight de Honda. Ces automobiles disposent d'un moteur thermique conventionnel, à essence ou gazole, associé à un moteur électrique alimenté par une batterie que recharge le moteur thermique. Ce moteur électrique soit fonctionné seul sans aucun rejet ni aucun bruit (situation particulièrement intéressante en ville) soit, si nécessaire, apporté un supplément de puissance au moteur thermique. Ainsi, la voiture hybride à moteur thermique à hydrogène serait, elle, une voiture propre dans ces deux modes de fonctionnement ! C'est ce modèle de véhicule « idéal » qui est actuellement développé par la firme américaine Quantum : une trentaine circulent aux USA et d'autres sont prévus en Norvège dans le cadre du plan HyNor.

Et même à l'avenir, pourquoi ne pas imaginer un véhicule hybride tout hydrogène en adjoignant au moteur thermique une pile à combustible qui alimenterait le moteur électrique pour les petits déplacements urbains ?

Des prototypes existent : autobus MAN à l'aéroport de Munich et dans la ville de Berlin (phase II du programme Hyfleet-CUTE) ainsi que des minibus Ford aux USA.

1.1.2 Transport ferroviaire

Les turbines à gaz ont suscité un certain engouement dans le passé mais peu de motrices en ont été équipées, le bruit émis n'étant pas le moindre de leurs inconvénients. Les lignes électrifiées sont peu fréquentes hors des pays européens et c'est le diesel qui équipe la grande majorité des motrices. Là où la traction électrique n'est guère envisageable, il n'y a pas de raison de penser que le train, économe en énergie, disparaîtra en même temps que le pétrole. La locomotive à moteur thermique à hydrogène serait un recours très valable et ce, d'autant qu'il est relativement simple d'ajouter un wagon citerne d'hydrogène liquide derrière la motrice, à l'image de ce qu'était autrefois le tender contenant le charbon et l'eau des machines à vapeur.

1.1.3 Transport maritime

Si utiliser de l'hydrogène énergie dans les transports présente la difficulté du stockage de l'hydrogène à bord du véhicule, cette contrainte n'en est plus vraiment une dans le cas d'un bateau. En effet que ce soit à bord de navires et même de péniches, disposer de volumes et de charges supplémentaires n'est pas trop problématique.

Il est pour cela imaginable que ces bateaux soient équipés de réservoirs à hydrogène liquide, le seul adapté à des stockages de grandes quantités. Cet hydrogène ferait alors fonctionner de puissants moteurs thermiques assurant la propulsion et il pourrait même alimenter des piles à combustible qui fourniraient l'électricité nécessaire au bâtiment. L'intérêt

Evidant tel que navires serait d'éviter la pollution par les fuels lourds. Ce remplacement des hydrocarbures par l'hydrogène dans les moteurs marins qu'ils soient diesels, à turbines à gaz ou à chaudières et turbines à vapeur conduirait certes à prévoir une hausse sur les coûts d'exploitation. Si les turbines à gaz et les diesels rapides utilisent des fuels légers plus coûteux, ce sont des fuels lourds très bon marché qui sont brûlés dans les diesels lents et les chaudières. Le prix de l'utilisation de l'hydrogène serait d'autant plus élevé que son stockage à bord entraînerait aussi des investissements coûteux à la fois par les nécessaires modifications sur l'architecture des navires et les mesures de

sécurité. Le problème est connu avec les méthaniers mais dans le cas de l'hydrogène liquide la température de stockage est encore plus basse (20 K contre 110 K !)

1.1.1 Applications aéronautiques et spatiales

Un cas particulier de moteur thermique adapté à l'hydrogène est la turbine à gaz utilisée en aéronautique : le turboréacteur. Au niveau de la chambre de combustion, il est nécessaire de prendre en compte les spécificités particulières de l'hydrogène (faible densité avec ses conséquences sur le débit volumique et la perte de charge, faible viscosité, fort coefficient de diffusion, explosivité importante, etc.). L'hydrogène injecté doit être gazeux à une température supérieure à 150K et à une pression de 3MPa (condition indispensable pour qu'il soit en quantité suffisante), en tenant compte que cet hydrogène provient d'un réservoir où il est en phase liquide à 20K et 0,1MPa. La technologie est pour cela délicate au niveau pompe-échangeur de chaleur. Quant à l'architecture de l'avion, elle doit inclure le volume et les contraintes d'isolation qu'impose le réservoir d'hydrogène liquide. En raison du meilleur pouvoir combustible de l'hydrogène, la quantité nécessaire pour un même vol est seulement 30 à 35% de celle de kérosène, mais la différence de densité des deux liquides (rapport 11,4) impose que le réservoir d'hydrogène ait un volume environ quatre fois plus grand. La solution adoptée est d'adjoindre au fuselage un réservoir cylindrique le plus long possible pour ne pas trop augmenter la traînée aérodynamique. Les premiers essais d'avions à hydrogène ont été entrepris aux Etats-Unis dans les années 1950 et y sont toujours poursuivis avec l'idée d'application à des appareils de transport de fortes capacités. Plus tardifs (1980), les travaux européens dans ce domaine sont actuellement essentiellement concentrés sur le projet Cryoplane qui étudie l'adaptation à l'hydrogène d'un dérivé de « l'Airbus 300 ».

L'utilisation de l'hydrogène dans le domaine spatial est probablement l'application la plus connue en particulier par les moteurs de la fusée Ariane. Dans un tel moteur-fusée, la poussée est produite par l'éjection d'un flux de gaz animé d'une très grande vitesse.

2 Piles à combustible

2.1 Fonctionnement d'une pile à combustible : principes de base

Après que Henry Cavendish ait identifié vers 1760 les principales caractéristiques de l'hydrogène, en l'espace de trente ans à partir de 1839, l'anglais William Grove découvre la pile à combustible, le français Gaston Planté découvre l'accumulateur au plomb (1859) et le belge Théophile Gramme découvre le moteur électrique (1869) : ainsi, dès le milieu du XIXème siècle, l'Europe créait les premiers éléments d'une chaîne complète de traction électrique « propre ». La pile à combustible fut pratiquement oubliée jusqu'aux années 1960 quand General Electric et la NASA l'a reprise pour la développer et en installer deux modules de 1 kW dans les premières capsules spatiales Gemini : c'est le véritable point de départ de l'aventure industrielle de cette technologie. Mais c'est surtout depuis le premier choc pétrolier qu'elle est prise en considération à travers des nombreuses recherches de développement sur l'automobile électrique et des unités de production électrique stationnaires.

Comme pour les piles classiques, les piles à combustible produisent de l'électricité sous forme de courant continu par un processus électrochimique. Le principe de fonctionnement est tout à fait similaire à celui d'une pile conventionnelle, à savoir un oxydant et un réducteur séparé par un électrolyte.

Toutefois, alors que dans une pile conventionnelle, l'oxydant et le réducteur sont progressivement consommés, une pile à combustible est alimentée de manière continue en ces deux composés, qui sont généralement introduits sous forme gazeuse (parfois liquide). Tant que cette alimentation est maintenue, la pile fonctionnera de manière stable.

L'un des intérêts de la pile à combustible est que les températures sont d'un plus faible niveau que dans les turbines ou les moteurs à combustion. Ceci permet entre autres d'éviter la formation de NOx. Cependant à ce niveau de température, la plupart des carburants carbonés traditionnels sont trop peu réactifs et seul l'hydrogène convient. Le méthanol peut aussi être utilisé dans les piles directes à méthanol, mais leurs performances restent pour le moment inférieures à celles des piles à hydrogène. Pour utiliser des combustibles type méthane ou autres alcools, il faut des températures de fonctionnement bien plus élevées : 800 à 1000°C. La réalisation de piles fonctionnant à de telles températures est problématique, l'utilisation de l'hydrogène est donc préférée.

La réaction de combustion électrochimique contrôlée dans les piles à combustibles conventionnelles est la suivante :



C'est une combinaison de l'hydrogène à l'oxygène produisant de l'eau, de la chaleur et, ce qui est le plus intéressant, de l'électricité correspondant aux électrons libérés par la formation des ions hydrogène (H^+) et hydroxyle (OH^-) dont l'eau est constituée. Le dispositif, qui permet cette réaction, est la pile à combustible comportant essentiellement un électrolyte, milieu conducteur ionique acide ou basique, séparant une anode alimentée en hydrogène et une cathode alimentée en oxygène. Le principe de la pile à combustible est donc l'inverse de celui de l'électrolyse qui par le passage d'un courant électrique dans de l'eau produit de l'hydrogène et de l'oxygène.

Cette réaction électrochimique peut intervenir dans une large gamme de températures, de 70°C à 1000°C. Selon le niveau de température retenu, la nature de l'électrolyte et des électrodes, les réactions chimiques intermédiaires mises en jeu varient, mais le principe général est inchangé.

Un élément de pile à combustible développe une tension de 0,5 à 1V pour une densité de courant d'environ 0,5A/cm². Comme pour une pile conventionnelle ce sont la surface et l'empilement des éléments qui permettent d'obtenir la puissance souhaitée. Le volume minimal que peut atteindre aujourd'hui ces assemblages est de 1L pour 2 kW (et une masse de 1 kg pour 1,4 kW).

2.2 Détail de la technologie

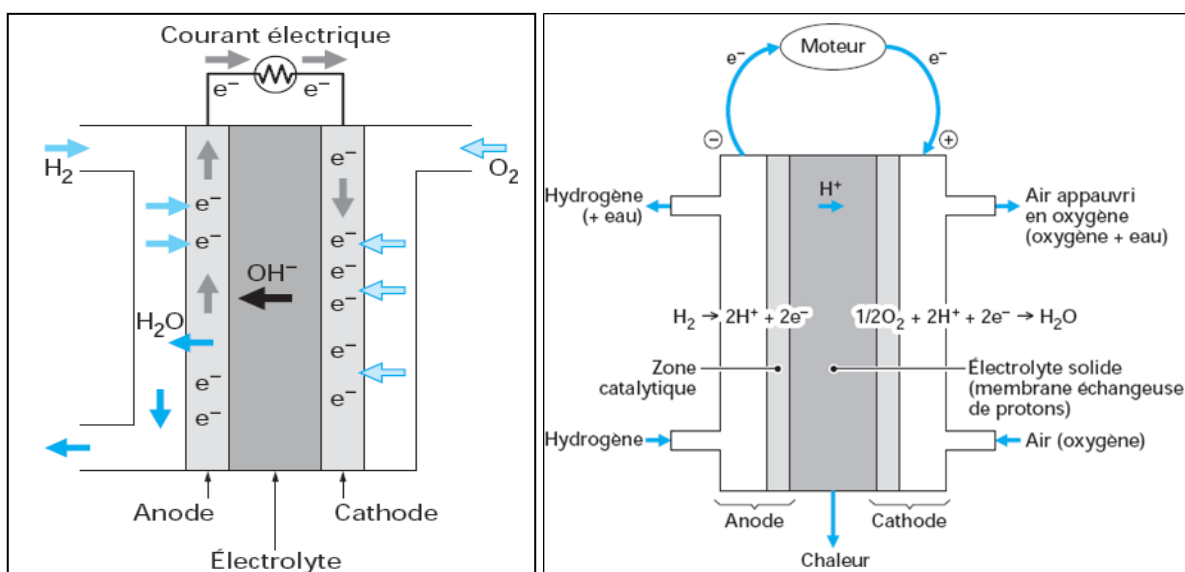


Figure 27 : Schéma d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible à électrolyte basique (AFC) (gauche) ou électrolyte acide (PEM) (droite)

Une cellule élémentaire est constituée de 3 éléments : deux électrodes et un électrolyte. Les deux électrodes sont séparées par l'électrolyte. Le combustible (le plus souvent de l'hydrogène, parfois du méthanol) est amené à l'anode et la cathode est quant à elle alimentée en oxygène (ou plus simplement en air, enrichi ou non en oxygène).

Dans le cas d'une pile hydrogène-oxygène, on a oxydation de l'hydrogène à l'anode selon :

- Si électrolyte acide : $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
- Si électrolyte basique : $\text{H}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$

Il s'agit d'une réaction catalysée. L'atome d'hydrogène réagit en libérant deux électrons qui circulent dans le circuit électrique qui relie l'anode à la cathode.

A la cathode, on assiste à la réduction cathodique (également catalysée) de l'oxygène selon :

- Si électrolyte acide : $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- Si électrolyte basique : $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^-$

Le bilan donne donc :



Cette réaction est exothermique à 25°C, l'enthalpie libre de la réaction est de -237 ou - 229 kJ/mol selon que l'eau formée est liquide ou gazeuse. Ceci correspond à des tensions théoriques de 1,23 et 1,18 V. Cette tension dépend aussi de la température.

La variation d'entropie étant négative (diminution du nombre de moles), la tension maximale aux bornes de la pile diminue quand la température augmente. Le rendement théorique de la pile diminue donc lui aussi en fonction de la température.

Il est à noter aussi que le potentiel de chaque électrode est fonction de la concentration des réactifs et des produits de la réaction électrochimique ayant lieu à l'électrode. Il est important d'éliminer les produits de la réaction et aussi bien évidemment de rendre disponible un maximum de surface de l'électrode (éviter l'encrassement et l'empoisonnement du catalyseur) afin que ce potentiel soit le plus élevé possible.

Lorsque le courant est non nul, la tension de la pile sera inférieure à la tension d'équilibre. Ceci est dû à la présence de surtensions aux électrodes. Elles proviennent des cinétiques réactionnelles dont les vitesses ont des valeurs finies.

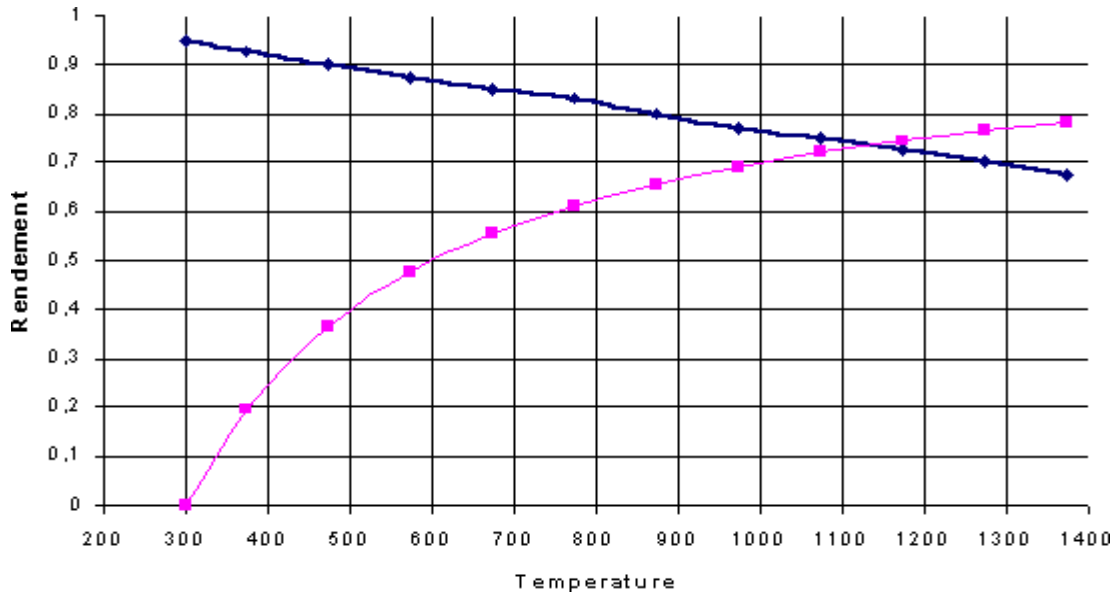


Figure 28 : Rendement d'une pile H₂/O₂ (carrés) comparé au rendement de Carnot (losanges) en fonction de la température (en K)

2.3 Différentes piles à combustible

Le rendement de la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique est en général voisin de 50 %. Une partie de l'énergie thermique produite par la pile à combustible, en fait, n'est pas récupérable (pertes ohmiques), si elle était prise en compte, le rendement global serait alors de 100 %. Utilisée en cogénération, le rendement global (électrique + thermique utilisable) d'une pile à combustible peut atteindre 80 %, d'où un certain intérêt pour ce couplage d'énergies. Quant à l'alimentation en hydrogène elle est :

- Directe à partir d'une réserve, c'est le cas pour les piles AFC et PEMFC ;
- Indirecte par l'intermédiaire d'une conversion en amont d'alcool ou d'hydrocarbure avec l'inconvénient de rejeter du dioxyde de carbone. C'est ainsi que la pile DMFC (variante de la PEMFC) est alimentée en méthanol transformé en hydrogène directement sur l'anode par l'effet d'un catalyseur au ruthénium. Le gaz naturel qui alimente le plus souvent la pile SOFC est converti en hydrogène au niveau de l'anode par reformage haute température. Dans les autres cas l'hydrogène est obtenu grâce à un reformeur auxiliaire adjoint à la pile. Il est aisé d'imaginer que le jour où la production et le stockage de l'hydrogène seront maîtrisés au point de le rendre disponible quelles que soient les quantités, l'alimentation de toutes les piles pourra être directe.

Tableau 14 : Les différents types de piles à combustible

Type de pile ²	Electrolyte	T (°C)	Domaine d'utilisation
Alcaline (AFC)	potasse (liquide)	80	Espace, transports. Gamme : 1 - 100 kW
Acide polymère (PEMFC et DMFC)	polymère (solide)	80	Portable, transports, stationnaire Gamme : 10 mW – 100 kW
Acide phosphorique (PAFC)	acide phosphorique (liquide)	200	Stationnaire, transports Gamme : 200 kW - 10 MW
Carbonate fondu (MCFC)	sels fondus (liquide)	650	Stationnaire Gamme : 500 kW - 10 MW
Oxyde solide (SOFC)	céramique (solide)	700 à 1000	Stationnaire, transports Gamme : 1 kW - 10 MW

Entre les divers types, un utilisateur potentiel fera un choix selon les paramètres qui lui sont imposés par son cahier des charges, comme :

- La température de fonctionnement : ce choix dépend du temps de démarrage souhaité, du souhait ou non de valoriser la chaleur produite et des contraintes d'environnement. Pour ces caractéristiques, la PEMFC est utilisée pour les véhicules automobiles légers, la basse température permettant à la fois un démarrage rapide et une évacuation aisée de la chaleur par les systèmes classiques actuels. La PEMFC (ou la DMFC) est aussi choisie pour des applications portables. Tandis que la SOFC sera utilisée si on veut profiter au mieux de l'énergie résiduelle contenue dans ses rejets gazeux à haute température pour alimenter un cycle thermodynamique aval.
- La durée de vie : les piles « tout solide » (PEMFC/DMFC et SOFC) peuvent prétendre à des durées de vie sensiblement supérieures à celles qui exigent la manipulation et le transfert d'un électrolyte liquide, lequel est, de surcroît, à l'origine de phénomènes de corrosion parfois difficiles à contrôler. La PEMFC a, par exemple, déjà fait la preuve d'un bon fonctionnement au-delà de 50000 heures.
- Les contraintes de volume et masse : selon que l'application est mobile (portable, transports) ou fixe (générateurs stationnaires), on peut être amené à faire des choix différents. Par exemple, la PEMFC se présente actuellement comme la plus compacte (2kW/litre et 1,4kW/kg pour la pile seule et 500 W/litre et par kilo environ pour le système générateur électrique complet) et a été ainsi sélectionnée pour la quasi-totalité des projets de générateurs mobiles.
- L'échéance : les divers types de piles ne sont pas aujourd'hui au même stade de développement : c'est ainsi que les plus développées sont les PAFC de 200 kW (Pure CellTM 200) de UTC Power (ex-ONSI Corp.), disponibles et déjà vendues à plus de 265 exemplaires

Alors que les PEMFC, aujourd'hui au stade de prototypes, ne devraient être construites en grande série qu'à partir de 2010.

- Le coût attendu : du fait de son marché potentiel (les générateurs portables et le transport automobile) et de son fort développement probable, la pile PEMFC sera très vraisemblablement celle qui atteindra les prix les plus bas (on estime généralement que ce prix pourrait atteindre 50€/kilowatt pour les applications automobiles à durée de vie limitée à 3000 heures et 500-1000€/kW pour les applications stationnaires à durée de vie supérieure à 30 000 heures). Mais d'autres considérations (le coût du système, son intégration dans un process complexe, la nécessité de valoriser les rejets thermiques, la nature du combustible, ...) peuvent conduire à un autre choix de pile à combustible.

2.4 La pile alcaline, pile AFC (Alkaline Fuel Cell)

La pile alcaline a été essentiellement développée pour l'espace après que les premières piles

de type acide, réalisées pour les vols spatiaux Gemini, n'aient pas donné toute satisfaction du fait de l'absence de membrane électrolyte performante (la membrane Nafion® de Dupont de Nemours ayant été mise au point environ 10 ans plus tard). Aujourd'hui, ce type de pile (en 2 modules de 5 kW), accompagne tous les vols habités de la NASA et donne entière satisfaction.

En Europe, à l'occasion du projet spatial européen Hermès une technologie de même type avait été retenue et développée chez Siemens et la société belge Elenco. Ce projet a été par la suite abandonné et, en 1994, une société anglaise (Zevco) avait repris les connaissances acquises par Elenco pour tenter de les valoriser dans le domaine du transport terrestre. C'est ainsi qu'un prototype de taxi londonien a été équipé, en juillet 1998, d'une pile AFC de 5 kW pour charger les batteries d'un système de propulsion hybride alimenté en hydrogène stocké à bord. Depuis, cette société a déposé son bilan mais d'autres sociétés nord-américaines ont repris ce flambeau (Astris et GreenVolt Power Corp.)

2.5 La pile à combustible à membrane échangeuse de protons, pile PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

Ce type de pile est celui sur lequel sont actuellement concentrés les plus gros efforts de développement. Ce constat tient au fait que la pile PEM a été retenue, par tous les grands constructeurs automobiles, comme convertisseur électrochimique hydrogène – électricité des véhicules légers du futur et par toutes les grandes sociétés de matériel électronique (en concurrence avec sa cousine DMFC, voir plus loin) pour l'alimentation de leurs produits portables (télé-phones cellulaires, micro-ordinateurs, caméscopes, ...). Ces efforts de recherche pour augmenter les performances et diminuer le coût, aussi bien de la pile elle-même que de ses périphériques, sont à la hauteur de l'enjeu et de nombreuses réalisations ont vu le jour, tous les grands constructeurs automobiles mondiaux ont maintenant lancé des prototypes et même des petites séries de vingt à soixante véhicules hybrides à pile à combustible sont mises sur le marché de la location depuis le début 2003.

Par exemple, l'Alliance Ballard – DaimlerChrysler - Ford avait déjà investi en 1999 plus d'un milliard de dollars sur le sujet, en moins de trois ans. Autour de ce développement. Ensuite greffées de nombreuses applications dans toutes les gammes de puissances depuis le watt jusqu'au mégawatt.

Les périphériques de la pile

Comme pour un moteur thermique, divers périphériques sont nécessaires à la mise en œuvre d'un générateur d'énergie à pile à combustible PEM, cette dernière étant définie comme un assemblage de cellules, couplées électriquement en série dans un montage appelé généralement de type « filtre-presse » :

- Alimentation en fluides : à la cathode, la pile est alimentée en oxygène de l'air sous une pression qui varie, selon les constructeurs, de quelques centaines de millibars à 1,5 bars (pressions relatives). Dans le premier cas (Siemens, UTC Fuel Cells), un simple circulateur d'air suffit, tandis que dans le second (Ballard, Nuvera), un compresseur est nécessaire. Le premier est plus séduisant mais impose un contrôle de l'humidité dans la pile ce qui est assez délicat. Le débit d'air dans la pile varie de 1,5 à 2 fois le débit minimum nécessaire (débit stœchiométrique) pour une meilleure répartition de la concentration en oxygène et pour le drainage de l'eau produite. Cet air doit être humidifié pour assurer une conduction protonique correcte de la membrane ; cette fonction peut être assurée de deux façons : soit l'air traverse un humidificateur, soit la membrane est directement

humidifiée par remontée capillaire de l'eau produite. La pile est alimentée en hydrogène à partir d'un système de régulation qui impose le débit souhaité (ou encore la puissance désirée) sous une pression sensiblement égale à la pression cathodique pour limiter les efforts mécaniques transverses sur la membrane électrolyte.

- Elimination de l'eau produite : le débit d'air à la cathode draine l'eau produite par la réaction et traverse un séparateur en sortie de la pile. Cette eau peut être soit stockée pour servir à diverses fonctions (humidificateur, reformeur), soit être directement rejetée à l'extérieur.
- Elimination de la chaleur : la puissance thermique produite dans la cellule est du même ordre de grandeur que la puissance électrique et doit être évacuée pour éviter la surchauffe, et donc la détérioration, de la membrane. Il y a trois façons de l'évacuer :
 - Circulation de liquide caloporteur est assurée à l'intérieur d'une plaque bipolaire toutes les 2 à 3 cellules (solution Ballard, ...)
 - Injection d'eau avec l'air à l'entrée de la cellule, la chaleur est éliminée par évaporation partielle de l'eau (solution Nuvera)
 - Plaques bipolaires équipées d'ailettes, la chaleur est évacuée par circulation forcée d'air à l'extérieur. Si la plaque bipolaire est de section importante, sa conduction thermique longitudinale peut être améliorée en donnant à cette plaque une fonction caloduc.

Dans toutes ces options, le circuit de refroidissement inclura donc une boucle liquide ou gazeuse avec son circulateur et éventuellement (cas du liquide) un échangeur thermique vers l'extérieur.

Ce composant est un des points clef d'un générateur à pile à combustible sur un véhicule léger, car la puissance thermique est à évacuer sous un écart de température avec l'ambiance plus faible qu'avec un moteur thermique (dont l'eau de refroidissement est au moins 20 degrés en-dessous de celle de la pile). On aboutit donc à un échangeur dont la taille peut atteindre le double de celle des échangeurs actuels, donc très difficile à implanter ; on comprend ainsi, tout l'intérêt et la nécessité de développer une technologie PEM à plus haute température (140- 160°C).

- Gestion de l'électricité : l'énergie électrique est produite sous faible tension continue (par exemple 80 Volt pour 110 cellules en série) et forte intensité (des centaines d'ampères) alors que l'utilisation stationnaire, industrielle ou domestique exige couramment un courant alternatif sous une tension normalisée. Il est donc nécessaire d'utiliser un convertisseur continu-alternatif qui prend en charge cette adaptation.
- Gestion de l'ensemble : le système complet est nécessairement équipé de nombreux capteurs de débits, pressions, températures, humidification, intensité électrique, tensions, concentration d'hydrogène... qui doivent être analysés en continu pour piloter les divers composants, ainsi que les procédures de démarrage et d'arrêt, soit d'urgence soit volontaires. Un ensemble de contrôle-commande assure ces diverses fonctions.
- La membrane électrolyte à 15 €/m², fonctionnant à 150°C minimum pour diminuer la taille du radiateur,
- La plaque bipolaire à 1–2 €/pièce pour environ 300 cm²
- Le contrôle de la fabrication en série d'électrodes à faible taux de platine (0,1 mg/cm²),
- La suppression de l'humidificateur pour l'intégrer au module,

- Le contrôle du fonctionnement de la pile à basse pression pour supprimer le compresseur d'air et le remplacer par un circulateur

Ces diverses améliorations nécessaires font l'objet des activités de tous les laboratoires engagés sur le sujet mais n'ont pas encore abouti de manière satisfaisante, ce qui explique les affirmations de ceux qui pensent que le développement de masse des véhicules légers à pile à combustible n'est guère envisageable avant 2015 au mieux.

2.6 La pile à méthanol, pile DMFC (Direct Méthanol Fuel Cell)

La DMFC est une pile à combustible directement alimentée en méthanol (CH_3OH). En effet, le méthanol est l'un des rares réactifs avec l'hydrogène (ainsi que le glycol, l'ammoniac ou l'hydrazine) qui ait des caractéristiques d'oxydation suffisamment intéressantes pour pouvoir être utilisé dans les piles à combustible fonctionnant à basse ou moyenne température. L'inconvénient du méthanol est qu'il est très toxique. Cependant l'avantage décisif par rapport aux piles à combustible de type PEM est le fait qu'elles fonctionnent directement au méthanol liquide à température normale, actuellement produit à partir de gaz naturel et qui pourrait bénéficier de l'infrastructure existante pour l'essence. On se dispense ainsi du problème du reformage et/ou du stockage de l'hydrogène. De plus, le méthanol peut aussi être produit à partir de pétrole, du charbon ou surtout de biomasse.

Ce type de pile ne faisant pas intervenir directement l'hydrogène, il sort du cadre de ce travail et ne sera donc pas développé en détail.

2.7 La pile à acide phosphorique, pile PAFC

Le premier électrolyte utilisé pour une pile à combustible fut l'acide sulfurique, par son inventeur, William Grove en 1842. Ce n'est qu'en 1961 que G.V. Elmore et H.A. Tanner mirent en évidence l'intérêt de l'acide phosphorique (35%) en le mélangeant à de la poudre de silice : l'acide ne subissait plus de réduction électrochimique et la pile pouvait fonctionner à l'air. A partir de cette date, l'intérêt des militaires permit une accélération de son développement et la première pile vit le jour en 1965. Cette pile pouvait être couplée à un reformeur utilisant des combustibles disponibles pour les militaires.

Aujourd'hui, la pile à combustible à acide phosphorique est celle dont la technologie est la plus mature, grâce essentiellement aux japonais et à la société américaine UTC Fuel Cells qui dès 1978 avait réalisé une centrale de 1 MWe et qui a déjà vendu près de 250 piles de 200 kWe à travers le monde entier à partir de 1992. Elle avait accumulé (fin 2005) plus de 7 millions d'heures de fonctionnement cumulées, avec plusieurs piles qui ont dépassé 40000h chacune.

Malgré quelques tentatives d'application de la technologie PAFC dans le portable (Sanyo, 250W sous 24V) et le transport public (Fuji Electric), ce sont les applications stationnaires à partir de 50 kW qui regroupent aujourd'hui tous les développements

Performances et caractéristiques

L'allure de la caractéristique courant-tension est la même que celle de la pile PEMFC. Le point de fonctionnement généralement choisi se situe autour de $0,17 \text{ W/cm}^2$.

Dans la pratique, le point de fonctionnement choisi se situe dans une zone de rendement électrique compris entre 36 et 42% (HHV), proche de l'optimum de puissance spécifique. La puissance spécifique est privilégiée par rapport au rendement, du fait du coût des composants. A titre d'exemple, le Tableau 6 donne les principales caractéristiques d'un modèle récent (modèle C)

de la pile PC25 d'ONSI Corp.

Tableau 15 : Principales caractéristiques de la pile PC25C de ONSI Corp

Objet	Caractéristiques
Puissance électrique	200 kW/235 kVA
Tension - Fréquence	480/277 V - 60 Hz triphasé 400/230 V – 50 Hz triphasé
Consommation	58 m ³ /h de gaz naturel
Rendement (base LHV)	Total 87% : 40% électrique – 50% thermique
Emissions	<2 ppmv CO - <1 ppmv NO _x
Energie thermique disponible	260 kW à 60°C ou 130 kW à 60°C + 130 kW à 121°C
Profil sonore	60 dBA à 10 m
Module de puissance	3 x 3 x 5,4 m – 18 T
Module de refroidissement	1,2 x 4 x 1,2 m – 760 kg

Chapitre 04

Distribution et stockage de l'hydrogène

Introduction

L'hydrogène n'étant pas une énergie primaire mais un vecteur d'énergie, il ne présente un intérêt que lorsque l'énergie primaire n'est pas utilisable directement pour diverses raisons (timing, offre et demande, applications portables...). En conséquence, considéré comme une réserve d'énergie, il doit être stocké sous l'un ou l'autre état afin d'être utilisable à tout moment. Comme ce chapitre le décrit, ce stockage, relativement simple pour les autres combustibles, s'avère beaucoup plus complexe pour l'hydrogène.

L'hydrogène est le composé dont la densité d'énergie massique est la plus élevée parmi les combustibles courants (120 MJ/kg pour l'hydrogène contre 50 MJ/kg pour le gaz naturel et 45 MJ/kg pour l'essence). Néanmoins, il possède la masse volumique la plus faible de tous ces combustibles et sa température d'ébullition est de 20K à pression atmosphérique. Son stockage s'avère donc coûteux aussi bien d'un point de vue énergétique que pécuniaire.

Ces caractéristiques sont très pénalisantes pour son utilisation aussi bien dans les systèmes stationnaires que portables.

Les différentes solutions envisagées à ce jour pour stocker de l'hydrogène sont :

- Sous forme de gaz comprimé dans des réservoirs (de 300 à 700 bars) ;
- Sous forme de liquide par cryogénie (moins de 20 K) ;
- Sous forme solide dans des microbilles de verre ou dans des hydrures.

Dans le cadre d'une "économie de l'hydrogène", au même titre que son stockage, la distribution de l'hydrogène est un problème crucial qu'il faut impérativement résoudre. La distribution actuelle des carburants automobiles, si elle est une référence, n'est guère transposable au cas de l'hydrogène. Les carburants pétroliers sont liquides alors que l'hydrogène dans sa forme la plus courante est gazeux et s'il est liquide c'est à -253°C (à pression atmosphérique), une température qui nécessite un excellent conditionnement cryogénique.

Les carburants distribués aujourd'hui proviennent du raffinage du pétrole extrait par l'exploitation de gisements localisés en certains points de la planète. L'hydrogène au contraire peut en principe être obtenu en tout lieu à partir de toute énergie qu'elle soit renouvelable, nucléaire ou provienne de combustibles fossiles. On peut produire l'hydrogène dans la station de distribution elle-même ou, s'il provient d'une production centralisée, l'approvisionner par route, par voie ferrée, par voie d'eau ou par gazoduc. Enfin et surtout, les technologies de distribution de celui-ci seront adaptées au mode de stockage de l'hydrogène.

1 Stockage et distribution sous forme de gaz

1.1 Stockage

Le stockage de gaz comprimé est actuellement le plus simple de par son utilisation ; il ne requiert « qu'une » compression pour charger le réservoir, et tout le combustible est disponible rapidement par détente directe dans le circuit anodique.

Néanmoins du fait de sa très faible masse molaire et de sa très basse température de liquéfaction, le stockage de l'hydrogène sous forme gaz comprimé est techniquement difficile et coûteux, tout particulièrement quand il s'agit d'un stockage mobile.

Si l'état liquide s'impose indiscutablement quand le besoin de chiffre en tonnes voire dizaines

de tonnes, le stockage à l'état gazeux sous pression présente de nombreux avantages quand les quantités mises en jeu ne dépassent pas quelques kilogrammes ou dizaines de kilogrammes. C'est le cas, en particulier, des véhicules automobiles pour lesquels on vise une autonomie de l'ordre de 400 à 500 km et même moins pour des usages essentiellement urbains. Le stockage et la distribution d'hydrogène sous pression sont cependant une pratique standard, depuis de très nombreuses années, avec des bouteilles ou assemblages de bouteilles cylindriques, en acier, gonflées à 20 ou 25 MPa. L'inconvénient de ce mode de stockage est l'encombrement – seulement 14 kg/m³ à 20 MPa et à température ordinaire (21°C) contre 100 kg/m³ pour le méthane – et surtout le poids qui résulte de l'utilisation d'aciers à de bas niveaux de contraintes pour éviter les problèmes de fragilisation par l'hydrogène.

La situation a radicalement changé avec la technologie des structures en fibre bobinée (verre, aramide, carbone) et résine (thermodurcissable ou thermoplastique) qui permettent de travailler à des pressions beaucoup plus élevées tout en réduisant la masse et en évitant les risques de rupture explosive malgré des agressions externes sévères. C'est ainsi que 35 MPa est pratiquement devenu le standard actuel mais les recherches et les développements visent à mettre sur le marché des capacités certifiées pour une pression de service de 70 MPa. L'intérêt d'aller bien au-delà des 35 MPa devenus courants, c'est qu'à 70 MPa le volume externe du réservoir est pratiquement le même que pour un stockage à l'état liquide (20K), le volume de l'isolation thermique du second annulant l'avantage de masse volumique.

De plus, ce niveau de pression correspond à un optimum – du point de vue de la masse – lié aux caractéristiques de compressibilité de l'hydrogène.

A noter que l'énergie requise pour la compression de l'hydrogène de la pression ambiante à une pression de 20 MPa est de l'ordre de 7% de l'énergie contenue dans l'hydrogène. Elle diminue donc encore plus le rendement entre énergie pouvant être fournie et énergie apportée.

Stockages mobiles

Les réservoirs mobiles peuvent être soumis à des agressions environnementales particulièrement sévères en cas d'accident : choc, écrasement, incendie, etc... et les protections annexes que l'on peut placer autour sont forcément limitées par les contraintes de poids et d'encombrement ; ils doivent donc être d'une robustesse spéciale. En outre, dans le cas d'un transport de personnes, ils sont au voisinage immédiat des passagers – typiquement sous le plancher ou sur le toit pour un autobus, sous les sièges arrière pour une voiture particulière – ce qui impose tout une gamme d'autres précautions et dispositifs de sécurité.

La masse d'hydrogène spécifiée par les constructeurs est typiquement de 3 à 5 kg pour un véhicule personnel équipé d'une pile à combustible, ce qui doit permettre une autonomie de 300 à 500 km. Dans le cas de véhicules de type poids lourds la masse d'hydrogène à stocker à bord sera 5 à 10 fois plus importante, voire plus encore si une relativement faible densité du réseau de stations conduit à augmenter le stockage à bord. Avec une masse d'hydrogène de l'ordre de 70 kg, soit 1 m³ de liquide, la compétition entre stockage liquide et stockage gazeux sera sans doute assez indécise.

Le stockage sous pression a été retenu par plusieurs constructeurs automobiles pour la réalisation de prototypes : Daimler-Chrysler (véhicules NECAR 1 et 2) ; Peugeot (prototype Partner Taxi Pack) ; Ford (prototype THINK FCV et véhicule hybride C 264) ; Toyota (prototype FCHV-4) et General-Motors (voiture futuriste HY-wire). Pour les autobus à pile à combustible, le réservoir à hydrogène comprimé est le plus souvent logé sur leur toit comme c'est le cas pour ceux construits par Ballard, Daimler-Chrysler- XCELLSiS (NEBUS, EVOBUS) et par Toyota (FCHV-BUS1 et 2).

Stockages stationnaires

Afin de permettre un remplissage rapide du réservoir des véhicules se présentant « à la pompe » – moins de 5 minutes pour un véhicule léger et certainement pas une demi-heure pour un poids lourd – les stations de remplissage devront disposer d'unités de stockage beaucoup plus grandes, travaillant à pression beaucoup plus élevée, surtout en tenant compte des besoins de type poids lourd. La combinaison de cette contrainte et d'un niveau de 70MPa a conduit DYNETEK, par exemple, à développer une capacité pour une pression de service de 82,5MPa. Cependant ce volume étant forcément limité, il est nécessaire de pouvoir remplir périodiquement cette capacité terminale, rapidement, à partir d'un stockage à pression intermédiaire et d'une pompe de transfert.

Architecture type d'un réservoir Haute Pression

Un réservoir type comporte successivement, de l'intérieur vers l'extérieur :

- Une enveloppe étanche : L'hydrogène, le plus petit élément, a une tendance à traverser les parois ce qui provoque des pertes et la fragilisation des membranes et donc leur vieillissement. Les parois doivent de plus supporter la fatigue due aux cycles répétés mise en pression. Actuellement, l'aluminium et l'acier inoxydable sont les matériaux les plus utilisés. Ils sont étanches, faciles à souder et peu sensibles à la fragilisation. Seulement, les métaux sont onéreux et trop lourds pour le stockage embarqué. Des polymères en plastique ou en fibre et résine sont donc préférés car plus accessibles, moins lourds et moins fragiles mais ils semblent moins étanches. Les hautes pressions envisagées imposent l'utilisation d'un matériau spécifiquement choisi pour son imperméabilité à l'hydrogène. Pour mettre le matériau dans les conditions les plus favorables, le réservoir est soumis en fabrication à une pression largement supérieure à la pression de service afin de provoquer une déformation plastique de cette enveloppe. Il est également possible de dimensionner le réservoir pour que, si la pression interne augmente anormalement, l'enveloppe métallique se déchire et perd son étanchéité bien avant la rupture de la structure composite. Depuis plusieurs années les matériaux polymères, notamment les polyéthylènes haute densité, font l'objet de nombreuses recherches. Diverses voies d'amélioration sont expérimentées pour améliorer l'imperméabilité de ces polymères (formulation du PE, charges, dépôt d'un film métallique) mais les résultats déjà obtenus d'une perte largement inférieure à 1%/jour semblent déjà compatibles avec un usage normal.

- Une structure travaillante : qui reprend l'intégralité des efforts de pression transmis par l'enveloppe étanche et des contraintes qui résultent des forces externes appliquées au réservoir. Comme des pressions de service toujours plus hautes et de masses toujours plus faibles sont recherchées, la fibre de carbone s'est imposée comme le meilleur choix suite à l'amélioration de ses qualités principales et annexes ainsi qu'à la baisse du prix au kilogramme. Les résines les plus utilisées actuellement sont therm durcissables, ce qui exige une polymérisation dans des fours, à des températures et pendant des durées variables selon la résine choisie et les dimensions de la pièce. Cependant, depuis de nombreuses années, des travaux visent à développer et industrialiser des résines thermoplastiques pour ce type d'application. La fibre continue est déposée par un procédé totalement automatisé en couches alternées, longitudinalement et circulaires pour tenir respectivement les contraintes longitudinales et tangentielles. Des renforts locaux sont placés en cours de bobinage, en particulier au niveau des embases mais aussi au niveau des brides de fixation de ces réservoirs.

- Une couche de protection externe : La fibre de carbone est relativement fragile et il vaut mieux la protéger des agressions mécaniques extérieures qui pourraient l'endommager. De plus, elle n'apprécie pas particulièrement l'humidité et la résine, choisie pour ses qualités Mécaniques ou d'adhérence sur la fibre, n'assure pas nécessairement une protection suffisante surtout

pour des durées de vie très longues et des cycles de mise en pression nombreux. De ce fait, une couche extérieure de fibre de verre (bon marché) et d'une résine est placée autour de la structure pour la protéger. D'autres solutions peuvent évidemment être utilisées selon les besoins.

En termes de rapport de masses (MH₂/MRESERVOIR) Quantum Technologies, par exemple, annonce une valeur record de 11,3% pour un prototype et 7,5–8,5% pour des produits commerciaux à 35MPa. Le même constructeur fait état de l'agrément du TÜV allemand pour un réservoir à 70 MPa. De son côté, le CEA annonce 6,5% pour un réservoir 70MPa dont la pression d'éclatement est de 180MPa.

Une comparaison rigoureuse de ces valeurs est difficile dans la mesure où il faudrait pouvoir comparer des produits fonctionnellement identiques, de même capacité, satisfaisant aux mêmes normes de construction et d'utilisation

Actuellement, pour stocker 5kg d'hydrogène sous pression, il faut un réservoir de volume externe 200L d'un poids de 111kg. Le plein coûte 1000\$ et dure 10min. En 2015, le poids et le volume devraient être divisés par 2 et le prix du plein par 3 et le temps de remplissage par 4.

Combinaison Haute Pression et Basse Température (HP/BT)

Il est naturellement logique de chercher à combiner haute pression et basse température pour augmenter encore la masse volumique de l'hydrogène chargé. Ainsi, à 200K au lieu de 294K (21°C) le gain est supérieur à 60% à 35MPa. Il est encore supérieur à 30% à 70MPa. A cette température de 200K, l'isolation thermique est relativement simple et peu encombrante. Des optimisations plus fines portant sur le gain en masse volumique, la définition de l'isolation et autres paramètres permettront de définir une plage des températures optimales en fonction des besoins. S.M Aceves et ses collaborateurs du Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) proposent une démarche encore plus radicale qui consiste à concevoir un réservoir capable d'être indifféremment chargé en hydrogène gazeux à haute pression ou en hydrogène liquide à 20K. La logique d'utilisation d'un tel réservoir serait de se contenter d'hydrogène comprimé à température ordinaire lorsqu'une faible autonomie est recherchée et de faire le plein de liquide pour de plus longs trajets.

Ces axes de recherche semblent d'autant plus intéressants qu'il paraît assez vraisemblable que les futures stations de remplissage devront être capables de distribuer l'hydrogène liquide et l'hydrogène comprimé.

Autres moyens d'amélioration du stockage sous pression et nouvelles technologies

Certains matériaux, agissant comme une sorte d'éponge, ont la caractéristique de piéger les molécules d'hydrogène et de permettre d'en stocker plus dans un volume donné que ne l'indique la loi de Mariotte. C'est en particulier le cas de certaines structures du carbone qui permettraient en particulier de travailler à des pressions plus faibles.

Standards

Les normes qui seront finalement imposées pèseront fortement sur les coûts de développement, de fabrication et d'usage des réservoirs. Elles peuvent aussi avoir un impact sur l'avenir de la filière Haute Pression par rapport à la filière hydrogène liquide à 20K. Disposer d'un Standard International qui précise les règles à respecter pour la conception, la fabrication, les essais et l'utilisation des réservoirs d'hydrogène à haute pression, mais aussi des réservoirs d'hydrogène liquide, ne pourra que favoriser le développement de la filière hydrogène en précisant les règles du jeu pour tout le monde.

1.2 Transport et distribution

Bien que moins favorable sur le plan de la quantité de d'hydrogène emmagasinée par unité de volume, le stockage de l'hydrogène sous forme de gaz comprimé est une technologie très répandue et assez facile à mettre en œuvre.

D'un point de vue transport aux points de distribution, quand il est utilisé en grande quantité comme substance chimique de base (industrie pétrolière, synthèse de l'ammoniac) l'hydrogène est en général acheminé par gazoduc. Plusieurs réseaux de pipeline d'hydrogène existent d'ailleurs déjà en Europe et aux Etats-Unis et sont utilisés par les industries du secteur de la chimie. L'Europe de l'Ouest possède le plus grand réseau de pipeline, environ 1500 km à comparer aux 900 km existants aux USA. Les principaux pays européens utilisant des réseaux de pipeline d'hydrogène sont : la France, l'Allemagne et le Benelux. De plus petits pipelines existent par ailleurs, notamment en Grande-Bretagne, en Suède et en Italie.

Ce mode de distribution s'avère être le plus économique et sera probablement amené à connaître une forte croissance dans les années qui viennent.

Les aciers utilisés pour les divers pipelines sont des aciers classiques de construction d'usage général. Il n'existe généralement pas de problème particulier connu lié à l'exploitation de ces pipelines. Les pressions de service des canalisations varient selon les réseaux et sont, en général, comprises entre 3,4 et 100 bars. Leur diamètre peut varier entre 10 et 300 mm.

1.3 Transport et distribution

Bien que moins favorable sur le plan de la quantité de d'hydrogène emmagasinée par unité de volume, le stockage de l'hydrogène sous forme de gaz comprimé est une technologie très répandue et assez facile à mettre en œuvre.

D'un point de vue transport aux points de distribution, quand il est utilisé en grande quantité comme substance chimique de base (industrie pétrolière, synthèse de l'ammoniac) l'hydrogène est en général acheminé par gazoduc. Plusieurs réseaux de pipeline d'hydrogène existent d'ailleurs déjà en Europe et aux Etats-Unis et sont utilisés par les industries du secteur de la chimie. L'Europe de l'Ouest possède le plus grand réseau de pipeline, environ 1500 km à comparer aux 900 km existants aux USA. Les principaux pays européens utilisant des réseaux de pipeline d'hydrogène sont : la France, l'Allemagne et le Benelux. De plus petits pipelines existent par ailleurs, notamment en Grande-Bretagne, en Suède et en Italie.

Ce mode de distribution s'avère être le plus économique et sera probablement amené à connaître une forte croissance dans les années qui viennent.

Les aciers utilisés pour les divers pipelines sont des aciers classiques de construction d'usage général. Il n'existe généralement pas de problème particulier connu lié à l'exploitation de ces pipelines. Les pressions de service des canalisations varient selon les réseaux et sont, en général, comprises entre 3,4 et 100 bars. Leur diamètre peut varier entre 10 et 300 mm.

Une adaptation des réseaux actuels de distribution de gaz naturel au transport de l'hydrogène peut être

Possible dans certaines limites. Ainsi, un transport d'un mélange gaz naturel/hydrogène dans des proportions 9/1 en volume serait possible sans modification du réseau. Au-delà, il faudrait procéder à un redimensionnement et à un changement des installations de compression. Les pipelines d'hydrogène, comme les gazoducs, peuvent être enfouis. Ainsi, en 1983,

Air Product a réalisé le premier forage directionnel à travers une rivière, sur 1.6 kilomètre de long, pour son pipeline de la région de Louisiane.

D'autres moyens de transport de l'hydrogène sous pression sont les moyens traditionnels de transport de gaz : camion, bateau, train. Selon la stratégie de distribution mise en place décrite ci-après, ce transport se ferait soit directement dans les réservoirs qui seraient utilisés pour le remplissage des réservoirs des usagers, soit dans les réservoirs de remplacement des usagers (voir plus bas).

Quant à la distribution aux utilisateurs, deux possibilités sont envisageables :

- Le transfert direct du gaz sous pression à partir de la réserve de gaz comprimé de la station, initialement effectué à 25 MPa, se fait actuellement à 35 MPa et peut être à l'avenir à 70 MPa. Ce type de station avait été en 1997 associé aux premières opérations de démonstrations des autobus Ballard à Chicago et à Vancouver. Si la technologie des gaz sous pression est à ce jour parfaitement maîtrisée grâce à la large et ancienne commercialisation des tubes de gaz comprimés (industrie, recherche, assistance médicale etc.), le transfert à répétition dans une station-service demande des aménagements particuliers. Alors qu'un liquide s'écoule aisément d'un récipient à l'autre par gravité ou par l'action d'une pompe volumétrique, il en va tout autrement pour un gaz qui ne se déplace en grande quantité que lorsqu'une différence de pression notable – plusieurs MPa – est maintenue entre l'amont et l'aval. Pour remplir un réservoir, deux possibilités :

- Effectuer directement le transfert à l'aide d'un compresseur, mais celui-ci exige un minimum de continuité et de stabilité de ses conditions de fonctionnement en particulier de son débit : une situation peu compatible avec les nombreux remplissages successifs à réaliser dans une station de distribution,

- Effectuer le transfert à partir d'une réserve en surpression. A priori une meilleure solution mais limitée car elle exige que la pression du gaz dans la réserve reste toujours supérieure à la pression finale de remplissage des véhicules, c'est-à-dire une réserve qui soit une enceinte à haute pression – 50 MPa ou plus – jamais vidée au-dessous de 25 à 30 MPa.

C'est en fait la superposition de ces deux opérations qui convient le mieux : l'hydrogène de la réserve est maintenu en permanence à une pression de 5 MPa au-dessus de la pression de remplissage grâce à un compresseur commandé par un automatisme régulateur de pression. Le compresseur est lui alimenté par une autre réserve d'hydrogène qui, elle, pourra être vidée (c. à d. sa pression diminuée jusqu'à la limite inférieure de la pression d'aspiration, de l'ordre du MPa). Une difficulté demeure au niveau du temps de transfert. En effet, lors du remplissage du réservoir l'augmentation de la pression du gaz et de sa densité donc de son énergie libre, a pour conséquence son échauffement. L'élévation de température correspondante est fonction des données thermiques du système (chaleurs spécifiques et conductivité thermique du gaz et du réservoir, coefficients d'échanges) mais dépend surtout du temps de remplissage. Elle peut être de plusieurs dizaines de degrés C pour un tube classique de 50L rempli à 22 MPa en moins de cinq minutes c'est-à-dire dans des conditions quasi adiabatiques. Lorsque la température sera revenue à l'ambiante, la pression du gaz aura diminué et la quantité délivrée sera inférieure de 20% ou plus à celle initialement prévue. Une gêne évidente pour un mode de stockage déjà limité surtout pour les voitures particulières dans lesquelles il y a peu de grands volumes disponibles. Cela est moins le cas pour les gros véhicules de transport ou les autobus, plus faciles à équiper de réservoirs importants et pour qui un temps de remplissage plus long est plus acceptable. Mais éviter cette gêne due aux effets thermiques en allongeant la durée du transfert devient un inconvénient pour l'utilisateur et réduit l'efficacité de la distribution. Une solution possible : surdimensionner les équipements quant à leur tenue en pression ce qui n'est pas satisfaisant du point de vue du coût et de la sécurité. Une autre solution techniquement valable mais un peu coûteuse est le

refroidissement de l'hydrogène avant son entrée dans le réservoir (en fait l'hydrogène se refroidit par détente à l'endroit précis où il sort de la réserve haute pression mais cet effet est insuffisant car en partie éliminé au cours du transfert dans les tubes de raccordement). Le stockage par adsorption de l'hydrogène comprimé par des structures carbonées aurait l'avantage de diminuer la pression dans le réservoir pour une même quantité emmagasinée. Malheureusement, les effets thermiques de remplissage ne seraient guère atténués car à la chaleur de compression qui serait effectivement moindre, il faudrait ajouter la chaleur d'adsorption.

- Le remplacement du réservoir vide par un réservoir plein préalablement rempli dans la station. Cette solution qui nécessite quelques moyens de manutention est plus rapide que la précédente et assez bien adaptée aux véhicules légers. C'est ce type de réservoir interchangeable qui équipe le véhicule de démonstration Partner Taxi Pack Peugeot : 9 bouteilles en fibres de carbone et époxy d'un volume total de 80L remplies d'hydrogène comprimé à 30 MPa soit un

Équivalent de 1,5 kg. Le nouveau consortium H700 (P.S.A., Hyundai, Nissan, Ford, Toyota) vise le développement d'une telle technologie à une pression de 70 MPa.

2 Stockage et distribution sous forme liquide

2.1 Stockage

Le stockage cryogénique de l'hydrogène sous forme liquide à 20,3K et à pression atmosphérique pourrait être une des solutions pour lutter contre la faible densité de ce gaz. En effet, alors que la densité de l'hydrogène gazeux, à la pression atmosphérique et à 20°C, est de 0,084kg/m³ et est de 14,9kg/m³ pour l'hydrogène comprimé à 22Mpa (220bars) et à 20°C dans les tubes de gaz commercialisés, elle est de 70,9kg/m³ à l'état liquide. Cette densité peut être atteinte par le gaz à la température ambiante à une pression de 182MPa, valeur peu raisonnable pour une application pratique. En revanche, la pression de 70Mpa, pour laquelle la densité de l'hydrogène atteint 39,6kg/m³, est en cours de développement et en voie d'être utilisée (voir plus haut). A l'état liquide, il est donc près de 800 fois plus dense que le gaz d'où, à priori, l'intérêt évident que présente cette forme liquide pour le stocker et le transporter, mais un certain niveau de technologie cryogénique est à mettre en œuvre, que ce soit pour le liquéfier ou pour le conserver à l'état liquide. En effet, la gestion d'une température aussi basse (-252,85°C) impose une isolation très importante du réservoir, sous peine de développer des pressions énormes en cas de montée de la température. Généralement, cette pression est gérée par la présence de soupapes permettant l'évaporation de petites quantités de gaz.

La liquéfaction de l'hydrogène à 20,3K ne s'obtient pas uniquement par un apport de froid au gaz mais par un effet combiné de ce refroidissement et de la propre détente adiabatique du gaz après qu'il ait été préalablement comprimé. La première liquéfaction de l'hydrogène obtenue par l'anglais Dewar en 1898 fut, de beaucoup, améliorée par le procédé du français Georges Claude – le fondateur de la société L'Air Liquide – qui a perfectionné la machine de réfrigération par compression de l'allemand Linde.

De nos jours, trois procédés peuvent être appliqués à la liquéfaction l'hydrogène :

- Le cycle de Claude : Il consiste d'abord en un pré-refroidissement de l'hydrogène gazeux par un échangeur de chaleur à azote liquide. L'hydrogène subit ensuite une succession de compressions- détentes diminuant chaque fois sa température. Une partie de cet hydrogène froid est utilisée pour aider à l'abaissement de la température du système : en d'autres termes l'hydrogène est en partie son propre réfrigérant. La dernière étape, conduisant au liquide, est une détente de Joule Thomson : détente du gaz à faible vitesse qui n'échange ni travail ni chaleur avec le milieu extérieur

: détente iso-enthalpique. Elle s'accompagne d'un refroidissement du

Gaz si la température initiale est inférieure à la température dite d'inversion (au-dessus elle produit un réchauffement, c'est le cas de l'hélium et de l'hydrogène à la température ambiante)

- Le cycle de Brayton : Il utilise un réfrigérant séparé, l'hélium, le seul gaz qui se liquéfie à une température plus basse que l'hydrogène. Mais de par son faible poids moléculaire, l'hélium est mal adapté à la compression : aussi est-il souvent mélangé à du néon pour mieux remplir son rôle de réfrigérant lors des cycles de compression - détente (ce dernier gaz n'est pas utilisé seul car sa température de liquéfaction est de 27K).

- La liquéfaction à partir des effets magnétothermiques : Les matériaux magnétiques s'échauffent lorsqu'ils sont soumis à un fort champ magnétique et, à l'inverse, se refroidissent lorsque qu'il est supprimé. Il suffit donc d'évacuer la chaleur dégagée par l'application du champ magnétique pour disposer d'un refroidissement lorsque ce même champ magnétique est supprimé. Ce procédé est encore, à l'heure actuelle, du domaine du laboratoire et demande de la R&D avant d'être envisageable au niveau industriel.

Les performances

A température ambiante, l'hydrogène est un mélange à 75% d'orthohydrogène et à 25% de para-hydrogène. La proportion entre ces deux hydrogènes varie avec la température, ainsi le mélange devient à 99.8% du para-hydrogène à l'état liquide. Le passage d'un hydrogène à l'autre est réversible ; il est exothermique dans le sens ortho-para et endothermique dans le sens para-ortho. Lors de sa liquéfaction, l'hydrogène normal se conserve mais le liquide obtenu se transforme ensuite en para-hydrogène avec pour conséquence un dégagement de chaleur qui produit une évaporation supplémentaire à celle que causent les pertes thermiques du récipient cryogénique. Pour remédier à cet inconvénient, la conversion ortho/para-hydrogène est effectuée durant la liquéfaction grâce à un catalyseur approprié.

Suivant la thermodynamique, l'énergie théorique W_{th} nécessaire pour liquéfier l'hydrogène est la somme :

- De l'énergie nécessaire pour refroidir le gaz de la température ambiante à celle de l'hydrogène liquide,
- De l'énergie correspondante à la chaleur de changement de phase (chaleur latente de liquéfaction),
- De l'énergie mise en jeu lors de la conversion ortho/para-hydrogène.

Le rendement d'un liquéfacteur, le rendement de Carnot, est le rapport de l'énergie Théorique W_{th} à l'énergie réelle W_r qu'il faut mettre en œuvre pour liquéfier l'hydrogène : $\eta = \frac{W_{th}}{W_r}$

L'énergie de liquéfaction W_{th} est de l'ordre de 3,9kWh/kgH₂ pour de l'hydrogène gaz pris au départ à la pression atmosphérique de 0,1MPa. Elle est réduite à 2,8kWh/kgH₂ pour de l'hydrogène gaz à la pression de 3MPa provenant des colonnes de purification PSA qui équipent la sortie des unités de production à reformage vapeur. L'énergie réelle W_r dépend en plus de l'isolation thermique du liquéfacteur, de l'efficacité de ses échangeurs de chaleur, et du rendement de ses compresseurs. Ainsi le rendement s'améliore avec la taille de l'installation et donc avec sa capacité de liquéfaction : il est de moins de 10% pour les productions inférieures à 1tonne/jour, alors qu'il peut atteindre 40%, voire plus, au-delà de 100tonnes/jour (le liquéfacteur de la société Air Liquide à Waziers dans le

département du Nord, qui produit 10 tonnes/jour a un rendement supérieur à 40%). L'énergie nécessaire à liquéfaction est deux à dix fois plus importante que pour la compression (22MJ/kg pour le gaz comprimé à 70MPa). Les principaux inconvénients de ce type de stockage résident donc dans le remplissage des réservoirs et dans la consommation importante d'énergie pour la liquéfaction (environ 30%).

Architecture type d'un réservoir

Comme tous les liquides à basse température, dits cryogéniques, l'hydrogène liquide est conservé dans des « cryostats », récipients à double isolation thermique dont le but est de limiter les apports inévitables de chaleur. La première barrière est une isolation thermique contre les apports de chaleur par conduction directe, elle est assurée par le vide maintenu dans la double paroi du cryostat. La seconde, contre les apports de chaleur par rayonnement, est assurée par un feuilletage métallique réfléchissant disposé dans l'espace entre les parois. Autrefois en verre, les cryostats sont aujourd'hui, pour la plupart, en acier inoxydable avec une capacité qui peut aller de quelques litres au millier de mètres cubes. L'isolation thermique de ces récipients, aussi bonne soit-elle, n'est pas totale avec pour conséquence une légère ébullition de l'hydrogène due aux petits apports de chaleur correspondants à cette imperfection d'isolation. Un cryostat n'est donc pas étanche afin de permettre un dégagement permanent d'hydrogène gazeux qui évite un accroissement excessif de la pression. Cette évaporation permanente correspond à une perte en poids d'environ 1% par jour (chiffre qui dépend de la taille du réservoir, et peut être de seulement 0,3% pour des citernes de quelques dizaines de mètres cubes), elle est un des inconvénients majeurs du stockage de l'hydrogène sous la forme liquide. Dans le cas de l'application à l'automobile, l'utilisateur ne peut laisser son véhicule dans un lieu confiné. A la rigueur, cela peut se faire au maximum pendant deux à trois jours avec des réservoirs résistants à des pressions de 0.5 à 0.8MPa comme ceux équipant certains prototypes de la firme BMW (735i ; 750hl ; Mini Cooper et 745h). Pour de grosses installations fixes, on peut imaginer une récupération

Le De cet hydrogène par Cryo adsorption dans des enceintes supportant la pression et qui, réchauffées à la température ambiante, deviendront des réservoirs d'hydrogène comprimé sans dépense supplémentaire d'énergie.

Intéressant en rapport volume stocké/volume du réservoir, l'hydrogène liquide a été utilisé par certains constructeurs automobiles pour équiper leur prototype de voiture à hydrogène. Ces réservoirs d'hydrogène liquide, de capacité de l'ordre de 150L, ont ainsi équipé des automobiles à pile à combustible (Daimler-Chrysler Necar 4 ; General-Motors Opel/Zafira/Hydro-Gen1 etc...) ou à moteur thermique (BMW). Si le rapport poids d'hydrogène liquide/poids du réservoir augmente avec la taille du récipient, il reste relativement faible. Ainsi, les réservoirs BMW contenant 9.5kg d'hydrogène pèsent 145kg, soit un rapport en poids de 6.5%. Pour le gaz comprimé, ce rapport est seulement de 1.25% pour les tubes courants à 22MPa mais peut atteindre 10% pour les réservoirs composites à 70 MPa.

Un autre exemple de l'utilisation de l'hydrogène liquide concerne l'aéronautique. En effet depuis un demi-siècle, des turboréacteurs à hydrogène ont été mis au point et essayés dans diverses parties du monde et, dans tous les cas, c'est de l'hydrogène liquide qui est embarqué. Les premiers réservoirs étaient en nacelles accrochées à l'extrémité des ailes comme le sont les réservoirs supplémentaires de kérosène. Plus récemment, et en particulier pour le Cryoplane, un projet européen d'avion à hydrogène dérivé de l'Airbus A300, a adopté le principe d'un réservoir cylindrique placé au-dessus de la cabine pressurisée.,

C'est en fait dans le domaine de l'aérospatial que l'hydrogène liquide est le plus utilisé mais nous n'aborderons pas ici ce sujet qui sort du cadre de ce travail.

2.2 Transport et distribution

L'hydrogène sous la forme liquide offre le meilleur rapport quantité stockée/volume, et donc, a priori, devrait être bien adapté au stockage à bord des voitures particulières. Malheureusement, la faible ébullition du liquide due aux inévitables pertes thermiques, si réduites soient elles, exige un dégagement permanent d'hydrogène pour éviter l'accroissement de la pression dans le réservoir (voir plus haut). Cette même technologie devrait être mise en application par le nouveau consortium GM/BMW.

D'un point de vue transport jusqu'aux points de distribution, le transport de l'hydrogène liquide par camion est courant pour l'alimentation de clients industriels. Certaines stations-services à hydrogène de démonstration mises en œuvre dans de nombreux pays sont également alimentées à l'aide de camions d'hydrogène liquide. L'hydrogène est contenu dans des réservoirs cryogéniques cylindriques à l'image des camions citernes transportant des liquides. Ces véhicules peuvent transporter jusqu'à 3,5 t d'hydrogène liquide pour un poids total de 40t.

Transport sous forme liquide par camion est plutôt réservé à des applications nécessitant des quantités moindres, comme l'industrie du verre, ou une pureté extrêmement élevée comme l'industrie électronique

Le fait que l'hydrogène liquide soit dense et que les réservoirs cryogéniques le contenant peuvent avoir de très importantes capacités suggère assez naturellement le transport par mer depuis les lieux pouvant avoir une grande capacité de production à ceux de forte consommation. C'est ce qu'ont prévu les projets japonais WE-NET et avait envisagé le projet euro-Québec EQHHPP en adaptant à l'hydrogène liquide ce qui se fait pour le gaz naturel liquéfié.

Les prototypes japonais sont deux cargos de 200000 m³ pouvant transporter 14000 t d'hydrogène liquide contenu dans quatre réservoirs sphériques pour l'un et deux réservoirs prismatiques pour l'autre. Le rayon d'action de ces navires est d'environ 11000 km.

L'idée de base du projet EQHHPP était de transporter par mer, vers l'Europe, de l'hydrogène produit au Québec par électrolyse de l'eau, grâce aux importantes ressources hydroélectriques de ce pays. L'hydrogène liquide aurait été contenu dans de grands réservoirs cryogéniques sphériques à double paroi de 3000 m³. Chacun de ces containers aurait été fixé sur une barge flottante permettant un déplacement aisé. Pour le transport à grandes distances, elles auraient été réunies par cinq sur une plate-forme à demi immergée d'un navire spécialement adapté.

Quant à la distribution aux usagers, deux possibilités sont envisageables :

- Transfert de l'hydrogène liquide : le maniement de l'hydrogène liquide est délicat

: sa température est très basse (-253 °C) et sa vapeur (de l'hydrogène gazeux) est inflammable. Néanmoins, il fait l'objet d'une technologie parfaitement maîtrisée par le secteur de l'aérospatial pour le remplissage des réservoirs de fusée, un savoir-faire qui demande à être adapté aux spécifications et aux critères économiques de l'industrie automobile. On peut ainsi concevoir une station de distribution d'hydrogène liquide comme étant dans son principe constituée d'un gros réservoir d'hydrogène liquide d'où l'on soutire les quantités demandées par une légère pressurisation. Pour réduire la durée des transferts et limiter la consommation d'hydrogène liquide, il faut que le réservoir à remplir ne soit pas réchauffé, c'est à dire qu'il ne soit pas complètement vide d'hydrogène liquide, une contrainte complémentaire pour l'utilisateur.

- Echange de réservoirs : une solution qui jusque-là n'a pas été expérimentée. Le remplacement du réservoir vide par un plein exigerait un équipement de manutention mais l'opération,

outre sa relative rapidité, pourrait présenter l'avantage de reporter le transfert de l'hydrogène liquide hors la présence des clients de la station-service.

3 Stockage et distribution sous forme solide

3.1 Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbons actifs

L'adsorption d'hydrogène par un solide est l'augmentation de la densité de ce gaz à la surface du solide par l'effet des forces intermoléculaires. Cette adsorption augmente avec la pression du gaz et plus la température est basse. Ce phénomène de surface, purement physique et réversible, ne peut être utilisé pour stocker un gaz qu'avec un solide à grande surface spécifique, donc à la fois très divisé, sous forme de fine poudre, et très poreux. Les matériaux les plus couramment utilisés, les charbons actifs, sont constitués par des microcristaux de graphite dont l'enchevêtrement forme un réseau de pores ayant des diamètres de l'ordre du nanomètre. Lorsqu'elles sont cumulées, les surfaces de ces pores représentent une surface active considérable pouvant atteindre plusieurs milliers de m^2 par gramme de charbon et sur laquelle viennent s'adsorber les molécules des gaz. La densité par unité de surface des atomes de carbone, constituant les parois des pores et les surfaces externes des microcristaux, est à l'origine de l'importante attraction exercée par les parois des pores sur les molécules des gaz. Dans le cas de l'hydrogène l'interaction de la molécule H_2 avec les atomes de carbone n'est pas très forte mais elle est suffisante pour que, à une température de 293 K et la pression de 1 bar, la densité des atomes adsorbés au voisinage de la surface des parois des pores soit supérieure par un facteur 10 à la densité de l'hydrogène à la même température et à la même pression. De ce fait, un stockage d'hydrogène avec un réservoir rempli de matériaux poreux carbonés est envisageable et cela même si la présence du matériau réduit le volume disponible pour le stockage par rapport à la situation où le réservoir est vide. Cette réduction est compensée par l'adsorption sur la surface des parois des pores qui peut atteindre jusqu'à 2620 m^2 par gramme et une masse d'hydrogène adsorbée de $\sim 0,1$ gramme d'hydrogène par gramme de charbon actif. Avec l'hypothèse que les parois des pores soient suffisamment séparées pour que deux couches d'hydrogène puissent s'y intercaler, il est possible d'obtenir une masse d'hydrogène adsorbée de $\sim 38 \text{ kg/m}^3$, similaire à la densité de l'hydrogène à 293 K sous une pression de 400 bars (40MPa).

Cette estimation des possibilités du stockage par adsorption est une limite supérieure compte tenu de la géométrie très favorable des pores du matériau idéal et des caractéristiques de densité attribuées à l'hydrogène adsorbé. De plus, les conditions de pression et de température modifient les avantages espérés de l'utilisation de l'adsorption. A très forte pression, le stockage par adsorption perd ses caractéristiques favorables, en premier lieu parce que l'augmentation de l'adsorption y est alors relativement plus faible et ensuite parce que la densité du gaz sous pression devient semblable à celle des couches du gaz adsorbées près des parois des pores. De plus, aux hautes températures, l'agitation thermique des molécules affaiblit l'effet

Confinant de l'interaction attractive entre molécules et atomes de carbone près des parois, ce qui réduit la densité des couches adsorbées. Ainsi, lorsque les effets de température et de pression sont pris en compte, le calcul montre que le charbon actif modèle discuté ci-dessus permet à une température de 293 K de stocker 14 kg/m^3 à 100 bars, soit une masse d'hydrogène par m^3 équivalente à celle obtenue par compression à 200 bars et même température.

De nombreuses expériences et calculs ont été réalisés pour évaluer les propriétés d'adsorption effectives des charbons actifs réels dont le réseau de pores et la surface adsorbant associée diffèrent notablement de ceux du cas idéal ci-dessus. Une synthèse récente des résultats expérimentaux obtenus sur les charbons actifs donne les possibilités actuellement offertes par le stockage de l'hydrogène par

adsorption. L'efficacité de ce mode de stockage par rapport à celui fondé sur la compression est bien établi dans le domaine de températures de 77 K à 150 K et des pressions de l'ordre 100 bars. Le gain de capacité de stockage est de l'ordre de 100 % à 77 K et de 50 % à 150 K. Malheureusement à la température ambiante le gain d'efficacité devient marginal dans le domaine de pressions de 1 à 200 bars.

3.2 Stockage de l'hydrogène par adsorption sur nanotubes de carbone

Les charbons actifs actuels ne semblent pas avoir les capacités d'adsorption aptes à réaliser un stockage avantageusement concurrent du stockage par compression à température ordinaire, de nombreux travaux ont été entrepris pour estimer les capacités de matériaux carbonés poreux dont les caractéristiques du réseau de pores se rapprochent de celles du matériau idéal mentionné ci-dessus. De tels matériaux peuvent être formés par des nanotubes de carbone.

Les nanotubes de carbone sont obtenus par l'enroulement cylindrique d'une partie d'un plan basal de graphite. Le diamètre d'un nanotube augmente en fonction de la dimension de la partie du plan de graphite constituant sa paroi. Cette configuration de nanotubes est l'une des plus compactes possibles.

L'estimation théorique de la capacité d'adsorption d'un tel arrangement de nanotubes est possible. Pour que la quantité d'hydrogène stockée dans un volume contenant une configuration de nanotubes parallèles devienne similaire ou supérieure à celle stockée dans ce même volume par compression, l'espace interne des nanotubes doit être accessible à l'hydrogène et la distance minimale entre les parois des tubes de l'ordre de 6Å. Si ces conditions sont remplies, aux températures inférieures 150K et pressions inférieures à 50bars, le stockage par adsorption dans un faisceau de nanotubes parallèles est nettement plus avantageux que celui basé sur la compression. Cependant cet avantage n'est pas retrouvé à 293K pour des pressions inférieures à 200 bars.

Dans la pratique si le stockage par adsorption exige de grandes surfaces spécifiques, il nécessite également une densité apparente des adsorbants la plus élevée possible afin d'emmagasiner un maximum de gaz dans un volume donné. Cela peut être obtenu par compactage des adsorbants, mais cette opération n'est guère possible avec les charbons actifs conventionnels ; en revanche, d'après de premières expériences, elle l'est avec des nanotubes, un intérêt évident pour ce nouveau matériau.

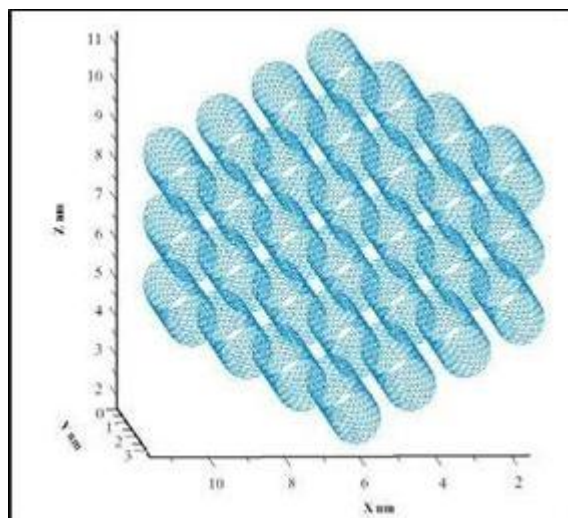


Figure 29 : Représentation schématisée d'un faisceau de nanotubes

3.3 Stockage dans les hydrures ou stockage par absorption

Une autre méthode de stockage de l'hydrogène, dite absorption, est fondée sur la formation

d'hydrures métalliques solides. L'hydrogène moléculaire s'absorbe en effet dans une large variété de métaux et d'alliages métalliques. Cette absorption résulte de la combinaison chimique réversible de l'hydrogène avec les atomes composant ces matériaux, liaison dite liaison métallique. Les composés ainsi formés sont appelés hydrures métalliques. Certains métaux (V, Pd) ou composés intermétalliques (ABn avec A correspondant à Y, Zr ou un lanthanide et B un métal de transition ou encore l'association sodium aluminium dopé au titane etc.) sont connus pour leurs capacités à adsorber de façon réversible de grandes quantités d'hydrogène. Leur pouvoir de stockage est souvent tel que la quantité d'hydrogène présent dans 1cm³ d'un hydrure peut dépasser celle présente dans 1cm³ d'hydrogène liquide. En revanche, le poids d'hydrogène absorbé, exprimé en pourcentage du poids de l'alliage métallique ou métal absorbant demeure inférieur à 7%. Cependant, en dépit de la faible contribution de l'hydrogène aux poids des hydrures, la densité (~10 fois celle de l'essence) et le prix des métaux et alliages donnant lieu à la formation de ces composés sont élevés et contrecarrent leurs utilisations à grande échelle. De plus l'hydrogène absorbé doit être très pur si l'on veut conserver la capacité d'absorption sans dégradation avec la répétition des cycles absorption – désorption.

C'est sous la forme microcristalline que les alliages en question s'avèrent les plus adaptés au stockage de l'hydrogène en particulier pour ce qui est de sa diffusion et donc des cinétiques d'absorption et de désorption mais également pour augmenter la cyclabilité. De tels alliages microcristallins sont obtenus par broyage mécanique de leurs constituants métalliques. Très souvent, au cours de cette préparation, de petites quantités de dopant sont ajoutées pour soit abaisser la pression et la température de l'hydrogénation, soit augmenter la vitesse de désorption et en abaisser la température soit, mieux encore, les deux à la fois.

L'un des intérêts du stockage dans les hydrures est de minimiser le risque associé au stockage d'importantes quantités d'hydrogène.

Le poids des adsorbants est une contrainte importante pour un stockage mobile, en effet dans un stockage de 100litres, le poids des adsorbants peut être aussi élevé que 800 kg. Comme déjà indiqué ci-dessus, on note le faible intérêt pour le stockage dans des nanotubes à température ambiante et basse pression. Si les alanates de sodium, objets d'études récentes, offrent des capacités de stockage massique intéressantes, 5% voire plus, ils ont le double inconvénient de ne désorber qu'à 220°C et de demander des conditions de réhydrogénation sévères : 150°C et 17Mpa. Il semble néanmoins que par dopage on puisse espérer améliorer les conditions d'utilisation de ces alanates ; ainsi par exemple, un dopage au titane permettrait d'hydrogéner à seulement 100°C sous 10Mpa et de désorber à 150 °C sous 0.05Mpa tout en conservant une capacité de stockage massique de 4%.

D'un point de vue pratique, il faut tenir compte des effets thermiques liés à l'hydruration (adsorption ou remplissage) et à la déhydruration (désorption ou vidange). L'hydruration est fortement exothermique (~150kJ/kg) et la chaleur produite nécessite d'être évacuée. A l'inverse la déhydruration est endothermique et nécessite un apport de chaleur. Les températures de la réaction d'hydruration sont typiquement situées entre 300 et 650 K à des pressions de 0.1 à 10MPa. Des protocoles ont été proposés pour l'utilisation des hydrures à bord de véhicules où on se sert de la chaleur produite par le fonctionnement du moteur pour la désorption, l'adsorption devant cependant s'accompagner d'un refroidissement du réservoir. Pour de telles applications mobiles ce sont plutôt les hydrures de magnésium et les alanates qui sont retenus alors que pour les applications stationnaires, on utilise les hydrures à base d'alliages (lanthane-nickel, calcium-nickel, zirconium-manganèse, fer-titane).

Un cas particulier qui se distingue des hydrures précédents à liaisons métalliques est celui du borohydrure de sodium, NaBH₄, qui en présence d'un catalyseur (à base de cobalt, ou de ruthénium) réagit avec l'eau pour produire de l'hydrogène et du borate de sodium. Le processus est réversible.

Cela revient à dire que, dans la pratique, on peut obtenir de l'hydrogène à partir

D'une solution de borate de sodium dans l'eau en mettant celle-ci en présence d'un catalyseur. Bien que simple dans son principe et, à priori, adapté à l'automobile ce mode de stockage n'est pas encore développé en raison du coût élevé du catalyseur et de la technologie délicate du recyclage du borate de sodium.

Jusqu'à ce jour, de par le prix et le poids des composés et métaux adsorbants, la formation d'hydrures semble un procédé applicable au stockage de l'hydrogène de préférence en statique ou en unité mobile lorsque le poids n'est pas primordial (gros véhicule, train, navire...) et ce, dans des conditions où les contraintes de coûts demeurent marginales.

3.4 Stockage de l'hydrogène dans des billes de verre

Le stockage de l'hydrogène dans des microbilles creuses de verre est basé sur la propriété du verre d'être, à froid, étanche à l'hydrogène et perméable à haute température. Les microbilles sont donc introduites dans l'enceinte d'un réacteur, portées à haute température (350 °C) en présence d'une haute pression d'hydrogène. Dans ces conditions, le gaz diffuse à l'intérieur de la bille sous l'effet de l'équilibrage des pressions intérieure et extérieure. Les billes pleines d'hydrogène sont alors refroidies et extraites du réacteur. La résistance mécanique du verre leur permet d'atteindre des pressions d'éclatement d'environ 1500bars pour un diamètre de 12µm et une épaisseur de 2µm. La restitution de l'hydrogène s'effectue soit de façon réversible en chauffant le verre pour le rendre à nouveau perméable, soit de façon irréversible en broyant les billes. Ce mode de stockage est encore à l'état de recherche pure et ne sera pas plus amplement développé ici.

3.5 Distribution

Le stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques, est en rapport quantité stockée

– Volume du réservoir trois fois supérieur à celui du gaz comprimé et offre en cela de l'intérêt pour la voiture particulière. En revanche en raison du poids élevé des hydrures métalliques, le pourcentage poids stocké – poids du réservoir, quelques 1%, est le plus défavorable de tous les modes de stockage. Des réservoirs à hydrures à base de titane équipaient les premiers véhicules légers à pile à combustible à hydrogène japonais. Ce fut le cas dès 1991 pour les automobiles de démonstration Mazda HRX et HRX-2 et en 1997 Demio FCEV. Ce fut également le cas des modèles Honda FCX-V1 (1999) et Toyota RAV4-EV1 et FCHV3 présentés en 1996 et 2001. A côté de ces stockages à hydrures réversibles, le prototype Natrium de Daimler-Chrysler (2001) possède un stockage à hydrure particulier, NaBH₄, qui lui délivre son hydrogène par action de l'eau en présence d'un catalyseur.

Concernant la distribution proprement dite, il n'est guère possible d'envisager un transfert direct car l'hydruration qui correspond au remplissage est très exothermique, il exige donc un Refroidissement énergétique du réservoir et de plus, il est un processus physico-chimique lent. Un remplacement du réservoir vide par un plein pourrait être une meilleure solution à la condition, là encore, de disposer d'un équipement de manutention adapté vu le poids élevé, 100 kg ou plus, des réservoirs à hydrures.

4 Conclusion sur la distribution et le stockage de l'hydrogène

- Conditionnement et stockage :

Tableau 16 : Performance des différents types de stockage d'hydrogène

Principe de stockage de l'hydrogène			Concentration massique (g d'H ₂ /kg)	Concentration volumique (g d'H ₂ /L)	Exemple de véhicule
Stockage liquide (cryogénique)			70	30	<i>Fever</i> (Renault)
Stockage gazeux	Vessie + fibres de C	Haute pression (700 bar)	55	50	<i>Hydro-Gen</i> (PSA) (1)
		Basse pression (300 à 350 bar)	40	20	Taxi PAC <i>Necar 4 Adv.</i>
		Microbilles	55	20	–
Stockage « solide »	Hydrures		10 à 30	Jusqu'à 40	<i>FCEV 1</i> (Toyota)
	Adsorption sur charbon actif (– 196 °C)		108	40	–
	Nanotubes		750 (2)	–	–

(1) Programme européen *Joule 3* coordonné par PSA, avec les participants suivants : Air Liquide, CEA, De Nora, Renault et Solvay.
(2) Expériences publiées dans la littérature mais jamais confirmées.

En conclusion, étant donné les pertes lors du stockage et de la distribution, il s'avère que pour que l'utilisation de l'hydrogène soit rentable à tout point de vue, il est nécessaire de limiter au maximum les transports. Pour ce faire, il est donc nécessaire de multiplier les points de production de l'hydrogène, de se tourner vers des productions décentralisées et aussi d'opter pour une distribution en grande quantité via des gazoducs existants et/ou à construire.

Du point de vue du stockage, au regard de ce qui a été dit précédemment, la conclusion reste encore mitigée. Il est donc difficile de déterminer le meilleur mode de stockage. Les stockages sous forme liquide et sous forme gazeuse sont utilisés tous les deux de par le monde pour diverses applications stationnaires ou mobiles. Les stockages sous forme solide sont quant à eux encore plus à l'état de recherche et développement mais s'avèrent prometteurs pour l'avenir. Finalement, dans l'état de l'art actuel, il est certain que de nombreuses études doivent encore se poursuivre afin d'améliorer les divers modes de stockage et afin de choisir le meilleur d'entre eux en tenant compte en plus des divers impacts environnementaux et des cycles de vie de ces moyens de stockage et de distribution (fabrication, consommation d'énergie et de matière première).

Chapitre 05

Résultats et discussion

Introduction

L'énergie est un des défis majeurs des sociétés modernes. En effet, elle doit être largement disponible, à un prix acceptable et environnementalement vertueuse pour justifier son utilisation massive dans les usages essentiels. Une stratégie de recherche et déploiement doit donc non seulement satisfaire ces critères mais aussi refléter les potentiels et les limitations techniques et économiques des technologies considérées.

L'un des principaux défis d'une société d'avenir en quête de développement durable est d'atteindre une utilisation économiquement optimale des sources primaires disponibles combinées avec l'hydrogène et les piles à combustible de façon à obtenir le plus tôt possible un impact sur le changement climatique et la sécurité énergétique tout en assurant la compétitivité industrielle et la croissance économique.

L'idée d'une économie de l'hydrogène et des piles à combustible n'a jamais paru aussi évidente : les prix très fluctuants du pétrole, les interrogations sur le réchauffement climatique et la croissance alarmante de la demande en énergie ont souligné l'immensité et l'urgence du défi énergétique global.

Certes, l'hydrogène est considéré comme un vecteur d'énergie potentiel flexible et a priori respectueux de l'environnement. Il pourrait donc non seulement conduire à une réduction importante des émissions de gaz à effet de serre, mais aussi grâce à sa flexibilité, augmenter la sécurité de l'approvisionnement énergétique. Comme vecteur d'énergie secondaire, l'hydrogène peut être produit à partir d'une grande variété d'énergies primaires, améliorant ainsi la sécurité d'approvisionnement énergétique grâce à sa plus grande diversité.

De plus, tous les combustibles contenant de l'hydrogène peuvent être utilisés dans les applications stationnaires des piles à combustible, apportant ainsi une grande flexibilité pour la cogénération.

Les technologies de l'hydrogène et des piles à combustible correspondent parfaitement à la stratégie de l'Europe d'atteindre une économie de l'énergie durable utilisant davantage les sources d'énergie internes (renouvelables) et locales. En cela, les vecteurs d'énergie hydrogène et électricité se complètent grâce à un stockage amélioré, facilitant ainsi l'intégration d'une énergie électrique décentralisée dans le monde de l'énergie.

La production d'hydrogène pour les applications industrielles est déjà largement répandue, mais les piles à combustible sont la première technologie applicable à de nouvelles et plus larges opportunités. D'un rendement élevé et potentiellement silencieux, ces convertisseurs

D'énergie intrinsèquement propres peuvent s'adapter à un vaste domaine d'applications commerciales, incluant les appareils portables, des systèmes de cogénération de petite et grande taille dans les secteurs résidentiels et industriels, aussi bien que les transports routiers, ferroviaires, maritimes et aériens.

La vision à long terme implique une pénétration significative d'un hydrogène produit sans émission de carbone associée, autour de 2030-2050, maximisant ainsi la réduction des émissions de gaz à effet de serre et d'autres polluants.

Les futures voies hydrogène et piles à combustible ne seront commercialement viables que lorsque les exigences de performances, durée de vie, coût et sécurité, aussi bien pour les piles à combustible que pour la chaîne de production-distribution de l'hydrogène seront satisfaites.

1. Tableau de synthèse et résultats :

Le tableau de synthèse présenté sur les deux diapositives suivantes classe les différents procédés de production d'hydrogène selon les matières premières utilisées, l'efficacité de production d'hydrogène et le degré de maturité.

Code couleur pour la compréhension du tableau :

Code couleur	Matières premières	Rendement	Maturité
	Procédé émetteur de gaz à effets de serre	Très faible en l'état actuel	Long terme
	Procédé émetteur de gaz à effets de serre mais optimisé pour en réduire l'impact	Faible en l'état actuel de la technologie	Moyen terme
	Procédé potentiellement propre si l'énergie d'origine en amont est renouvelable	Rendement moyen	Court terme
	Procédé parfaitement neutre en CO2	Rendement élevé	Commerciale

L'électrolyse et notamment l'électrolyse alcaline est la meilleure alternative à court terme aux procédés émetteurs de gaz à effets de serre en matière de rendement et de maturité technico-économique à condition d'employer une électricité produite à partir d'énergies renouvelables.

Les procédés biologiques et photoniques sont prometteurs en raison de leur caractère 100% vert. En revanche, leurs rendements doivent être améliorés et nécessitent encore d'importants travaux de R&D

Procédé	Matières premières	Rendement	maturité
Vaporeformage	hydrocarbures	70 à 85 %	Commerciale
Oxydation partielle	hydrocarbures	60 à 75 %	Commerciale
Reformage autothermique	hydrocarbures	60 à 75 %	Court terme
Reformage plasma	hydrocarbures	85 %	Long terme
Électrolyse alcaline	Eau + électricité	50 à 60 %	Commerciale
Électrolyse PEM	Eau + électricité	55 à 70 %	Court terme
Electrolyse à oxyde solide	Eau + électricité + chaleur	Proche de 90%	Moyen terme
Thermolyse	Eau + chaleur	ND	Long terme
Cycle thermochimique	Eau + chaleur	ND	Long terme
Décomposition photocatalytique	Eau + lumière + photocatalyseur	Faible	Long terme

Procédé	Matière première	rendement	maturité
Photoélectrolyse	Eau + lumière	12-18 %	Long terme
Gazéification	Biomasse, charbon, coke	35-50 %	Commerciale
Pyrolyse	Biomasse, charbon, coke	35-50 %	Commerciale
Biophotolyse directe	Eau + lumière + enzymes	0,5%	Long terme
Biophotolyse indirecte	Eau + lumière + enzymes	Environ 20%	Long terme
Photo-fermentation	Biomasse + lumière	En moyenne 3,5 mol d'H ₂ par mole de glucose	Long terme
Fermentation sombre	Biomasse	60 à 80 %	Long terme
Fermentation séquentielle	Biomasse + lumière	Environ 5 mol d'H ₂ par mole de glucose	Long terme
Fermentation combinée	Biomasse + lumière	Environ 5 mol d'H ₂ par mole de glucose	Long terme
Electrolyse microbienne	Bactéries + électricité	ND	Long terme

2. Considérations environnementales

D'un point de vue environnemental, a priori l'utilisation d'hydrogène comme combustible n'engendre ni pollution, ni autre impact environnemental, hormis les risques liés à l'utilisation d'un gaz explosif. Ce premier constat lié à un seul aspect a pour conséquence le mythe parfait et la solution idéale qu'est, soi- disant, l'économie hydrogène. Mais pour juger de l'intérêt des filières hydrogène dans l'absolu, en termes de rendement énergétique, de coût, mais aussi d'impact sur l'environnement, il est indispensable de réaliser un bilan global de la production du gaz à son utilisation finale, en passant par son transport et son stockage. En étudiant plus profondément les différentes technologies et autres aspects pour obtenir cette utilisation massive d'hydrogène, il apparaît que l'utilisation de l'hydrogène sans aucun rejet est une utopie. En effet, si dans un premier temps on considère la production de l'hydrogène, il apparaît clairement que les impacts environnementaux ne sont pas nuls et ce quel que soit le mode de production. Pour reprendre ce qui a déjà été dit plus haut, en résumé, les impacts sont les suivants :

- Production d'hydrogène à partir de combustibles fossiles : impacts liés notamment au dégagement de dioxyde de carbone, d'oxydes d'azote et de soufre
- Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau : la filière électrolytique varie avec le mode de production de l'électricité utilisé au départ.
 - o Les impacts sont donc liés à la production de l'électricité à partir de combustible fossiles (notamment CO₂) ou fissiles (déchets radioactifs).
 - o Si l'électricité est produite à partir d'énergies renouvelables les impacts sont moindres mais pas nuls : effets sur le paysage et la faune et flore des éoliennes, impacts dus aux barrages hydrauliques, impacts dus à la production des cellules photovoltaïques, impacts dus à

La surintensité de la production de biomasse, impacts dus à la production des catalyseurs et électrolytes

- Production d'hydrogène par décomposition thermochimique de l'eau : impacts liés à la

production des divers produits chimiques utilisés dans les cycles thermochimiques et impacts dus à la production de la chaleur nécessaire aux réactions chimiques.

- Production d'hydrogène par photo-électrolyse : impacts liés à la production des cellules photo-électrolytiques.
- Production d'hydrogène par des microorganismes : peu d'impacts environnementaux hormis l'élimination et le traitement des boues de microorganismes morts mais cette production est encore très méconnue car à l'état expérimental.
- Production d'hydrogène par transformation thermochimique de la biomasse : impacts dus au dégagement de CO₂, de NO_x et de soufre et épuisements des sols suite à leur surexploitation.

En dehors de ces impacts liés à la production d'hydrogène, il y a d'autres effets négatifs dus notamment au stockage et la distribution. En effet, quel que soit le mode de stockage et de distribution de l'hydrogène, cette opération a divers impacts liés à la consommation d'énergie nécessaire pour la compression, la liquéfaction, l'hydruration et l'adsorption. Un autre impact du stockage est aussi la fabrication des réservoirs. De plus, si la société actuelle optait pour une économie basée essentiellement sur l'hydrogène comme vecteur d'énergie, la distribution de celui-ci nécessiterait la construction de nombreuses infrastructures pour combler les besoins énergétiques des particuliers. Cette construction engendre aussi des impacts environnementaux non négligeables.

Enfin, les derniers impacts sont dus à l'utilisation même de l'hydrogène ou plus précisément dus à la fabrication des appareils utilisant celui-ci. Notamment, la fabrication des piles à combustible, des membranes en polymères, des électrolytes et des catalyseurs utilisés dans ces piles.

Selon plusieurs études¹ réalisées dans le but d'établir de façon plus précise l'intérêt des filières hydrogène en matière d'émission de gaz à effet de serre (GES) et de consommation d'énergie, un véhicule PAC alimenté par de l'hydrogène comprimé produit par électrolyse alimentée par de l'énergie éolienne ou issue de la biomasse présente les meilleurs résultats en termes de rejet de gaz à effet de serre. En termes de consommation énergétique, ces solutions s'avèrent parmi les plus performantes même si le gain reste faible, en particulier, par rapport aux véhicules hybrides (véhicule associant un moteur à combustion interne et un moteur électrique).

Le véhicule PAC alimenté par de l'hydrogène produit à partir d'électricité "standard" présente quant à lui des bilans contrastés. Si l'origine de cette électricité est le nucléaire, le résultat est excellent en termes de rejet de gaz à effet de serre, mais beaucoup plus médiocre en termes de consommation globale d'énergie. Si l'électricité est produite à partir de la répartition moyenne actuelle européenne des différents modes de production, alors la filière ne présente aucun avantage ni vis-à-vis des émissions de GES, ni en termes de consommation d'énergie. Il faudrait donc une modification profonde des systèmes de production d'électricité en Europe avec un développement massif des énergies renouvelables ou une large diffusion des technologies de capture et du stockage géologique du CO₂.

Les solutions PAC utilisant de l'hydrogène ex-gaz naturel présentent un bon bilan, puisqu'elles permettent une réduction de 30% en consommation d'énergie et de près de 50 % en rejet de gaz à effet de serre par rapport à la référence gazole. Ce gain est bien évidemment moindre si on le compare à la solution hybride puisqu'il n'est plus que de 35 % pour les rejets de gaz à effet de serre et de 15 % environ pour ce qui est de la consommation d'énergie. Par ailleurs, on notera l'effet négatif de la liquéfaction qui pénalise de près de 30% cette option par rapport à la solution « hydrogène comprimé », aussi bien en termes de consommation d'énergie que d'émissions de gaz à effet de serre.

Il faut également souligner que le bilan « effet de serre » de ces options à base de gaz naturel pourrait être amélioré, si elles sont envisagées avec capture et stockage géologique du CO₂ généré.

Les solutions PAC avec reformeur embarqué n'offrent que très peu d'avantages par rapport aux solutions à moteur à combustion interne.

L'option où l'hydrogène est généré à partir de charbon n'offre que peu ou pas d'avantages par rapport aux références essence ou gazole. Pour être envisagées sur le long terme, ces options devront recourir à la capture et au stockage géologique du CO₂ produit.

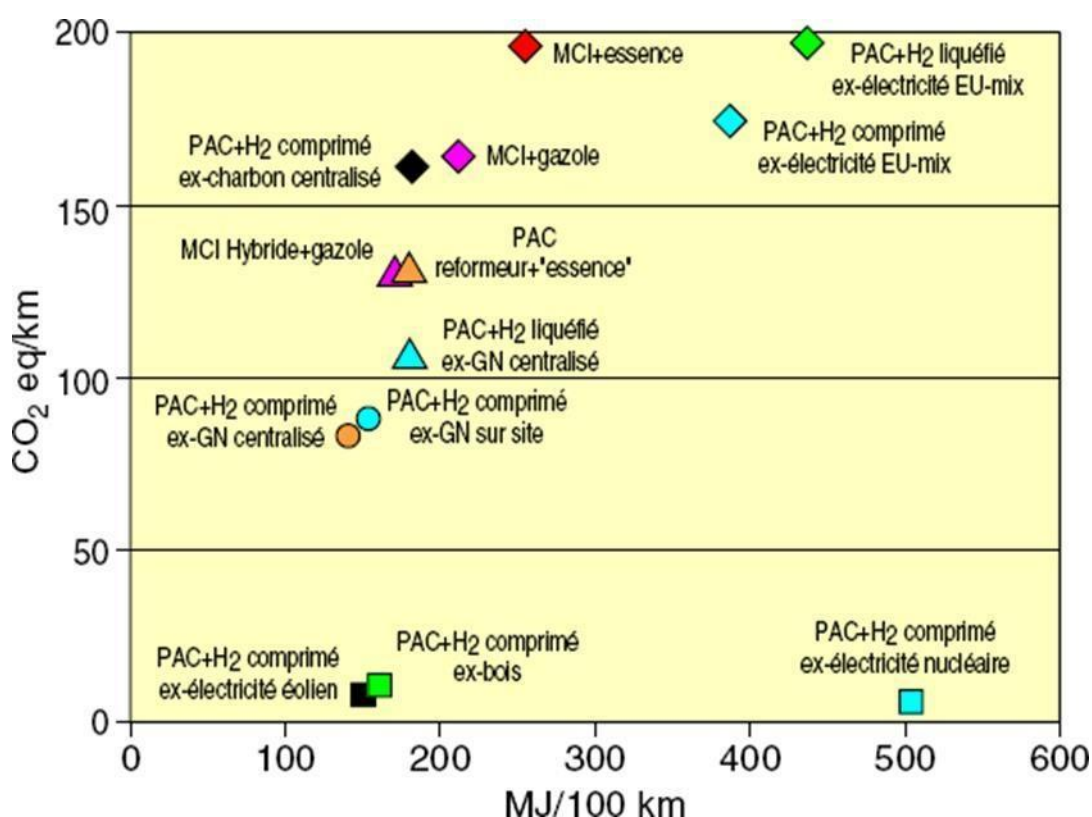


Figure 30 : Résultats « du puits à la roue » des principales filières hydrogène (Source : « Well-to-Wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context », EUCAR, JRC, CONCAWE, November 2013)

Loin de faire une analyse complète et une liste exhaustive des impacts environnementaux, ces quelques exemples montrent bien que l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur alternatif d'énergie est loin d'être une solution miraculeuse aux problèmes liés à la consommation d'énergie.

Néanmoins, la production d'hydrogène à partir des diverses énergies renouvelables et son utilisation dans des piles à combustible génèrent relativement peu de rejets et impactent peu l'environnement, en comparaison avec l'utilisation des énergies fossiles.

3. Considérations économiques

Si certaines des options hydrogène avec piles à combustible permettent un gain environnemental net par rapport aux solutions conventionnelles, d'un point de vue rejet de gaz à effet de serre, elles sont aussi de loin les plus coûteuses.

D'un point de vue purement économique, le choix du mode de stockage de l'hydrogène (comprimé ou liquéfié) à bord du véhicule est difficile à faire. En effet, les résultats obtenus sur ces deux filières restent très proches : les consommations énergétiques importantes du stockage d'hydrogène sous forme liquide sont compensées par des coûts moindres comparés à ceux sous

Pression (350 ou 700bar). Les constructeurs ayant principalement orienté leurs démonstrateurs vers l'option stockage sous haute pression, seule cette option sera considérée ici.

Pour ces filières hydrogène comprimé, la fourchette des valeurs de coût "du puits au réservoir" se situe entre 20 et 50€/GJ. L'option la plus économique est celle utilisant le gaz naturel comme matière première, les solutions à base de charbon et de biomasse (ici le bois) sont entre 5 et 20% plus onéreuses. Par ailleurs, l'électrolyse de l'eau présente les coûts les plus élevés (de 35 à 55€/GJ). Bien évidemment, cette hiérarchie évolue en fonction du prix du gaz naturel. À titre de comparaison, les filières traditionnelles des carburants pétroliers offrent un coût "du puits au réservoir" de 18€/GJ (pour un prix du brut de référence de 60\$/baril (prix en 2006)). Étant donné les prix toujours croissants des produits pétroliers, la filière de production d'hydrogène à partir d'énergies renouvelables pourrait vite devenir compétitive mais actuellement le prix de l'hydrogène est encore 2 à 3 fois plus cher par rapport aux combustibles fossiles.

Dans le futur, des gains restent possibles sur l'ensemble de la chaîne hydrogène et tout particulièrement sur l'étape de distribution qui, contrairement aux carburants liquides pétroliers, est un poste de dépenses important.

Mais le coût de l'hydrogène "du puits au réservoir" n'est pas tout. En effet, il convient d'évaluer si la diminution de consommation du véhicule ne compense pas le coût élevé de l'hydrogène. Du fait de l'incertitude majeure actuelle sur l'évaluation des coûts des PAC et de leur évolution à long terme, l'hypothèse la plus favorable que le véhicule équipé de PAC possède le même prix d'achat et d'entretien que le véhicule conventionnel est pris. Le coût aux 100 km restent supérieurs de 15 à plus de 100 % pour les options hydrogène/pile à combustible à celui des solutions conventionnelles et de leurs évolutions.

Cette conclusion a été obtenue selon l'hypothèse forte que la PAC est proposée à un coût équivalent à celui des moteurs à combustion interne. On sait aujourd'hui que cela est loin d'être le cas : le coût des piles fabriquées à quelques exemplaires est supérieur à 3000 €/kW, comparé aux 30 à 50 €/kW pour les moteurs à combustion interne conventionnels, produits, il est vrai, en masse. Mais, même en émettant l'hypothèse d'une production des piles à grande échelle (plusieurs centaines de milliers d'exemplaires), l'avantage reste au moteur à combustion interne. En effet, le coût de production des PAC resterait compris entre 100 et 200 €/kW, soit trois à quatre fois plus qu'un moteur conventionnel (et ceci sans prendre en compte les moteurs électriques nécessaires à faire avancer le véhicule).

Parmi les éléments qui constituent la PAC, la membrane de la pile mais également le

Platine (Pt), catalyseur indispensable pour faire fonctionner ce type de convertisseur d'énergie)

Sont les éléments les plus onéreux. Entre 50 et 100 g de Pt sont nécessaires pour faire fonctionner une PAC membranaire à basse température dans de bonnes conditions de durabilité, de rendement et de performance. La généralisation de la PAC engendrerait une consommation énorme de platine. Au-delà de la question des réserves de platine disponibles, un succès mal maîtrisé des piles à combustible

dans le secteur des transports pourrait générer des tensions sur le marché de ce métal, dont la production est particulièrement concentrée : l'Afrique du Sud assure près de 75 % de la production mondiale ; la Russie est le second producteur mondial avec une part de l'ordre de 15 %. À terme, pour que la PAC devienne le convertisseur énergétique du futur, il apparaît indispensable de réduire son contenu en Pt et de prévoir dès aujourd'hui la mise en place de filières de recyclage.

Mais la pile n'est pas tout. Le stockage de l'hydrogène à bord du véhicule reste également coûteux. Aujourd'hui, dans les meilleurs cas, des coûts de l'ordre de 1000€/kg d'hydrogène stocké sont annoncés, certaines sources prévoyant même des valeurs quatre fois plus élevées. Or, ce sont 4 à 5 kg d'hydrogène qui sont nécessaires pour assurer au véhicule une autonomie suffisante (400 à 500 km), donc le coût serait de l'ordre de 4000 à 5000€ pour le stockage à bord du véhicule. Ce chiffre est à comparer aux 125 € que coûte un réservoir d'environ 40 litres pour un véhicule classique. La production à grande échelle permettrait, certes, de réduire le coût du réservoir mais seulement dans la fourchette de 200 à 500 €/kg d'hydrogène. Ainsi, si techniquement le stockage de l'hydrogène à bord du véhicule est maîtrisé, il reste encore de nombreux travaux de recherche à réaliser, notamment pour en abaisser le coût.

Dans l'analyse faite ci-dessus, il apparaît que l'économie de l'hydrogène dans son utilisation pour les véhicules automobiles est fortement pénalisée par les coûts de compression et de stockage au stade de la distribution.

4. Considérations politiques et sociales

D'un point de vue politique, la difficulté réside dans le fait que la possibilité d'émergence du vecteur hydrogène ne peut exister que s'il y a un réel développement des énergies renouvelables car actuellement la conversion de l'énergie fossile en hydrogène n'a de sens que si le CO₂ peut être séquestré. En conséquence, tant que les apports renouvelables seront faibles, l'utilisation directe de l'énergie produite (électricité ou chaleur) ne nécessite pas une transformation en une autre forme d'énergie, comme l'hydrogène, pas plus que son stockage ou son transport. Il n'apparaît donc pas de besoin immédiat mais un besoin différé de préparer les technologies de demain. Le pouvoir politique n'en voit donc pas nécessairement l'urgence, en particulier en France. Seule la pression d'éléments extérieurs (respect des accords de Kyoto. Décisions européennes, pression de l'opinion publique ...) conduira les Pouvoirs Publics à prendre les décisions voulues. On est aujourd'hui dans une phase initiale de prise de conscience. Sur le plan social, la difficulté majeure est l'acceptabilité par le public. L'hydrogène est un combustible de mauvaise réputation, du fait essentiellement de l'accident spectaculaire du ballon dirigeable Hindenburg en 1937, au-dessus de Lakehurst (USA) sans parler des rapprochements que peuvent faire certains avec l'accident de la navette Challenger, voire la bombe à hydrogène.

L'affaire de l'Hindenburg a été récemment disséquée à l'issue d'un travail très complet qui démontre que cet accident était dû uniquement à l'inflammabilité de l'enveloppe et que, si ce dirigeable avait été gonflé à l'hélium, les conséquences auraient été identiques. Aujourd'hui, la société Zeppelin, récemment recréée, a construit et testé de nouveaux dirigeables extrêmement sûrs, destinés aussi bien au tourisme qu'au transport de masses encombrantes.

Dans le cas de l'hydrogène, il y a une grande différence entre l'évaluation du risque subjectif et les risques objectifs identifiés par une analyse extensive.

En conséquence, un important travail d'information auprès du public est à poursuivre pour démystifier ce gaz auquel, pourtant, les citoyens étaient habitués puisque le gaz de ville, après la

dernière guerre , était constitué à 60 % d'hydrogène , sans qu'il y ait eu davantage d'inquiétudes ni d'accident qu'avec le gaz naturel, aujourd'hui.

Il est par ailleurs et à ce sujet, intéressant d'évoquer une autre étude récente menée en Allemagne montrant que les allemands sont majoritaires pour accepter l'hydrogène en tant que combustible ; cela s'explique partiellement par le fait que plusieurs véhicules à hydrogène (à moteur thermique ou à pile à combustible) sont testés dans ce pays à titre expérimental et en milieu urbain et qu'une large publicité en est faite.

5. Conception de station-service hydrogène

Pour introduire les stations-service, nous présentons d'abord les composants de station selon le type de production de l'hydrogène et les matières premières :

1 Station avec livraison de l'hydrogène : Type 1

Pour ces stations-service avec livraison de l'hydrogène qui est produit ailleurs et livré à la station pour le stockage local et la distribution, ce type est constitué de six éléments principaux, sans considération de la source de l'énergie :

1. Un port récepteur, permettant de recevoir l'hydrogène comprimé ou liquide d'une citerne ou d'un pipeline
2. Un système de contrôle pour gérer tous les transferts et stockage de l'hydrogène, y compris les soupapes pneumatiques, pompes, capteurs et la supervision de la sécurité de l'ensemble.
3. Échangeurs de chaleur pour chauffer l'hydrogène liquide et le transformer en gaz avant qu'il soit comprimé, et un système de distribution de liquide/gaz comprenant vannes, tuyaux, jauges et dispositifs de décompression.
4. Le compresseur ou le pulvérisateur d'air pour comprimer l'hydrogène généralement au-dessus de 350 ou 700 bars pour le stockage à haute pression.
5. Un réservoir d'hydrogène liquide (si la livraison est de l'hydrogène liquide), réservoirs de stockage d'hydrogène à basse pression (après conversion du liquide en gaz) et réservoirs de stockage d'hydrogène à haute pression.

Distributeurs prenant l'hydrogène à haute pression des réservoirs de stockage et de remplir les réservoirs d'hydrogène à haute pression intégrée dans les véhicules à hydrogène, généralement la pression est 350 ou 700-bar

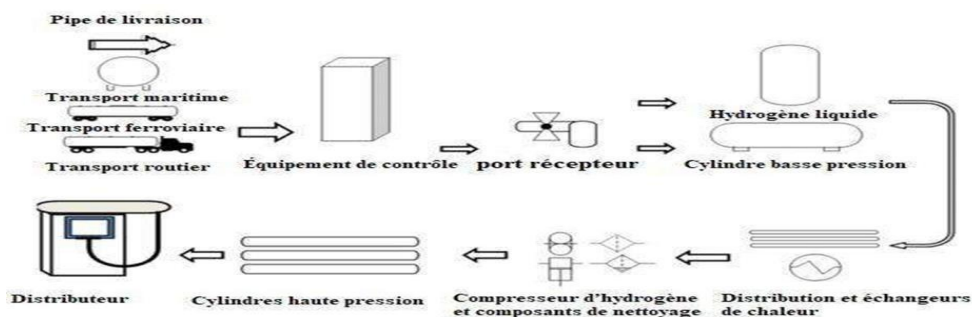


Figure 31 : Les éléments typiques d'une station- service hydrogène avec livraison de l'hydrogène.

1.1 Station avec production d'hydrogène sur site : Type 2

Dans une station de production d'hydrogène sur site, un certain nombre de méthodes de production peut servir à produire de l'hydrogène à partir d'énergie disponible localement et de matières premières telles que l'eau, la biomasse ou de combustibles fossiles. Dans ce cas de figure, l'hydrogène peut être produit en utilisant toutes les méthodes de production adaptées aux sources d'énergie disponible. Certaines de ces méthodes utilisent un système d'énergie

Renouvelable (énergie éolienne ou l'énergie solaire) et d'autres utilisent une source d'énergie fossile. Les deux principaux modes de production d'hydrogène sur place sont utilisés l'électrolyse de l'eau et le vaporeformage du méthane.

2 Véhicules à hydrogène

L'application de l'hydrogène vert comme une énergie pour les véhicules individuels ainsi que le transport urbain (taxi, bus... etc.) est assuré par un composant appelé la pile à combustible ou PEMFC (proton exchange membrane fuel cell). Cet élément produit l'électricité à partir de l'hydrogène, comme suit ; la pile à combustible présente la particularité d'utiliser deux gaz, l'hydrogène et l'oxygène, comme couple électrochimique. Les réactions d'oxydoréduction présentes dans la pile sont donc particulièrement simples :

A l'anode: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

A la cathode : $2H^+ + 1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$

Il faut noter qu'il y a des différents types de pile à combustible dont nous allons mentionner brièvement, membrane échangeuse de protons (PEMFC), méthanol direct (DMFC), membrane échangeuse de protons HT (HT-PEMFC), acide phosphorique (PAFC), alcaline (AFC), carbonate fondu (MCFC), oxyde solide (SOFC). Et leurs applications sous la figure suivante.



Figure 32 : Applications des piles à combustible par types de piles.

3 Quelques applications réelles dans le monde

3.1 En Europe

Hydrogen Mobility Europe est un projet ambitieux, financé en partie dans le cadre du Fuel Cells & Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU), qui consiste à démontrer que l'hydrogène peut prendre en charge les demandes de transport futures de l'Europe dans de multiples pays et, avec de multiples partenaires. Ce projet repose sur la convergence des quatre initiatives les plus ambitieuses en matière de mobilité hydrogène en Europe : H2 Mobility Deutschland, Mobilité Hydrogène France, Scandinavian Hydrogène Highway Partnership et UK H2 Mobility. Il rassemble les principales parties prenantes du secteur de l'hydrogène (constructeurs automobiles, fournisseurs de stations de recharge d'hydrogène et représentants gouvernementaux) pour étudier et élaborer des stratégies visant à faire du transport à hydrogène une réalité dans leurs régions.

Sous H2ME, d'ici 2019, ils déploieront 200 véhicules électriques, 125 fourgonnettes commerciales électriques et 29 nouvelles stations de ravitaillement en hydrogène dans 10 pays (Autriche, Belgique, Danemark, France, Allemagne, Islande, Pays-Bas, Norvège, Suède et Royaume-Uni). Les accords initiaux pour le projet ont été signés en juillet 2017 et le projet a déjà livré les premiers véhicules aux clients en France et en Allemagne (Daimler, Symbio)

3.2 Au Japon

Le gouvernement japonais considère l'hydrogène comme une énergie majeure pour l'avenir de l'automobile et envisage d'installer environ 320 stations de recharge d'hydrogène d'ici 2025, contre 90 aujourd'hui, en 2017. Le Japon a lancé la Toyota Mirai, première voiture à hydrogène à être produite de façon industrielle et même commercialisée à l'export.

3.3 En Chine

En 2016, en réponse à la demande des autorités, Society of Automotive Engineers of China (SAE China) a révélé un plan de route pour des économies d'énergies et des véhicules fonctionnant aux énergies alternatives, incluant un plan hydrogène. L'objectif gouvernemental est de produire 1 million de véhicules hydrogène à l'horizon 2030 et de mettre en place plus de 1000 stations à cet horizon.

3.4 En Corée de sud

En Décembre 2015, le Ministère du Commerce, de l'Industrie et de l'Energie a révélé son troisième plan pour le développement de véhicules respectueux de l'environnement. Les fabricants de véhicules hydrogène et de stations de recharge se sont ainsi vus assigner des objectifs précis, dont 9000 véhicules et 80 stations à horizon 2020.

3.5 Aux Etats Unis

Le Département Américain de l'Energie (DOE) a lancé le projet H2USA, mise en place en mars 2013 sous la forme d'un partenariat public-privé regroupant les constructeurs (Fiat-Chrysler, Honda, Hyundai, GM, Mercedes, Nissan, Toyota, Volkswagen), les producteurs d'hydrogène et des organisations. La structure travaille sur le déploiement des infrastructures.

En Californie, « l'Executive Order » décidé par le gouvernement en 2012 a imposé à plusieurs agences (dont le Californie Air Resources Board, la Californien Energy Commission, la Public Utilities Commission) de travailler avec les fédérations professionnelles (Plug-in Electric Véhicule

Collaborative et le California Fuel Cell Partnership) pour atteindre trois échéances :

- 3.5.1 Phase de pré-commercialisation : des zones clés identifiées sont prêtes à s'équiper en véhicules plug-in et hydrogène ainsi qu'en infrastructures de recharge
- 3.5.2 Phase de commercialisation : la Californie a mis en place une infrastructure capable d'alimenter un million de véhicules zéro émission
- 3.5.3 Plus de 1.5 million de véhicules zéro émission circule et le marché croît rapidement.

3.6 Aux Émirats Arabes Unis (EAU)

En octobre 2017, la première station d'hydrogène pour les voitures électriques à pile à combustible a été inaugurée par Al-Fotaim Motors distributeur pour Toyota aux EAU en partenariat avec Air Liquide à Dubaï. Ceci s'inscrit dans le cadre d'un programme pilote lancé en mai 2017 pour tester la technologie zéro émission sur les routes des Emirats. Les Émirats Arabes

Unis souhaitent mettre en place, au moyen de la Vision 2025, une mobilité plus durable et propre dans le pays. Ainsi, la station est spécialement adaptée aux conditions climatiques particulières de la région et possède les dernières technologies de pointe.

➤ Les bus à hydrogène

L'utilisation de l'hydrogène dans les transports est prometteuse car elle est déjà entrée en vigueur, la ci-dessous illustrant certains types de bus fonctionnant déjà à partir d'hydrogène.



Figure 33 : Principaux modèles des bus.

➤ Véhicule à hydrogène

Depuis longtemps, la voiture à hydrogène est appelée à être l'avenir de la mobilité, remplaçant le véhicule à essence et coexistant avec le véhicule électrique. Malgré cela, il semble qu'il reste encore un long chemin à parcourir avant de pouvoir rivaliser avec ces derniers. : les principaux modèles de véhicules individuels. Représente de principaux modèles des véhicules à hydrogène actuel.

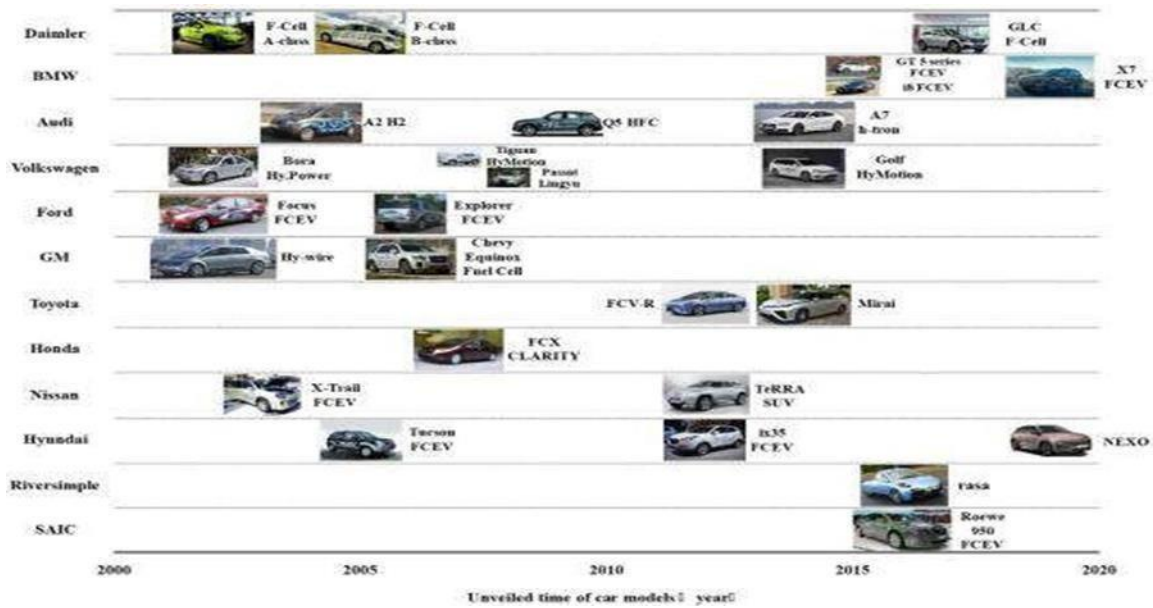


Figure 34 : Les principaux modèles de véhicules individuels.

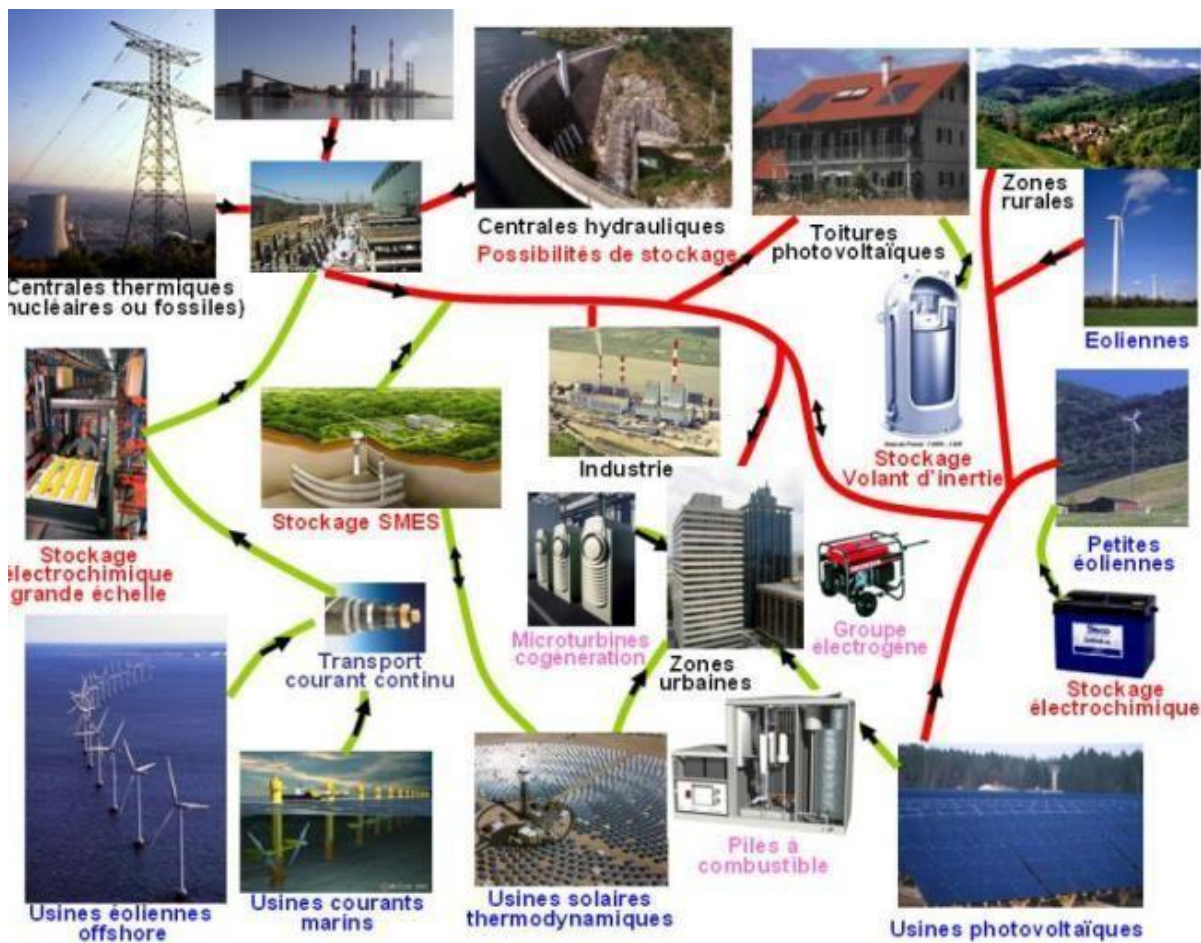


Figure 35 : Production décentralisée exploitant les ressources renouvelables et les moyens de stockage

Conclusion générale

Dans ce travail, les différentes technologies de production, d'utilisation, de distribution et de stockage de l'hydrogène ont été décrites et analysées. Plusieurs exemples de projets et tentatives d'économies basées sur l'hydrogène ont été exposés. Mais que conclure de ce travail ? L'hydrogène est-il LE vecteur énergétique de l'avenir ? Une réponse par oui ou par non à cette question ne serait absolument pas représentative de la réalité. Dans le contexte où le réchauffement climatique devient problématique, où les réserves de combustibles fossiles s'amenuisent et où leurs prix augmentent fortement, l'hydrogène s'avère être un vecteur d'énergie qui semble avoir sa place dans le bouquet énergétique futur. Si on ne regarde que du point de vue de l'utilisation, l'hydrogène semble être la solution miracle pour sortir de la crise énergétique et environnementale actuelle. En effet, l'hydrogène semble inépuisable et est présent partout sous forme d'eau, il peut donc être produit dans tous les pays, ce qui résout les tensions économiques et sociopolitiques entre les pays. De plus, il ne crée a priori aucune pollution. L'hydrogène semble donc idéal mais cette vision est extrêmement simpliste et ne prend pas en compte les diverses difficultés évoquées précédemment concernant la production, le stockage, la distribution et l'utilisation.

Il est vrai que des progrès importants ont été réalisés sur les technologies utilisant l'hydrogène grâce à la recherche engagée depuis le début des années 1950. Les rendements de production de l'hydrogène se sont améliorés de manière conséquente. Néanmoins, la voie de synthèse prépondérante est encore celle basée sur les combustibles fossiles et donc, la production d'hydrogène émet beaucoup de CO₂. Comme décrit plus haut, l'hydrogène n'a un réel intérêt d'un point de vue environnemental que s'il est produit à partir de diverses sources d'énergie renouvelables. En fait, actuellement, l'hydrogène est réellement intéressant pour le stockage des énergies renouvelables et son utilisation dans des installations non raccordées au réseau électrique, voire portable ou mobile. Même en comparaison avec les autres moyens de stockage d'énergie électrique, tels que les stockages dans des supercondensateurs, dans des accumulateurs électrochimiques, dans des volants d'inertie, dans des bouteilles d'air comprimé, l'hydrogène reste un moyen très adapté au stockage mobile des énergies renouvelables. En effet, même si les rendements sont encore à améliorer, les piles à combustibles présentent notamment l'avantage d'avoir une densité d'énergie des plus importantes. D'un point de vue technologique, plusieurs autres améliorations sont à faire et des verrous technologiques restent à lever. Notamment, un point crucial est la problématique du stockage et de la distribution de l'hydrogène.

D'un point de vue économique, si les prix des combustibles fossiles continuent à croître et si l'industrialisation des technologies de l'hydrogène continue son cours, celles-ci deviendront compétitives et pourront être commercialisées à grande échelle, ce qui réduira encore les prix. D'un point de vue sociopolitique, pour que l'hydrogène soit accepté par le public, il est impératif que les gouvernements communiquent et l'informent et surtout prouvent la sûreté de la technologie par des projets de démonstration et par la mise en place de normes. Il est aussi nécessaire que les gouvernements promeuvent l'hydrogène en gardant une stratégie de développement de cette technologie et en mettant en place des incitants financiers pour les industries et les particuliers.

Finalement, la conclusion est que, étant donné la mutation en devenir des réseaux énergétiques vers une production plus décentralisée, exploitant davantage les ressources renouvelables et les

moyens de stockage, l'hydrogène aura de plus en plus sa place, une place de choix dans le panel des vecteurs d'énergie mais il n'est pas, dans le cas présent, l'énergie miracle qui remplacera intégralement les combustibles fossiles et de nombreuses actions sont encore à mener pour que l'hydrogène entre dans notre vie de tous les jours.

L'un des défis majeurs de notre société est que, pour qu'elle puisse continuer à exister de manière durable, il faut tout d'abord qu'une prise de conscience collective se mette en place pour que chacun comprenne l'importance de l'impact de son mode de vie sur l'environnement et sur la totalité de la planète. A partir de là, il est envisageable de construire une société durable basée notamment sur l'économie et la récupération.

Bibliographie

- [1] Alleau T., (2011). Le stockage de l'énergie : la solution hydrogène et les piles à combustible. Ecole d'été de physique, Caen
- [2] Bacher P., (2012). "Meeting the energy challenges of the 21st century." The International Journal of Energy Technology and Policy.
- [3] Bobin JL., Nifenecker H. et Stéphan C., (2011). L'énergie dans le monde : bilan et perspectives. EDP Sciences, Gap, France.
- [4] Conseil mondial de l'énergie, (2010). L'énergie pour le monde de demain, le temps de l'action. Editions Technip, Paris.
- [5] De Groot A., (2013). "Méthane and hydrogène: on the rôle of end-use technologies in shaping the infrastructure." dans Bio-methane and bio-hydrogen. Dutch Biological hydrogen Funda- tion, Petten The Netherlands.
- [6] Grenon M., Jammet -Allal HB. Et Diirr M., (2010). Les énergies . Editions Clartés , Paris. [7] Hoffman P., (2012). Tomorrow's energy: hydrogen, fuel cells, and the prospects for a cleaner planet. MIT Press, Cambridge.
- [8] Johnston B., Mayo MC. et Khare A., (2015). "Hydrogen: the energy source for the 21st cen- tury." Technovation 25 : 569-585. Lhomme JC., (2005). Les énergies renouvelables. Delachaux et Niestlé, Paris.
- [9] Loiseaux JM., (2012). "Primary energy needs and greenhouse effect increase: what can be done?" The International Journal of Energy Technology and Policy 1 : 27-36.
- [10] Midilli A., Ay M., Dincer I. et Rosen MA., (2015). "On hydrogen and hydrogen energ y strategies. I: current status and needs." Renewable and sustainable Energy Reviews 9: 255-271
- [11] Rifkin J., (2012). "Après la fm du pétrole, la nouvelle révolution économique." dans L'éco- nomie hydrogène. Editions La Découverte, Paris. P 231-281.
- [12] Shepherd W. et Shepherd DW., (1998). Energy Studies. Imperial College Press, London. [13] Spalding -Fecher R., Winkler H. et Mwakasonda S., (2015). "Energy and the world summit on sustainable development: what next?" Energy Policy 33 : 99-112.
- [14] The Columbia Encyclopaedia, 6e éd., 2011. "Hydrogen». Columbia University Press. [14] Tissot B., (2013). "Sources d'énergie primaires et effet de serre." Géoscience 335 : 597- 601.
- [15] Sonelgaz, Sonatrach, Naftal, ARH, CREG, Direction Générale des forêts (DGF), Groupe IMETAL (Complexe sidérurgique SIDER El-Hadjar, Bilan énergétique Note de conjoncture 4ème trimestre 2019, Rapport mensuel statistiques décembre 2019 ; Chiffres clés Electricité et Gaz 2019.
- [16] BERNARD BENSaid – Direction des Etudes Economiques – Institut Français du Pétrole – Mémento de l'hydrogène : – avril 2017 - Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [17] DARKRIM -LAMARI (Chargée de recherche au CNRS) et P. MALBRUNOT (Directeur du comité technique à l'AFH2) – Techniques de l'ingénieur : article BE8565 et BE8566 : Com- bustible hydrogène : Production et utilisation – 2016
- [18] F. CARRE et C. RENAULT (CEA - Direction du Développement et de l'Innovation Nu- cléaire –Techniques de l'ingénieur : article BN 3230 : Réacteurs nucléaires du futur – 2017 [19] R. MOSDALE

- (Docteur-ingénieur en électrochimie – Chercheur au Laboratoire Hydro- gène et Pile à combustible Commissariat à l'énergie atomique-Grenoble) – Techniques de l'ingénieur : article D5570 : Transport électrique routier : Véhicules électriques à pile à combustible – mai 2013
- [21] A. DAMIEN (Ingénieur des Arts et Manufactures, Ingénieur-chercheur Électricité de France (EDF)) Techniques de l'ingénieur : article J6366 : Hydrogène par électrolyse de l'eau – décembre 1992
- [22] Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) : revue Clefs CEA n°50/51 : L'hydrogène, les nouvelles technologies de l'énergie : Hiver 2014-2015 – <http://www.cea.fr/>
- [23] S. HIS (Institut Français du pétrole IFP) – Panorama 2014 : L'hydrogène : vecteur énergétique du futur ? – décembre 2013
- [25] M. DUWE – Hydrogen technology overview – Climate Action Network Europe Workshop –septembre 2013
- [26] G. BOURBONNEUX, Chapitre « Production d'hydrogène » dans « Procédés de transformation » par P. LEPRINCE, Technip, 1998.
- [27] U.S. Department of Energy's: sites internet (mars2018) <http://www.energy.gov/index.htm>
<http://www.fe.doe.gov/programs/powersystems/> ; <http://www.fe.doe.gov/programs/fuels/index.html>;
- [28] Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan: Planned program activities for 2003-2010 – US DOE EERE – February 2005
- [29] EUROPEAN COMMISSION http://europa.eu.int/comm/research/energy/index_en.html (mars 2018)
- [30] Les piles à combustible et l'hydrogène <http://www.annso.freesurf.fr/> - avril 2018
- [31] Hydrogène H2 : [Http://www.h2-hydrogene.com/index.php](http://www.h2-hydrogene.com/index.php) - avril 2018
- [32] Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) : De l'hydrogène à la production d'énergie - janvier 2014– <http://www.cea.fr/>
- [33] Gilles LEFEBVRE et Claude RAIMBAULT (Institut Français du Pétrole) – Techniques de l'ingénieur : article J 6367 : Hydrogène H2 – 12/1998
- [34] Le captage et le stockage géologique du dioxyde de carbone (CO2). DGEMP-DIREM, mars 2016 :<http://www.industrie.gouv.fr/energie/prospect/textes/sequestration.htm>
- [35] B. MULTON, H. BEN AHMED (ENS Cachan – Antenne de Bretagne, SATIE) – Revue 3E.I, n°48, mars 2007, pp. 18-29 – Le stockage stationnaire d'énergie électrique : pourquoi et comment ? [
- [36] Encyclopédie en ligne Wikipédia : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Hydrogène> (avril 2008) [37] ALPHEA HYDROGÈNE – Veille thématique n°2 – Bulletin mensuel sur un sujet thématique lié à l'hydrogène et ses applications : Production d'hydrogène – avril 2006 - Association Lorraine pour la Promotion de l'Hydrogène Et de ses Applications (A.L.P.H.E.A.) : www.al-phea.com
- [38] Rachid BENCHRIFA , Abdelaziz BENNOUNA et Driss ZEJLI : Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique Unité technologies économies des énergies renouvelables (Algérie) – Rôle de l'hydrogène dans le stockage de l'électricité à base des énergies renouvelables – Octobre 2017
- [39] PIERRE LE THIEZ (Institut Français du pétrole IFP) – Panorama 2004 : La séquestration du CO2 –décembre 2003 Fondation pour l'appui technologique canadien au développement durable du Canada – Rapport d'investissement du développement durable : Carburant renouvelable – hydrogène Analyse d'investissement – Version 1 : novembre 2016

- [40] R. DUCROUX (Académie des technologies – Commission énergie environnement) – "Que peut-on faire contre le CO₂ ? " : Capture et séquestration du CO₂ – Edition février 2015
- [41] Benjamin DESSUS (Global Chance) – Petit mémento des énergies renouvelables : Éléments pour un débat sur les énergies renouvelables en France – Septembre 2017
- [42] Freyr SVERRISSON – Portée disparue : une économie de l'hydrogène en Islande – L'état de la Planète N°30 – novembre/décembre 2016 - <http://www.delaplanete.org/>
- [43] Icelandic New Energy Ltd.: <http://www.newenergy.is/newenergy/en/> - avril 2018 [44] Maria H Maack (University of Iceland), Jon Bjorn Skulason (Icelandic New Energy) – Implementing the Hydrogen Economy – novembre 2014
- [45] Ivar HEXEBERG (Hydro Oil and Energy) – Utsira Wind-Hydrogen System – mars 2015
–<http://www.hydro.com>
- [46] T. NAKKEN, L.R. STRAND, E. FRANTZEN, R. ROHDEN, P.O. EIDE (Hydro Norway)
– The Utsira windhydrogen system: operational experience – decembre 2015
- [47] Site internet du gouvernement du Canada consacré à l'hydrogène : <http://h2pac-h2fc.gc.ca/fr/> - mars 2018
- [48] Roby MARSEU Ingénieur de l'École nationale supérieure de chimie de Strasbourg (EN- SCS)
- [49] Docteur en sciences pétrolières de l'École nationale supérieure des pétroles et moteurs (ENSPM) Service « études stratégiques – compétitivité – industrie » de la Société des Pétroles
– Techniques de l'ingénieur : article J5440 : Gazéification des résidus pétroliers par le procédé Shell – mars 1997
- [50] Jean GALLARDA Ingénieur de l'École centrale de Paris Docteur Ingénieur Expert Hydrogène de la Société Air Liquide Ancien assistant en thermodynamique à l'École centrale de Paris
– Techniques de l'ingénieur : article J3603 : Liquéfaction de l'hydrogène – juin 2021 [51] Eric FORTUIT Ingénieur de l'École Centrale de Lille Société Air Liquide Direction Maîtrise des Risques et Sécurité – Techniques de l'ingénieur : article BM4140 : Distribution des gaz et vapeurs sous pression – janvier 2021
- [52] Pierre MILLET Ingénieur de l'Institut national polytechnique de Grenoble et Maître de conférences à l'université Paris-sud – Techniques de l'ingénieur : article J4810 : – septembre 2017
- [53] ALAZEMI, Jasem et ANDREWS, John, 2015. Automotive hydrogen fuelling stations: An international review. In: Renewable and Sustainable Energy Reviews [en ligne]. 2015. Vol. 48, p. 483-499.
- [54] H2ME, 2017. The most ambitious hydrogen mobility initiatives in Europe have joined forces to support the introduction of hydrogen-fuelled transport.
- [55] AFHypac, 2017. Hydrogène : Agissons aujourd'hui pour la mobilité de demain. pp.1-5
- [56] ENA, 2017. Inauguration de la première station [Accessed juin 30, 2019]