



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية



République Algérienne Démocratique et Populaire

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID DE TLEMCEM  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE  
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES

**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER EN ECOLE DOCTORAL ENERGIES RENOUVELABLES

Présenté par :

**OUALID Mohammed**

Sur le Thème :

**Production de l'hydrogène à partir des énergies  
renouvelables**

Soutenu en juin 2009 devant le jury:

Pr. N. E. CHABANE SARI	Université de Tlemcen	Président
Pr. B. BENYOUCEF	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Pr. M. BELHAMEL	CDER, Alger	Examineur
Pr. A. CHAKER	Université de Constantine	Examineur
Dr. A. CHEKNANE	Université de Laghouat	Examineur
Dr. S. BENSMAINE	Université de Tlemcen	Examineur

# Dédicace

---

Je dédie ce travail à

Mes parents qui m'ont soutenus durant tout mes études en me consacrant leur temps et leur moyens.

Mes frères le sous lieutenant OUALID Abdelkader officier d'artillerie de compagnie de soutien morale, à OUALID hamza pour avoir eu la patience de m'aider dans la rédaction et la correction de ce document.

Tous les membres de ma famille qui m'ont aidé de près et de loin.  
Mes amis Sidahmed et Abdeljalil à Lyon et Mokadess.

A tous les étudiants de l'école doctorale énergies renouvelables et magister énergétique et matériaux, Samir, Hami, Mahdi, Miloud, Amin, Riad, Med Ould Salem et Mekki ainsi que les filles et les chercheurs du laboratoire.

# Remerciements

---

Mes remerciements iront à **M<sup>r</sup> B. BENYOUCEF, Directeur de Thèse**. Grâce à ses qualités humaines, scientifiques et sa vaste culture générale, il était fort agréable de travailler avec lui, je souhaite sincèrement donner suite à ce travail sous sa direction.

Je tiens à remercier sincèrement les membres du jury de thèse :

· **Pr. N. CHABANE SARI Professeur à l'université de Tlemcen**, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je le remercie également pour ses questions pertinentes ainsi que le grand intérêt qu'il a manifesté à l'égard de ce travail.

· **Pr. M. BELHAMEL Professeur et Directeur de recherche** au Centre de Développement des Energies Renouvelables à Alger, pour m'avoir fait l'honneur de rapporter sur ce travail. Je voudrais le remercier aussi pour son regard critique qui a enrichi les perspectives de ce travail de thèse surtout que j'ai eu un grand intérêt à l'hydrogène à l'occasion de notre visite au CDER.

· **Pr. A. CHAKER Professeur à Université de Constantine** pour m'avoir fait l'honneur de rapporter sur ce travail et pour son déplacement, je le remercie également pour ses remarques enrichissantes.

· **Dr. A. CHEKNANE Maitre de conférences à Université de Laghouat** pour m'avoir fait l'honneur de rapporter sur ce travail et aussi pour son déplacement. Je voudrais le remercie également pour ses questions.

· **Dr. S. BENSMAINE Maitre de conférences à Université de Tlemcen** pour m'avoir fait l'honneur de rapporter sur ce travail et aussi pour ces question qui ont enrichi mon travail.

Je remercie également l'ensemble du personnel de **L'UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES**.

# Sommaire

---

## **Sommaire (I)**

### **Liste des figures (IV)**

### **Liste des tableaux (VI)**

### **Notations (VII)**

### **Introduction**

1. Situation énergétique mondiale (1)
2. Les gaz à effet de serres (1)
3. hydrogène (2)
  - 3.1. Introduction (2)
  - 3.2. Les propriétés de l'hydrogène (2)
  - 3.3. Ortho-hydrogène et para-hydrogène (3)
4. Combustion de l'hydrogène (4)
  - 4.1. Combustion (4)
  - 4.2. Explosion (5)
5. Risques associés à l'hydrogène (6)
6. Applications (6)
7. L'hydrogène comme vecteur d'énergie (7)

## **Chapitre I Production de l'hydrogène à partir des énergies fossiles**

- I.1 Les combustibles (8)
  - I.1.1 Le gaz naturel (8)
  - I.1.2 Le pétrole (8)
  - I.1.3 Le charbon (8)
  - I.1.4 L'éthanol (9)
  - I.1.5 Le biogaz (9)
- I.2 Le vaporeformage (SMR) (10)
  - I.2.1 Vaporeformage du gaz naturel (10)
  - I.2.2 Le procédé avec absorption du CO<sub>2</sub> (10)
  - I.2.3 Le procédé PSA (14)
  - I.2.4 Le Vaporeformage des autres charges (14)
- I.3 Oxydation partielle (POX) (15)
  - I.3.1 Oxydation partiel (Non catalytique) (18)
- I.4 Auto Thermal Reforming (ATR) (18)
- I.5 La gazéification du charbon (19)
- I.6 Conclusion (20)

## **Chapitre II Gazéification de la biomasse**

- II.1 La Biomasse (21)
  - II.1.1 Une ressource diversifiée (21)
  - II.1.2 La production de biomasse (22)
  - II.1.3 Le bois (22)
  - II.1.4 La forêt dans le monde (22)
  - II.1.5 Les boues d'épuration (22)
- II.2 La gazéification de La Biomasse (23)
  - II.2.1 Le principe (24)
  - II.2.2 Procédés à lit fixe (25)
  - II.2.3 Procédés à lit fluidisé (26)
  - II.2.4 Comparaison des procédés (29)
  - II.2.4 Les contraintes au développement de la gazéification (30)
  - II.2.6 Quelque projet de gazéification de la biomasse (30)
- II.3 Conclusion (31)

### **Chapitre III Electrolyse de l'eau**

- III.1 Partie théorique (32)
  - III.1.1 Historique (32)
  - III.1.2 Principe général de l'électrolyse de l'eau (32)
  - III.1.3 Etude cinétique (33)
  - III.1.4 Etude thermodynamique (35)
  - III.1.5 Les paramètres de l'électrolyse (36)
- III.2 Les différentes technologies d'électrolyseurs (39)
  - III.2.1 Electrolyseurs alcalins (39)
  - III.2.2 Electrolyseurs PEM (43)
  - III.2.3 Electrolyseurs à haute température (45)
  - III.2.4 Comparaison des différentes technologies d'électrolyse de l'eau (47)
  - III.2.5 Quelque projet (48)
- III.3 Electrolyse du chlorure de sodium NaCl (49)
  - III.3.1 Electrolyse de l'eau de mer (49)
- III.4 Conclusion (49)

### **Chapitre IV Le bio hydrogène**

- IV.1 La bio photolyse (50)
  - IV.1.1 Photosynthèse (50)
  - IV.1.2 Les enzymes (52)
- IV.2 La production par fermentation (55)
  - IV.2.1 La Glycolyse (56)
  - IV.2.2 Les différentes voies de la fermentation (56)
- IV.3 Les microorganismes susceptibles de produire de l'hydrogène (57)
  - IV.3.1 Les Algues (57)
  - IV.3.2 Cyanobactérie (58)
- IV.4 Les bioréacteurs (59)
  - IV.4.1 Problèmes biologiques (59)
  - IV.4.2 Les photo bioréacteurs (60)
  - IV.4.3 Les réacteurs à fermentations (60)
  - IV.4.3 Le taux de production de quelque microorganisme (61)
  - IV.4.4 Production biologique de l'hydrogène en Algérie (61)
- IV.5 Conclusion (62)

### **Chapitre V Production à partir de L'énergie nucléaire**

- V.1 Énergie nucléaire du futur (63)
  - V.1.1 Générations de réacteur nucléaire (63)
  - V.1.2 4<sup>ème</sup> Génération (63)
  - V.1.3 Les réacteurs nucléaires à haut température (64)
  - V.1.4 Réacteur nucléaire à très haute température (64)
  - V.1.5 Les programmes en cours (64)
  - V.1.6 Projet future (65)
- V.2 Production d'hydrogène (65)
  - V.2.1 Procédés électrolytiques (65)
- V.3 Procédés thermochimiques (66)
  - V.3.1 Le cycle iode soufre (66)
  - V.3.2 Le cycle hybride Westinghouse (68)
  - V.3.3 Le cycle Cérium (IV) oxyde de cérium (III) (68)
  - V.3.4 Cycle cuivre chlore (68)
  - V.3.5 Le cycle ZnO/Zn (69)
  - V.3.6 Cycle de Brome (69)
- V.4 Conclusion (70)

## **Chapitre VI L'énergie solaire et la production de l'hydrogène**

- VI.1 L'énergie solaire (71)
  - VI.1.1 Le Soleil (71)
  - VI.1.2 L'énergie solaire (71)
  - VI.1.3 Mouvement de la terre au tour du soleil (72)
  - VI.1.4 Rayonnement solaire sur un plan (73)
- VI.2 Le photovoltaïque (75)
  - VI.2.1 Historique (75)
  - VI.2.2 Effet photovoltaïque (75)
  - VI.2.3 Propriété électrique (76)
  - VI.2.4 Le générateur photovoltaïque et son dimensionnement (79)
  - VI.2.5 Les centrales solaires photovoltaïques (80)
- VI.3 Centrale solaire thermique (81)
- VI.4 Produire de l'hydrogène à partir de l'énergie solaire (82)
  - VI.4.1 Produire de l'hydrogène à partir de l'énergie solaire (82)
  - VI.4.2 Produire de l'hydrogène à partir de l'énergie éolienne (82)
  - VI.4.3 Le projet de gaz Natural (83)
  - VI.4.4 Production par photo électrolyse (84)
  - VI.4.5 Le projet hydrosol II (85)
- VI.5 Conclusion (86)

## **Chapitre VII Purification de l'hydrogène**

- VII.1 Refroidissement du gaz (87)
- VII.2 La Désulfuration et la dénitrification (87)
  - VII.2.1 La Désulfuration (87)
  - VII.2.2 Dénitrification (87)
- VII.3 Le Dépoussiérage de l'hydrogène (88)
  - VII.3.1 Séparateur à effet centrifuge (88)
  - VII.3.2 Les filtres céramiques (88)
- VII.4 La purification de l'hydrogène (89)
  - VII.4.1 Cryogénique (89)
  - VII.4.2 Séparation par distillation (89)
  - VII.4.3 Techniques de séparation des gaz par membranes (90)
  - VII.4.4 Adsorption PSA (Pressure Swing Adsorption) (90)
  - VII.4.5 Séparation par perméation (91)
  - VII.4.6 Séparation par Membrane (92)
- VII.5 Utilisation par combustion (93)
  - VII.5.1 Production de chaleur dans les chaudières (93)
  - VII.5.2 Production d'électricité et cogénération (93)
  - VII.5.3 Moteur à gaz (93)
  - VII.5.4 Turbine à vapeur (93)
  - VII.5.5 Turbines à combustion (TAC) (93)
- VII.6 Les piles à combustibles PAC (94)
  - VII.6.1 Principe (94)
  - VII.6.2 Les différents types de piles (94)
  - VII.6.3 AFC (Alkaline fuel cell) (95)
  - VII.6.4 Les PEMFC (Proton Exchange Membrane fuel Cell) (95)
  - VII.6.5 PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) (95)
  - VII.6.6 MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) (96)
  - VII.6.7 SOFC (Solid Oxid Fuel Cell) (97)
- VII.7 Conclusion (98)

## **Chapitre VIII Etude économique**

- VIII.1 Les Modes de productions (99)
  - VIII.1.1 Production à partir des énergies fossiles (99)

- VIII.1.2 Electrolyse de l'eau (99)
- VIII.1.3 Le bio hydrogène (99)
- VIII.1.4 Le nucléaire (100)
- VIII.2 Rendement de l'hydrogène (100)
- VIII.3 Conclusion (101)

## **Chapitre X Estimation de la production de l'hydrogène sur des sites algériens**

- X.1 Modélisation du panneau photovoltaïque (102)
  - X.1.1 Le panneau PHOTOWATT (102)
  - X.1.2 Le modèle (102)
- X.2 Modélisation de l'électrolyseur (106)
  - X.2.1 L'électrolyseur « hydrogen système » (106)
  - X.2.2 Le modèle (107)
  - X.2.3 Equation de conservation de l'énergie (107)
- X.3 Simulation (110)
  - X.3.1 Choix des sites de simulation (110)
  - X.3.2 Déroulement de la simulation (112)
- X.4 Résultats et discussion (113)
- X.5 Utilisation de l'hydrogène pour le chauffage (115)
- X.7 Comparaison des résultats avec d'autre estimation (116)
- X.8 De l'hydrogène pour les clients énergétiques de l'Algérie (117)
- X.9 Conclusion (118)
- Conclusion générale (119)**
- Annexe (121)**
- Références (122)**

# Liste des figures

---

- Fig. 1. Evolution de la population mondiale, de la consommation d'énergie primaire et des émissions de CO<sub>2</sub>.
- Fig. 2. (a) Evolution de l'Enthalpie de conversion du o-H<sub>2</sub> en p-H<sub>2</sub>, (b) et de la teneur en para-hydrogène en fonction de la température.
- Fig. 3 Les sources d'hydrogène est sont utilisation.
- Fig. I.1. SMR avec absorption du CO<sub>2</sub>.
- Fig. I.2. Variation de la composition on fonction de la température est de la pression.
- Fig. I.3. Schémas de quelque four de reforming.
- Fig. I.4 Le procède de SMR avec PSA.
- Fig. I.5 Déplacement de l'équilibre avec la température pour un rapport CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 2/1.
- Fig. I.6 Schémas du procédés Shell de gazéification.
- Fig. I.7 Schémas du reformeur Autotherme.
- Fig. I.8 Déplacement de l'équilibre en fonction de la température et de la pression avec un rapport molaire C/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O =3/1/1.
- Fig. I.9 Schémas des étapes de gazéification du charbon pour la production de l'hydrogène.
- Fig. II.1 Mécanismes et réactions mis en jeu lors du processus de gazéification.
- Fig. II.2 Schémas des gazogènes a lit fixe.
- Fig. II.3 Principe des gazogènes a lit fluidisé.
- Fig. II.4 Echèle de puissances et de la consommation en combustible des différents procédés.
- Fig. II.5 Installation de Gussing en Autriche.
- Fig. III.1 Evolution de H et G en fonction de la température
- Fig. III.2 Les irréversibilités présentes dans une cellule d'électrolyse.
- Fig. III.3 Influence de la température sur la tension.
- Fig. III.4 Influence de la pression sur la tension de cellule d'un électrolyseur alcalin.
- Fig. III.5 Influence de la pression et de l'intensité sur la pureté des gaz produits par électrolyse.
- Fig. III.6 Evolution de la conductivité d'une solution de KOH en fonction de la température.

Fig. III.7. Principe de l'électrolyse alcaline.

Fig. III.8. Les techniques bipolaire et monopolaire.

Fig. III.9. Electrolyseur Lurgi sous 30 bars

Fig. III.10. Principe schématique de l'électrolyse PEM.

Fig. III.11. Le rendement en fonction de la température d'un électrolyseur PEM.

Fig. III.12. Variation de la conductivité ionique d'oxyde en fonctions de la température

Fig. III.13. Principe et concept de l'électrolyseur à haut température de HOTT-ELY.

Fig. III.14. Rendements des différentes technologies électrolyseurs.

Fig. IV.1. Schémas du photosystème.

Fig. IV.2. Résumé de la circulation des électrons dans le photosystème.

Fig. IV.3. Quelques réactions dont la ferrédoxine assure le transfert d'électrons.

Fig. IV.4. Structure des clusters H.

Fig. IV.5. Structure du site actif des hydrogénases [Ni, Fe].

Fig. IV.6. Fixation biologique de l'azote par le complexe Nitrogénase/Hydrogénase.

Fig. IV.7. Quelques réactions catalysées par la nitrogénase.

Fig. IV.8. Les différentes voies de fermentations.

Fig. IV.9. Chlamydomonas.

Fig. IV.10. Deux types de cyanobactérie,

Fig. IV.11. Schéma d'un bioréacteur exploitant des algues pour la production de l'hydrogène

Fig. IV.12. Schéma d'un bioréacteur exploitant des bactéries fermentatives.

Fig. IV.13. Cinétique de production des gaz dans une culture de *Chlorella* sp isolée dans Tmilaine.

Fig. V.1 Températures requises par différents procédés industriels.

Fig. V.2 Les différents éléments d'une cellule céramique expérimentale d'électrolyse à haute température EHT développée dans le cadre du projet GENHEPIS.

Fig. V.3 Le cycle Iode – Soufre.

Fig. V.4 Schémas du Cycle Iode – Soufre.

Fig. VI.1 Spectre des rayonnements électromagnétiques solaires à différents niveaux.

Fig. VI.2 Changements dans l'inclinaison de la terre.

Fig. VI.3 Définition des angles  $h$  et  $a$  pour un point M de la voûte céleste.

Fig. VI.4 Notion de masse d'air.

Fig. VI.5 Les types de radiation solaire directe et diffuse.

Fig. VI.6 Diagramme de bandes d'énergie (a) et mouvement des électrons et des trous(b).

Fig. VI.7 Principe de conversion d'énergie photovoltaïque dans un semi-conducteur.

Fig. VI.8 Caractéristique I(V) du panneau solaire photovoltaïque.

Fig. VI.9 Circuit du réseau électrique équivalent et la caractéristique I-V.

Fig. VI.10 Caractéristiques I-V d'un silicium multi-cristallin avec variation de température.

Fig. VI.11 Caractéristiques I-V d'un silicium multi-cristallin avec variation de l'irradiation.

Fig. VI.12 La centrale solaire photovoltaïque à "suiveurs solaires" de Martillac (France, Gironde).

Fig. VI.13 Schémas du cycle Westinghouse.

Fig. VI.14 Le réacteur solaire et le principe du cycle Zn/ZnO.

Fig. VI.15 Schémas d'une cellule photo électrochimique à deux étapes avec un rendement de 4.5 %.

Fig. VI.16 La caractéristique I-V d'une cellule de photo électrolyse pour deux types de matériaux.

Fig. VI.17 Vue aérienne de la plateforme solaire d'Almeria (Espagne).

Fig. VII.1 Cyclone dépoussiéreur, a) principe, b) multi cyclone, c) Filtres céramique.

Fig. VII.2 Les techniques de mise en contact des deux phases liquide et gaz.

Fig. VII.3 Principe de la séparation par membrane.

Fig. VII.4 Schémas et la figure d'une unité de PSA.

Fig. VII.5 Fibre creuse en polyaramide.

Fig. VII.6 Schémas de la purification à l'aide des membranes.

Fig. VII.7 Principe élémentaire des piles.

Fig. VII.8 Les performances de différents générateurs

Fig. VII.9 Principe du reformage interne (bas) et externe (haut).

Fig. VIII.1 Coût de l'électrolyseur avec différentes capacités (2002).

Fig. IX.1 La caractéristique I-U du panneau PW6-110.

Fig. IX.2 Variation de la courbe I-V réel et simulé en fonction du flux.

- Fig. IX.3 Variation de la courbe I-V réel et simulé en fonction de la température.
- Fig. IX.4 Variation du rendement simulé pour différent flux à 25°C.
- Fig. IX.5 Variation du rendement simulé pour différent température à 0.8 KWh/m<sup>2</sup>.
- Fig. IX.6 Electrolyseur 3.6KW de « Hydrogen Système ».
- Fig. IX.7 Caractéristique i-U pour différents pression de l'électrolyseur.
- Fig. IX.8 Caractéristique i-U pour différents température de l'électrolyseur.
- Fig. IX.9 La variation du rendement pour différents Température à P=9.6 bar.
- Fig. IX.10 La variation du rendement pour différents pression.
- Fig. IX.11 Moyenne mensuelle du flux solaire journalier reçus sur un plan inclinaison = lat. des sites.
- Fig. IX.12 Moyenne mensuelle du flux solaire journalier reçus sur un plan inclinaison = lat. des sites.
- Fig. IX.13 Schémas de l'électrolyseur et les débits d'entrée Q<sub>e</sub> et de sortie Q<sub>s</sub>.
- Fig. IX.14 Les caractéristiques i-U de l'électrolyseur pour différents conductivités et du panneau photovoltaïque pour différents assemblages en série et en parallèle.
- Fig. IX.15 Schémas du système simulé.
- Fig. IX.16 Moyenne mensuelle de production de l'hydrogène par m<sup>2</sup> de panneau PV.
- Fig. IX.17 Moyenne mensuelle de production de l'hydrogène par m<sup>2</sup> de panneau PV.
- Fig. IX.18 Variation de la pression dans un réservoir de 12 m<sup>3</sup> durant l'année.
- Fig. IX.19 Variation du rendement globale, température et le flux solaire pour Ouargla et Djanet.

## Liste des tableaux

---

- Tableau 1. Quelques propriétés physiques de l'hydrogène.
- Tableau 2. Constantes physiques du p-H<sub>2</sub> et o-H<sub>2</sub>.
- Tableau 3. Caractéristiques d'inflammation de l'hydrogène et du gaz naturel.
- Tableau 4. La valeur énergétique de certain combustible compare à l'hydrogène.
- Tableau I.1. Composition des biogaz en volume.
- Tableau I.2. Composition du gaz de synthèse obtenu par vaporeformage.
- Tableau I.3. Composition des gaz de synthèse issus de quelque procédés.
- Tableau I.4. Composition des gaz obtenus par gazéification de différentes charges d'hydrocarbures.
- Tableau I.5. Composition des gaz de certain procédé de gazéification du charbon.
- Tableau II.1. Le pouvoir calorifique de certaine biomasse.
- Tableau II.2. Exemples de diminution de la surface forestière.
- Tableau II.3. Caractéristique des procédés a lit fixe.
- Tableau II.4. Caractéristique des procédés a lit fluidiser.
- Tableau II.5. Les performances d'un gazogène à lit fluidisé avec différente charge.
- Tableau II.6. Avantages et inconvénients des différents procédés pour la gazéification de la biomasse.
- Tableau III.1. Valeur de i<sub>0</sub> de quelque matériau utilisé comme électrode.
- Tableau III.2. La conductivité spécifique des quelque ions.
- Tableau III.3. Les coefficients de diffusion dans l'eau
- Tableau III.4. Consommation électrique des électrolyseurs chlore soude par 1 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>.
- Tableau III.5. Principaux sels dissous dans une eau de mer de salinité 35 g/L.
- Tableau IV.1. Les produits de la fermentation des acides mixtes chez Escherichia coli.
- Tableau IV.2. Comparaison de la production d'hydrogène de différent microorganismes.
- Tableau IV.3. La Production de T. neapolitana en Fermentation utilisant différent sources de carbone.
- Tableau IV.4. La Production de T. neapolitana en Fermentation utilisant différent sources d'azote
- Tableau V.1. Répartition de l'énergie d'une fission nucléaire de <sup>235</sup><sub>92</sub>U
- Tableau V.2. Caractéristique des réacteurs nucléaire de 4 générations.
- Tableau VI.1. Quelque caractéristique du soleil.
- Tableau VI.2. Composition énergétique du rayonnement solaire.
- Tableau VI.3. Les notations utilisées pour les composants des rayonnements solaires.
- Tableau VI.4. Albédo moyen de diverses surfaces.
- Tableau VI.5. Perte ohmique des câbles.
- Tableau VI.6. Caractéristique Technologies solaires à concentration.
- Tableau VI.7. Paramètre des cycles thermochimique.

Tableau VII.1 Propriété de quelque gaz.  
 Tableau VII.2 Classification de la faciliter des séparations de différent molécule.  
 Tableau VII.3 Performance des différents procède de purifications.  
Tableau VII.4 Caractéristique des combustibles de différents PAC.  
 Tableau VIII.1 Les charges de la production par POX ou SMR.  
 Tableau VIII.2 Les modes de production de l'hydrogène et leurs couts.  
 Tableau VIII.3 Rendement % des différentes étapes de la producti  
Tableau VIII.4 Comparaison de l'hydrogène avec les autres mode  
 Tableau IX.1. Caractéristique du panneau PW6-110  
 Tableau IX.2. Position géographique des sites.  
 Tableau IX.3. La température moyenne mensuelle des sites.  
 Tableau IX.4. Les équations, les variables et les donner nécessaire pour la simulation.  
 Tableau IX.5. Production annuelle d'hydrogène en KWh/m<sup>2</sup>.  
 Tableau IX.6. Production et consommation d'énergie et le nombre de panneau nécessaire.  
 Tableau IX.7. La production avec 16 panneaux.  
 Tableau IX.8. Comparaison des résultats avec l'estimation.  
 Tableau IX.9. Les réserves énergétiques de l'Algérie.  
 Tableau IX.10. Des donnés sur trois pays européens clients de l'Algérie (2005).  
 Tableau IX.11. La surface nécessaire pour une centrale photovoltaïque.

## Notations

---

<b>N<sub>p</sub></b> : Nombre des panneaux en parallèles.	<b>N<sub>s</sub></b> : Nombre des panneaux en séries.
<b>N<sub>c</sub></b> : Nombre des cellules en séries de l'électrolyseur.	<b>P</b> : Pression bar.
<b>I</b> : Courant électrique en Ampère.	<b>R</b> : Résistance électronique .
<b>i</b> : Densité de courant A/cm <sup>2</sup> .	<b>U</b> : Tension en Volte.
<b>E<sub>rev</sub></b> : Tension réversible V.	<b>E<sub>th</sub></b> : Tension thermoneutre V.
<b>E<sub>c</sub></b> : Surtension cathodique V).	<b>E<sub>a</sub></b> : Surtension anodique V.
<b>q</b> : La charge d'un électron = - 1.60219 10 <sup>-19</sup> .	<b>n</b> : Nombre de moles.
<b>F</b> : Constante de Faraday 96485 C.mol <sup>-1</sup> .	<b>σ</b> : Conductivité spécifique S m <sup>-1</sup> .
<b>k</b> : Constante de vitesse de réaction cm.s <sup>-1</sup> .	<b>ρ</b> : Résistance spécifique m.
<b>κ<sub>i</sub></b> : Conductivité spécifique des ions S m <sup>-1</sup> .	<b>V</b> : Vitesse de réaction mol.cm <sup>-2</sup> . s <sup>-1</sup> .
<b>R</b> : Constantes des gaz parfaits 8.314 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> .	<b>C</b> : Concentration mol/L.
<b>H</b> : Enthalpie libre de la réaction d'électrolyse kJ/mol.	<b>Q</b> : Quantité d'hydrogène KWh/m <sup>2</sup> .
<b>G</b> : Energie libre de la réaction d'électrolyse kJ/mol.	<b>W</b> : Flux solaire KWh/m <sup>2</sup> .
<b>S</b> : Entropie de la réaction d'électrolyse kJ/K° mol.	
<b>C<sub>p</sub></b> : Capacité calorifique à pression constante kJ/kg °K.	<b>PCS</b> : Pouvoir calorifique supérieur kJ/kg.
<b>C<sub>v</sub></b> : Capacité calorifique à volume constante kJ/kg °K.	<b>PCI</b> : Pouvoir calorifique inferieur kJ/kg.
<b>α</b> : Déclinaison de l'axe de la terre.	<b>ω</b> : Angle horaire.
<b>λ</b> : Longitude.	<b>L</b> : Latitude.

# Introduction

## **1. Situation énergétique mondiale**

Même si l'homme a connus plusieurs sources d'énergies qui l'on aider a se développer et a découvrir son univers mais pour accompagner la révolution industrielle et améliorer son confort il c'est emparé des sources fossiles (charbon) et il est partie a la recherche de nouvelle sources (tel que le pétrole ) qui a répondu à ses besoin en matière première et en énergie, plusieurs facteurs ont contribuer a développer les énergies fossile le prix très bas, le maitrise de la technologie, le contrôle des gisements et l'insouciance vis-à-vis les conséquences sur l'environnement. Mais les gisements ont été repris par leur propriétaires, les réserves ce sont épuiser et les effets sur l'environnement ce font ressentir de plus on plus Fig.1, des solutions doivent être trouver, pour la perte des gisements qu'a donner un moyen de pression politique à des pays tous juste créé (les chocs pétrolier) certain pays comme la France ont développé des alternatives tel que l'hydraulique ou le nucléaire, les Etats Unis ont signé des accords avec les pays du golfe, se sont des contournements des problèmes, maintenant l'épuisement des réserves fait envoler les prix est pour cela des vrais solutions devront être trouver, pour la questions de l'environnement il n'ya pas de véritable volonté politique car au niveau mondiale la Chine, les Etats unis traîne sur le sujet.

## **2. Les gaz à effet de serres [L1] [L2]**

Un "gaz à effet de serre" est tout simplement un gaz présent dans l'atmosphère terrestre et qui intercepte les infrarouges émis par la surface terrestre. Ce n'est pas l'azote ni l'oxygène. Les deux principaux gaz responsables de l'effet de serre de la Terre sont : la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O), le gaz carbonique (CO<sub>2</sub>), il en existe d'autres. Le CO<sub>2</sub> et la vapeur d'eau, sont "naturels", c'est-à-dire qu'ils étaient présents dans l'atmosphère avant l'apparition de l'homme. Cette présence ancienne signifie, par la force des choses, qu'ils possèdent des sources naturelles, mais aussi des "puits", qui retirent les gaz en question de l'atmosphère et permettent à la concentration de rester à peu près stable. Pour la vapeur d'eau le "puits" s'appelle... la pluie, et pour le CO<sub>2</sub> une partie du puits est tout simplement la photosynthèse. Les autres gaz à effet de serre dit naturel sont : le méthane (CH<sub>4</sub>), le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O), l'ozone (O<sub>3</sub>). Ces gaz sont naturels mais l'homme a influencé leur concentration dans l'atmosphère. A côté des gaz "naturels" à effet de serre, il en existe d'autres, que nous pouvons qualifier d'artificiels : il s'agit de gaz industriels qui ne sont présents dans l'atmosphère qu'à cause de l'homme, qui sont les halocarbures (formule générique de type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>X<sub>z</sub> où X représente un ou plusieurs halogènes), les molécules ainsi obtenues absorbent très fortement les infrarouges et elles sont très stables dans l'atmosphère. Une famille particulière d'halocarbures, les CFC, a la double propriété de contribuer à l'augmentation de l'effet de serre, mais aussi de diminuer la concentration de l'ozone stratosphérique. Cote naturelle c'est la vapeur d'eau mai la production humaine ne représente que 1% sur une planète de 2/3 de sa surfaces couverte d'eau. Le gaz carbonique d'origine humaine est responsable d'un peu plus de 55% de l'effet de serre additionnel dû à l'homme Fig.1, le méthane engendre un peu plus de 15% de l'effet de serre anthropique. Les halocarbures engendrent un peu plus de 10% de l'effet de serre Ces gaz sont utilisés comme gaz réfrigérants et gaz propulseurs dans des bombes aérosols. Le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) engendre environ 5% de l'effet de serre qui provient de l'utilisation des engrais azotés en agriculture. L'ozone (O<sub>3</sub>) troposphérique engendre enfin environ 10% de l'effet de serre.

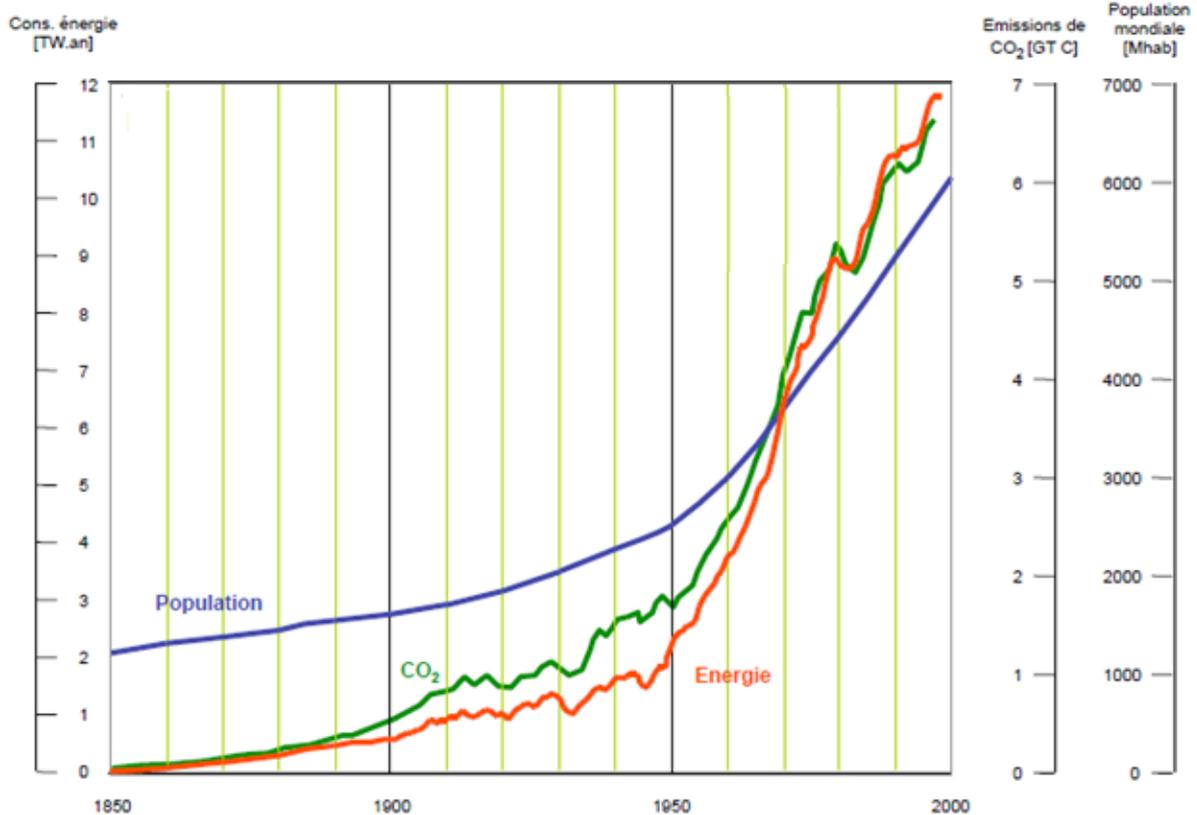


Fig. 1. Evolution de la population mondiale, de la consommation d'énergie primaire et des émissions du CO<sub>2</sub>.

### 3. hydrogène [L3] [L4]

#### 3.1. Introduction

L'hydrogène fut reconnu comme une substance distincte en 1766 par Henry Cavendish. Antoine Lavoisier lui donna son nom hydrogène qui vient du grec ὕδωρ (*hudôr*), « eau » et γέννην (*gennen*), « engendrer ».

Le **dihydrogène** est un composé moléculaire à l'état gazeux aux conditions normales de pression et de température. Les molécules comportent deux atomes d'hydrogène, sa formule chimique est H<sub>2</sub>. Il est présent sous forme de traces (0,5 ppm) dans l'air. C'est un gaz léger que la gravité terrestre ne peut d'ailleurs retenir. Il fut employé dans les ballons dirigeables de type Zeppelin, utilisant les propriétés de la poussée d'Archimède, avant d'être remplacé par l'hélium moins dangereux car non inflammable.

#### 3.2. Les propriétés de l'hydrogène

Rappelons que l'hydrogène est sans couleur, sans odeur, sans goût, inflammable et non toxique. Lorsqu'il est condensé à son point d'ébullition, l'hydrogène devient un liquide incolore dont le poids est de 1/14 fois celui de l'eau. En raison de sa très basse température, l'hydrogène liquide rend très friable les matériaux qui sont en contact direct avec lui. En raison de ses propriétés chimiques, l'hydrogène est fondamentalement un agent réducteur et il est surtout employé comme tel dans l'industrie chimique, si on considère l'aspect physiologique, l'hydrogène est non toxique mais est asphyxiant en trop grande quantité dans l'air.

Propriété	Valeur numérique	
PCI	3 kWh/Nm <sup>3</sup>	33.33 kWh/kg
PCS	3.55 kWh/Nm <sup>3</sup>	39.41 kWh/kg
Densité gazeuse à 20,3 °K	1.34 kg/m <sup>3</sup>	
Densité gazeuse à 273 °K	0.08988 kg/Nm <sup>3</sup>	
Densité liquide à 20.3 °K	70.8 kg/m <sup>3</sup>	
Densité solide à 14.01 °K	85.8 kg/Nm <sup>3</sup>	
Chaleur spécifique gaz (25°C) (Cp)	14.3 J/kg °C	
Chaleur spécifique liquide (-256°C) (Cp)	8.1 kJ/kg °C	
Chaleur spécifique solide (-259.8°C) (Cp)	2.63 kJ/kg °C	
Chaleur spécifique (Cv)	10 300 J/kg K	
Conductivité thermique du gaz	0.1897 W/ (mK)	
Chaleur d'évaporation	445.4 kJ/kg	
Chaleur latente de fusion au point triple	58.09 kJ/kg	
Energie théorique de liquéfaction	14 112 J/g (3.92kWh/kg)	
Electronégativité (Pauling)	2.1	
Masse atomique	1.0079 g/ mol	
Constante du gaz	4 124.5 J/kg °K	
Température de solidification	14.01 °K	
Température d'ébullition (1.013 bar)	20.268 °K	
Température critique	33.30 °K	
Pression critique	12.8 atm	

**Tableau 1 Quelques propriétés physiques de l'hydrogène.**

### 3.3. Ortho et para-hydrogène [L45]

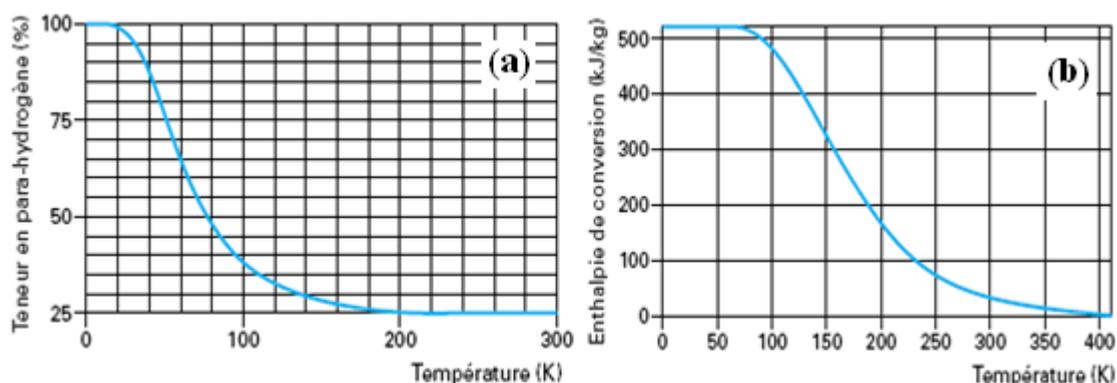
L'atome d'hydrogène H est constitué d'un proton et d'un électron, la rotation du proton sur lui-même induit un moment magnétique ou spin nucléaire, la molécule d'hydrogène, constituée de deux atomes, existe sous deux formes :

Constantes physiques	p-H <sub>2</sub>	n-H <sub>2</sub>
Température d'ébullition (à 1 atm) °C	-252.9	-252.8
Température de solidification °C	-259.3	-259.2
Température critique °C	-240.17	-239.96
Pression critique kPa	1293	1315
Densité critique kg/m <sup>3</sup>	31.43-30.12	30.12
Point triple	-259.3 °C-7.2 kPa	-259.2 °C-7.0 kPa
Chaleur latente de vaporisation kJ/kg	445.6	446.0
Chaleur latente de fusion kJ/kg	58.29	58.09
Cp à 21.1 °C et 1 atm kJ/(kg) °C	14.88	14.34
Cv à 21.1 °C et 1 atm kJ/(kg) °C	10.76	10.12
Rapport Cp/ Cv	1.38	1.42
Densité du gaz au point d'ébullition kg/m <sup>3</sup>	1.338	1.331
Densité du liquide au point d'ébullition kg/m <sup>3</sup>	70.78	70.96
Rapport gaz/liquide	848.3	850.3

**Tableau 2 Constantes physiques du n-H<sub>2</sub> et p-H<sub>2</sub>.**

- l'ortho-hydrogène (o-H<sub>2</sub>), caractérisé par le parallélisme des spins nucléaires des deux atomes;
- le para-hydrogène (p-H<sub>2</sub>), caractérisé par leur opposition.

L'équilibre entre les formes ortho et para ne dépend que de la température (Fig.2.a), à la température ambiante, la teneur à l'équilibre en para-hydrogène est de 25 % et l'hydrogène est appelé **normal-hydrogène (n-H<sub>2</sub>)** (25 % para, 75 % ortho), lorsque la température baisse, l'équilibre se déplace vers la forme para, à la température de l'hydrogène liquide (20 °K), la teneur à l'équilibre en para-hydrogène est voisine de 100 %. La conversion de l'ortho-hydrogène en para-hydrogène est exothermique, à 20 K l'enthalpie de conversion (ou chaleur de conversion) est supérieure à l'enthalpie de vaporisation : elle est de 520 kJ/kg pour une transformation de normal-hydrogène en p-H<sub>2</sub> alors que l'enthalpie de vaporisation du normal- hydrogène est de 454 kJ/kg (Fig.2.b).



**Fig. 2. (a) Evolution de l'Enthalpie de conversion du o-H<sub>2</sub> en p-H<sub>2</sub>, (b) et de la teneur en para-hydrogène en fonction de la température.**

## 4. Combustion de l'hydrogène

### 4.1. Combustion

Pour qu'il y ait combustion, **trois conditions doivent être respectées** :

- La présence d'un **carburant** (hydrogène, propane, méthane, etc.)
- La présence d'un **comburant** (oxygène)
- Une énergie d'inflammation (étincelle, point chaud, etc.)

Dans l'air, l'hydrogène brûle avec une très faible flamme bleue, presque invisible, sa combustion qui produit de l'eau est très exothermique, son pouvoir calorifique est de 141,79 MJ/Kg contre par exemple seulement 49,51 MJ/Kg pour le butane, Cette propriété en fait un carburant de choix pour les engins spatiaux mais rend son stockage dangereux. La même oxydation plus lente est utilisée pour produire du courant électrique dans les piles à combustible. On convient que ces limites varient en fonction de la pression, de la température et de l'humidité. La concentration de carburant dans le comburant est également un facteur déterminant pour savoir si la combustion peut avoir lieu. La concentration minimale autorisant la combustion est appelée « Limite inférieure d'inflammabilité » (LII) et la concentration maximale est nommée « Limite Supérieure d'inflammabilité » (LSI). La zone délimitée par la LII et la LSI est le domaine ou la plage d'inflammabilité. L'hydrogène possède un domaine d'inflammabilité large (4%-75%) dans l'air et 4.6-93.9% dans l'oxygène. Son énergie d'inflammation est environ 10 fois inférieure à celle des hydrocarbures. Par contre, sa température d'auto inflammation est plus élevée (858 °K) La flamme de la combustion de l'hydrogène dans l'air est quasi-invisible et est très chaude (2480 °K). Les propriétés de l'hydrogène présentées au tableau 3 en font un gaz extrêmement inflammable. De nombreuses précautions doivent donc être prises en considérations lors de son utilisation.

Paramètre	unité	hydrogène	GN
Température d'auto inflammation dans l'air	°K	858	813
Température de flamme dans l'air à 300 K	°K	2480	2 148
Limites d'inflammabilité dans l'air	% vol	4-75	5.3-15
Limites de détonation dans l'air	% vol	13-65	6.3-13.5
Energie minimale d'inflammation	MJ	0.017	0.3
Energie explosive théorique	kg de TNT/m <sup>3</sup>	2.02	7.03
Surpression de détonation	bar	14.7	16.8
Coefficient de diffusion dans l'air	cm/s	0.61	0.16
Vitesse de flamme dans l'air	cm/s	260	37.14
Vitesse de détonation dans l'air	km/s	2.0	1.8
Mélange stoechiométrique dans l'air	% vol	29.53	9.48

**Tableau 3 Caractéristiques d'inflammation de l'hydrogène et du gaz naturel.**

#### 4.1.a Le pouvoir calorifique supérieur (PCS)

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) d'un combustible représente la quantité totale de chaleur dégagée à volume constant par la combustion d'un kg ou d'un Nm<sup>3</sup> du combustible. Cette procédure de combustion est normalisée (NF M 07-030), elle est réalisée dans une enceinte spéciale nommée " bombe calorimétrique " dans les conditions suivantes :

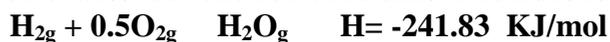
- dans de l'oxygène saturé de vapeur d'eau,
- les produits de combustion et les sous-produits formés étant à la même température,
- l'eau formée étant liquide.



C'est sur cette base de pouvoir calorifique par unité de masse ou de volume normal que sont comptés les kW facturés pour la consommation des combustibles.

#### 4.1.b Le pouvoir calorifique inférieur (PCI)

On constate que la plupart du temps les fumées sortent des surfaces d'échange à une température supérieure au point de rosée. L'eau est donc émise sous forme de vapeur qui se condense à l'extérieur et sa chaleur est perdue pour l'utilisateur. Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) représente donc la quantité réelle de chaleur qui peut être produite par un combustible dans un processus de combustion ou la chaleur de vaporisation de l'eau n'est pas récupérable, ce qui vaut pour la plupart des systèmes de combustion classiques. Il se calcule en déduisant par convention, du PCS, la chaleur de condensation (2511 kJ/kg) de l'eau formée au cours de la combustion et aussi de celle contenue dans le combustible.



## 4.2. Explosion

L'inflammation d'un nuage de gaz formé lors d'une fuite sur une canalisation ou sur un stockage peut, dans certaines configurations, donner lieu à une explosion. Cette explosion est une libération soudaine d'énergie entraînant la propagation d'un front de flamme et une onde de surpression, il existe deux régimes d'explosion.

#### 4.2.a Déflagration

Dans ce cas, le front de flamme se déplace à vitesse subsonique. Les gaz frais sont comprimés par l'expansion du volume (effet piston). Il en résulte donc une augmentation continue de la surpression.

#### 4.2.b Détonation

Ici, la vitesse du front de flamme est supersonique. Les flammes accompagnent la surpression. Il y a formation d'une onde de choc. Dans le cas de l' $H_2$  gazeux, on peut affirmer que tout mélange air-hydrogène peut atteindre des concentrations de détonabilité. Dans le cas d'une fuite d'hydrogène liquide ou d'un mélange liquide-solide d'hydrogène, il peut y avoir une fuite qui conduit à une vaporisation rapide et à un mélange avec l'air ambiant. Dans le cas de la détonation, dans une zone de réaction spécifique, l'onde de choc et l'onde de pression (blast) possèdent un important potentiel de dommage (blessure et bris d'équipement).

#### 4.2.c Quel régime pour quelle explosion?

Initialement, le régime d'explosion dépendra essentiellement de la concentration de carburant dans le comburant. Dans le cas de l'hydrogène, le régime de déflagration est obtenu pour des concentrations allant de 4 à 18% et de 59 à 74,5% alors que la détonation sera atteinte sur une plage allant de 18 à 59%.

### 5. Risques associés à l'hydrogène

Les risques associés à l'usage de l'hydrogène peuvent être de trois ordres :

- physiologiques : problèmes respiratoires, asphyxie, etc.
- physiques : changement de phase, fragilisation,
- chimiques : brûlure, allumage.

Une combinaison de ces risques survient dans la majorité des cas. Le risque premier associé à tout mélange d'hydrogène produit à coup sûr un mélange inflammable ou détonant, menant ainsi à un incendie ou une détonation.

### 6. Applications

Des larges quantités d'hydrogène sont nécessaires dans l'industrie, notamment dans le procédé Haber-Bosch de production de l'ammoniac, l'hydrogénation des graisses et des huiles et la production de méthanol. D'autres utilisations de l'hydrogène sont la fabrication de l'acide chlorhydrique, le soudage, les carburants pour fusées et la réduction de minerais métalliques, L'hydrogène liquide ( $LH_2$ ) est utilisé pour les recherches à très basses températures, y compris l'étude de la supraconductivité, l'hydrogène était utilisé dans les ballons car il est quatorze fois plus léger que l'air. Le deutérium ( $^2H$ ) est utilisé dans les applications nucléaires comme modérateur pour ralentir les neutrons. Les composés du deutérium sont aussi utilisés en chimie et en biologie pour étudier ou utiliser l'effet isotopique.

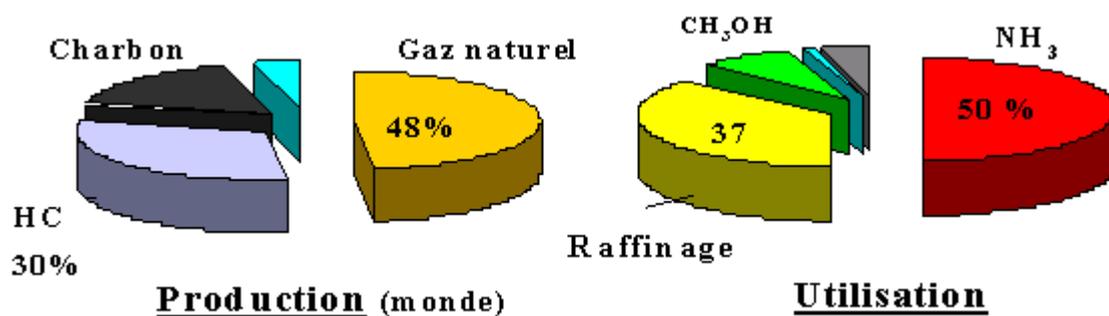


Fig. 3 Les sources d'hydrogène et son utilisation.

## 7. L'hydrogène comme vecteur d'énergie

L'hydrogène est régulièrement cité comme vecteur d'énergie d'avenir. Qui est un combustible « propre » dans le sens où sa combustion ne génère que de la vapeur d'eau, mais qui n'est pas présent dans l'atmosphère sauf à l'état de traces (il faut donc prendre en compte la pollution générée par la fabrication de l'hydrogène). Il ne s'agit donc pas d'une source d'énergie primaire, ou fossile, mais d'un moyen de stockage de l'énergie, comme une batterie.

Combustible gaz	PCI en kWh/Nm <sup>3</sup>	PCS en kWh/Nm <sup>3</sup>	Combustible liquide	PCI en kWh/kg	PCS en kWh/kg
Hydrogène	2.985	3.542	Hydrogène	33.33	39.41
Monoxyde de carbone	3.513	3.513	Hexane	12.520	13.507
Méthane	9.960	11.074	Octane	12.433	13.397
Propane	25.993	28.292	Benzène	11.265	11.736
Butane	34.361	37.253	Styrène	11.358	11.835
Ethylène	16.504	17.601	Fioul lourd	11.091	12.079
Propylène	24.343	26.016	Fioul domestique	11.649	12.427

**Tableau 4 La valeur énergétique de certain combustible compare à l'hydrogène.**

L'hydrogène suscite beaucoup d'espoirs car il apporterait une réponse à deux des principaux défis énergétiques du XXI<sup>e</sup> siècle : L'épuisement progressif des sources d'énergie non renouvelables, l'émission de gaz à effet de serre par les sources d'énergie utilisées actuellement. Claude Mandil, directeur exécutif de l'Agence internationale de l'énergie, estime ainsi que l'hydrogène devra « jouer un rôle crucial » dans l'économie mondiale. De nombreuses expériences ont été menées dans le domaine des véhicules propres. DaimlerChrysler possède une flotte de voitures (moteurs thermiques) roulant à l'hydrogène H<sub>2</sub>, sans pile à combustible, avec réservoir cryogénique. Plusieurs pays européens subventionnent des programmes d'utilisation d'hydrogène dans les transports en commun. Toutefois la production, le stockage et le transport de l'hydrogène posent encore de nombreux problèmes technologiques, de sorte que son utilisation de masse n'est pas possible actuellement.

# Chapitre I

## Productions de l'hydrogène à partir des énergies fossiles

De par leur disponibilité, leur prix, leur intégration dans le raffinage et la pétrochimie et leur bonne réactivité chimique, les hydrocarbures, assurent plus de 90% de la fabrication traditionnelle de l'hydrogène. Sans surprise, c'est la matière première dominante (sauf en Chine et en Inde). La structure des combustibles fossiles a une complexité croissante à mesure que l'on passe des gaz aux liquides, puis aux solides, l'homme les manipule depuis la révolution industrielle et a développé des procédés pour les transformer on produit utilisable plastic, parfums, médicaments, carburant et de l'hydrogène. Certain des ces procédés admet plusieurs types de matières premières bien sûr avec des modifications mais le principe reste le même.

### **I.1 Les combustibles**

#### **I.1.1 Le gaz naturel**

Le gaz est actuellement l'énergie fossile vedette, et sa consommation s'envole :

- Il est abondant et actuellement bon marché, les réserves prouvées (155 Gtep).
- Il émet environ 2 fois moins de CO<sub>2</sub> que le charbon ou le pétrole à puissance égale.
- Son utilisation demande peu d'investissements n'exige pas un niveau technologique élevé.

On appelle gaz naturel tout fluide gazeux combustible provenant du sous-sol. La plupart des gaz naturels sont des mélanges d'hydrocarbures saturés où prédomine le méthane, ils proviennent d'accumulations souterraines de gaz seuls ou de gaz associés au pétrole. Il y a donc autant de compositions de gaz naturels qu'il y a de gisements d'hydrocarbures exploités, en dehors des hydrocarbures contenus normalement dans le gaz naturel, on trouve souvent un ou plusieurs éléments mineurs (He, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O).

#### **I.1.2 Le pétrole**

Les transports, en forte croissance, consomment les 2/3 de la production de pétrole, avec une prévision des 3/4 en 2020-2030, c'est la source d'énergie fossile dont l'épuisement est le plus proche. Les transports sont en même temps responsables d'environ 30 à 40% des émissions de CO<sub>2</sub> dans les pays développés, les réserves actuelles de l'ordre de 164 Gtep.

Si les inconvénients écologiques du pétrole défraient la chronique par la répétition des marées noires, ses avantages sont en contrepartie immenses : haute densité énergétique, bas coût de production, relative sécurité d'utilisation, facilité d'emploi, bas coût de transport, de distribution et d'emploi résultant de l'état liquide et de cette haute densité énergétique. Ni biocarburants, ni gaz, ni électricité, ni hydrogène ne réunissent tous ces critères, mais pourtant la nécessité de la substitution risque de s'imposer progressivement. Le pétrole est un mélange d'hydrocarbures plus ou moins saturés, accompagnés de dérivés organiques oxygénés, sulfurés et azotés en faible quantité, ainsi que de traces d'éléments divers tels que le vanadium et le nickel.

#### **I.1.3 Le charbon [L10]**

Le charbon génère 30% des émissions de CO<sub>2</sub> dans le monde. Les grands pays charbonniers (Chine, Inde, Amérique du nord), où il est de plus en plus affecté à la production d'électricité. Il est de plus défendu aux USA par un lobby, la combustion à l'oxygène facilitant la capture du CO<sub>2</sub>. Le gaz de synthèse sans azote et comprimé peut y être plus

facilement dé carboné. Ce projet permettrait également la production d'hydrogène et/ou de carburant de synthèse. Le Charbon est un terme générique qui désigne un ensemble de combustibles solides de compositions et de pouvoir calorifiques très variés. Ces combustibles ont en commun une origine végétale et quatre composants en proportion variable : une matière carbonée, de l'eau, des gaz et une phase pierreuse, en voici quelque charbon mise sur le marché.

#### I.1.4 L'éthanol [L5] [L6] [L7]

Les plantes saccharifères (canne à sucre, betterave), les amylacées (pommes de terre, céréales, sorgho) et les ligno-cellulosiques (résidus de bois, paille) peuvent, par fermentation anaérobie du glucose qu'elles contiennent, et en présence de levure, produire de l'éthanol. Une tonne de sucre en C<sub>6</sub> donne, compte tenu du rendement de 95 %, 0,48 tonne d'alcool et 0,47 tonne de dioxyde de carbone. L'équation bilan, dite de Gay Lussac, est la suivante:



Le Brésil est le premier pays producteur, ayant engagé, dès le premier choc pétrolier de 1973, une politique de développement des biocarburants qui représentent aujourd'hui 20 % de la consommation nationale d'essence. Les pays européens se distinguent du Brésil et des Etats-Unis car ils ont opté pour l'utilisation de l'ETBE.

#### I.1.5 Le biogaz [L5] [L6] [L7] [T10]

Le biogaz est produit naturellement dans les centres d'enfouissement des déchets municipaux et dans les marais, d'où se dégage, par fermentation anaérobie et sous l'action de bactéries, un gaz riche en méthane. La transformation en biogaz des déchets organiques industriels et agricoles, des boues d'épuration, des ordures ménagères, correspond en fait à une dépollution par valorisation énergétique. Le biogaz est produit dans des "méthaniseurs" ou digesteurs, dans lesquels sont introduites des matières organiques solides ou liquides et des bactéries. Le processus de fermentation dure de 1 à 3 semaines. On dénombrait en France, en 1998, environ 150 méthaniseurs.

La composition du biogaz varie selon la nature et la composition des déchets traités. Si toutes les cultures peuvent être méthanisées, certaines sont plus productives que d'autres.

	Fermentation spontanée dans décharge	Méthanisation d'ordures ménagères brutes	Méthanisation d'effluents industriels
CH <sub>4</sub>	45 %	60 %	68 %
CO <sub>2</sub>	32 %	33 %	26 %
N <sub>2</sub>	17 %	1 %	1 %
O <sub>2</sub>	2 %	0 %	0 %
H <sub>2</sub> O	4 %	6 %	5 %
H <sub>2</sub> S	5-20 mg/m <sup>3</sup>	100-900 mg/m <sup>3</sup>	400 mg/m <sup>3</sup>
Aromatiques	1 mg/m <sup>3</sup>	0-200 mg/m <sup>3</sup>	0
Organo-halogénés	0-100 mg/m <sup>3</sup>	100-800 mg/m <sup>3</sup>	0
PCI (kWh/Nm <sup>3</sup> )	4,5	6,0	6,8

**Tableau I.1. Composition du biogaz (en volume).**

## I.2 Le vaporeformage (SMR) [L3] [L4] [L9]

Le reformage à la vapeur consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures en gaz de synthèse (mélange H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O) par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur au nickel. La charge d'une unité de vaporeformage peut être du gaz naturel, du méthane voire du naphta.

### I.2.1 Vaporeformage du gaz naturel

C'est le procédé qui aujourd'hui est le plus utilisé au niveau industriel 40% de la production mondiale. Son principe est basé sur la dissociation de molécules carbonées (méthane, monoxyde de carbone) en présence de vapeur d'eau et de chaleur. On obtient un rendement énergétique de l'ordre de 40 à 45% dans certaines installations. Elle a le gros inconvénient de produire du dioxyde de carbone qui est un gaz à effet de serre.

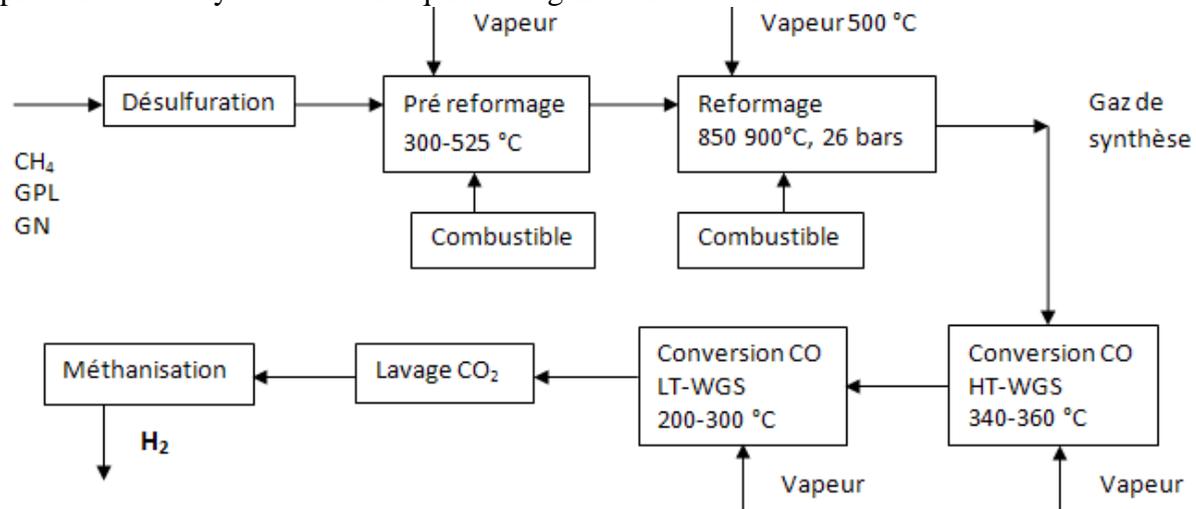


Fig. I.1. SMR avec absorption du CO<sub>2</sub>.

### I.2.2. Le procédé avec absorption du CO<sub>2</sub>

Le procédès est décrie dans la Fig. I.1 avec les étapes suivants.

#### I.2.2.a. La désulfurisation

Du au fait de la sensibilité des catalyseurs au soufre et au produit sulfure par combinaison irréversible du sulfure de dihydrogène avec de l'oxyde de zinc selon la réaction :

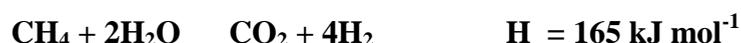


#### I.2.2.b. Le prereforming

Il est conçu pour enlever les chaine de plus de 2C qui représente 10% du GN et les convertir en méthane elle se fait dans un recteur adiabatique de 300–525° C elle utiliser alumine comme support et le Ni pour promoteurs.

#### I.2.2.c. Le vaporeformage

On introduit une vapeur préchauffé à 500 °C et à 26 Bar la réaction suivant à lieu a 850 – 900 °C à 21 Bar suivant la réaction



Cette réaction est favoriser par une baisse de la pression ou une augmentation de la température (principe de le chatelier) la Fig. I.2 A. Décrit ces variations. Pour maximiser la

production d'hydrogène, les deux principales réactions chimiques à mettre en œuvre sont la production de gaz de synthèse et la conversion du CO.



La réaction 1 correspond au vaporeformage proprement dit. Elle est endothermique et se caractérise par un rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  de l'ordre de 3. Au niveau du réacteur, les conditions opératoires à mettre en œuvre sont plus ou moins sévères.

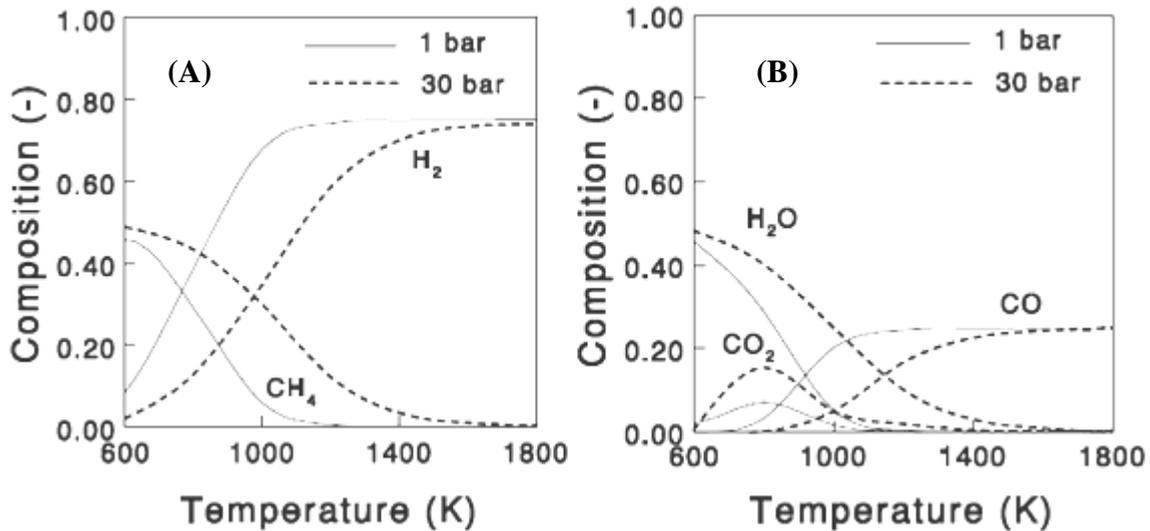


Fig. I.2. Variation de la composition on fonction de la température est de la pression.

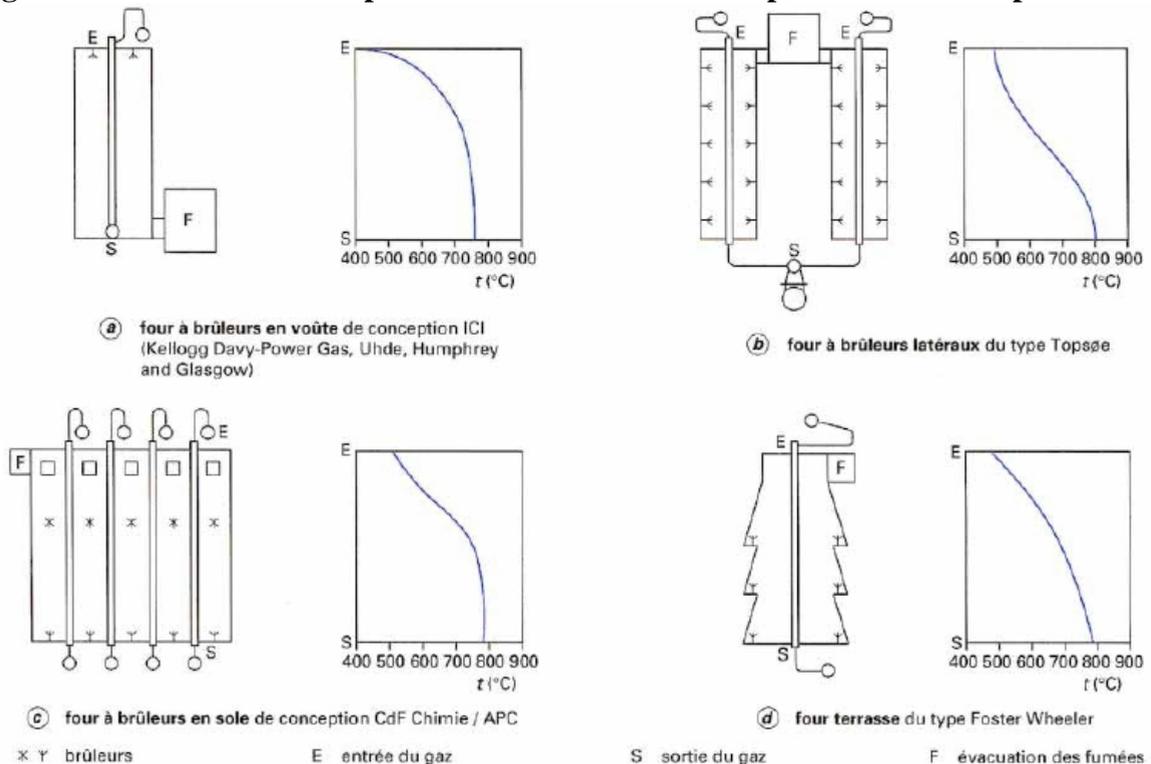


Fig. I.3. Schémas de quelques fours de reforming.

### I.2.2.d. Conversion du CO par la vapeur d'eau

La conversion du monoxyde de carbone par la vapeur d'eau constitue une étape essentielle de la production d'hydrogène à partir de sources carbonées (charbon) ou hydrocarbonées

(pétrole, gaz naturel) préalablement transformées par oxydation en gaz de synthèse  $\text{CO} + \text{H}_2$ , l'agent oxydant étant soit de l'oxygène (craquage auto thermique), soit de la vapeur d'eau (reformage catalytique).

#### *a) Bases thermodynamiques*

La conversion du monoxyde de carbone par la vapeur d'eau s'effectue en phase gazeuse par la réaction chimique réversible :



La réaction étant équimolaire, l'équilibre n'est pas influencé par la pression (50 bar). La conversion étant assez fortement exothermique, l'équilibre est déplacé à haute température vers la formation d'oxyde de carbone, et à basse température vers la formation d'hydrogène. Dans les conditions de température élevée (950 à 1 500 °C) où s'opère la production de gaz de synthèse Fig. I.2. B.

#### *b) Catalyseurs*

-Les catalyseurs de conversion à haute température sont à base d'oxyde de fer et d'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). À l'état actif, généralement sous forme de pastilles. Ces catalyseurs sont actifs et utilisés dans une zone de températures comprises entre 350 et 520°C. Leur activité se conserve même en présence de soufre. On remarque la transformation des carbonyles (COS) en gaz sulfhydrique ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Sous certaines conditions limites d'utilisation (pression élevée, teneurs en vapeur d'eau et/ou en gaz carbonique faibles), il existe un risque de développement de réactions secondaires indésirables telles que la réaction de méthanisations ou bien la réaction de Boudouard qui conduit à la formation de noir de carbone risquant de boucher les pores du catalyseur.

- Les catalyseurs de conversion à basse température ont été plus récemment développés, à partir des années 60, utilisent principalement le cuivre à l'état réduit (cuivre métallique) comme élément catalytiquement actif. Un support réfractaire, le plus souvent à base d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) permet de maintenir l'élément cuivre à l'état finement divisé. Ces catalyseurs très sensibles aux poisons présents dans le gaz (0,1 ppm de soufre peuvent les désactiver). Pour éviter cette désactivation, on peut utiliser de l'oxyde de zinc finement divisé sur le support réfractaire.

#### *c) Les réacteurs*

On dispose de deux réacteurs, les réacteurs adiabatiques sont les plus simple et demeurant le plus utilisé industriellement ou chaque lit est à fonctionnement adiabatique, avec élévation de température de l'entrée à la sortie, et les réacteurs isothermes un procédé récent, appliqué industriellement qui utilise un réacteur de conversion à haute température à échangeur noyé dans le lit de catalyseur, avec un fonctionnement presque isotherme.

Pour la complète conversion du CO on utilise deux réacteurs en séries HT-WGS et réacteurs de LT-WGS respectivement, **HT-WGS** qui est un réacteur qui opère aux températures de 340–360°C et utilise un Fe–Cr catalyseur Magnétite de (90–95% oxyde fer et stabilisé au  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), **LT-WGS** ou le catalyseur consiste on CuO: 15–30 % ZnO, 30–60 %, la réaction a lieu a 200 300°C, le taux de CO a la sortie 0.1 vol%.

#### **I.2.2.e. Adsorption de CO<sub>2</sub>**

Elle se fait à l'aide de solvant le plus utilise est l'eau, Les solutions d'ammoniac du potassium les solutions carbonate et méthanol. Cette opération permet La réduction de concentration dans les gaz à 100 ppm CO<sub>2</sub>.

### I.2.2.f. Méthanisation

Le terme méthanisation s'applique aux réactions des oxydes de carbone (CO, CO<sub>2</sub>) avec l'hydrogène pour former du méthane et de l'eau. C'est la réaction inverse de du reformage du méthane par la vapeur d'eau. Les utilisations industrielles pour la production d'hydrogène pur exempt de composés oxygénés Dans ces installations, la méthanisation a définitivement supplanté l'élimination de CO par le lavage cupro-ammoniacal des gaz de synthèse. La méthanisation est aussi utilisée pour la production de substituts de gaz naturel et permet, à partir de gaz pauvres (gaz de fours à coke, de gazéification de charbon), de produire des gaz à haut pouvoir calorifique.

#### a) Réactions chimiques

Les deux réactions entre les oxydes de carbone et l'hydrogène sont exothermiques :



La température relativement basse (de 230 à 320 °C) à laquelle s'effectue ces réactions et l'absence d'excès de vapeur d'eau font que la méthanisation se développe au détriment de la réaction du reformage du méthane. La présence éventuelle d'oxygène dans le gaz à méthaniser a un effet direct sur la réaction, car l'oxygène, se combinant avec l'hydrogène par une réaction très exothermique, contribue à l'élévation rapide de la température du mélange.

#### b) Cinétique des réactions

La température, la pression, la vitesse spatiale et les concentrations en oxydes de carbone influent sur la vitesse de méthanisation. La vitesse de la réaction de méthanisation de CO<sub>2</sub> est approximativement la moitié de celle de la méthanisation de CO.

#### c) Catalyseurs de méthanisation

Ces catalyseurs sont constitués d'oxyde de nickel déposé sur un support d'alumine. La teneur en nickel est de 14 à 30 % en masse. Les catalyseurs usuels ont des formes variées dont les dimensions dépassent rarement 6 mm. On trouve des billes, des pastilles cylindriques, des tablettes. Cependant, comme la méthanisation soit située en aval des autres unités elle est protégée contre les poisons.

#### d) Conditions opératoires

Un des facteurs importants à prendre en compte pour la définition d'un réacteur de méthanisation est la forte exothermicité de la réaction. En effet, pour chaque pour-cent de CO contenu dans un gaz de synthèse et méthanisé dans le réacteur la température s'élève de 74° C pour chaque pour-cent de CO<sub>2</sub> méthanisé, elle s'élève de 60°C. Une teneur d'oxydes de carbone de 3 % dans le gaz entrant constitue la limite supérieure habituelle. En fonction des teneurs en CO + CO<sub>2</sub> dans les gaz entrant, il est recommandé de fonctionner à température la plus faible possible : par exemple, avec 0,5 à 1 % d'oxydes de carbone dans le gaz entrant, la température d'entrée peut être fixée à environ 270 ou 290 °C et la concentration en CO à la sortie sera inférieure à 1 ppm (en volume).

### I.2.2.g. dépôt de carbone dans les réacteurs

Dans la pratique, on cherchera à éviter ce dépôt de carbone produit par craquage de méthane et de CO suivant les réactions :



En respectant les conditions suivantes :

- rapport molaire  $H_2O/C$  supérieur à 2
- pression de 20 à 40 bars
- température de préchauffage des réactants de 350 à 540 °C
- température de sortie du gaz reformé de 750 à 830 °C

### I.2.3 Le procédé PSA

Le procédé PSA a les mêmes étapes à la différence de la technologie PSA qui nous permet de purifier l' $H_2$  de tous les autres gaz qui seront recyclés comme combustible. Il est composé de multiples lits parallèles d'adsorption. Il opère à environ 20 atm, ce procédé ne nécessite qu'un HT-WGS.

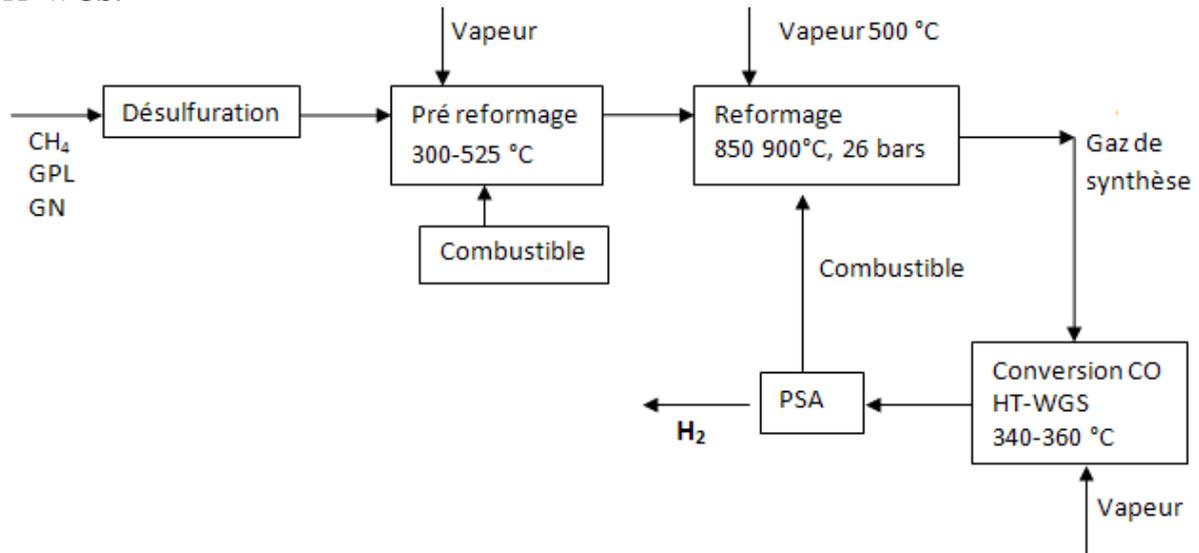


Fig. I.4 Le procédé de SMR avec PSA.

### I.2.4 Le Vaporeformage des autres charges

#### I.2.4.a. Naphta

Dans les années 60 à débiter le vaporeforming du naphta léger pour la production des gaz de synthèse pour la production de l'ammoniac est du méthanol, le procédé ne diffère pas de celui du GN, les seules distinctions résident dans la désulfuration plus complexe et une quantité plus importante de  $CO_2$  qui se dégage.

Matière première	Méthane % volume	Gaz naturel % volume	GPL % volume	Naphta % volume
$CH_4$	3,06	2,91	2,39	2,12
$CO$	12,16	12,62	13,62	14,17
$CO_2$	9,66	10,40	12,73	14,19
$H_2$	75,12	73,98	71,86	69,52
$N_2$	-	0,09	-	-

Tableau I.2 Composition du gaz de synthèse obtenu par vaporeformage.

#### I.2.4.b. Méthanol

Depuis le milieu des années 70, à l'occasion de la première crise pétrolière, on s'est interrogé sur l'intérêt du méthanol comme vecteur énergétique ; on se demandait alors s'il ne fallait pas le préférer au GNL (Gaz Naturel Liquéfié à  $-162^\circ C$ ) alors que le méthanol se transporte avec autant d'aisance qu'un produit pétrolier liquide. Pour des raisons structurelles, le méthanol

pénalisé à la fois sur les rendements et les investissements spécifiques, le GNL s'est révélé être le plus compétitif quand le marché requiert un combustible, par contre le méthanol pouvait reprendre l'avantage pour la production de gaz de synthèse et donc d'hydrogène. Toutefois, il a toujours manqué à ce maillon important de la pétrochimie (vers le formaldéhyde, le Methyl Tertio Butyl Ether, l'acide acétique, etc...) un vaste marché qui puisse justifier de grandes unités bénéficiant d'un fort effet d'échelle. Celles-ci sont, en effet, la condition clef d'un méthanol bon marché (70 à 80 € par tonne). Pour la production d'hydrogène, le méthanol s'est donc contenté, pendant des décennies, d'un marché de niches avec de petites unités (quelques centaines de Nm<sup>3</sup>/h) capables de supporter une source d'hydrogène cher. Des conditions opératoires peu sévères pression basse et température inférieure à 350°C permettent de rivaliser avec des unités de vaporeformage handicapées par un effet d'échelle défavorable.

#### I.2.4.b. Le biogaz

Les biogaz ont une composition identique au gaz naturel mais il faut souligner deux points, le premier est la désulfuration car il contient des quantités importantes de soufre, le deuxième point est la composition azote qui risque d'engendrer des NOx.

### I.3 Oxydation partielle (POX) [L3]

Le procédé d'oxydation partielle POX est un autre procédé coûteux en installation car il emploie comme oxydant l'oxygène (nécessite la séparation de l'air) mais comme charge tous les hydrocarbures lourds ne sont pas traités donc il bénéficie du faible coût de la charge. Deux procédés sont proposés catalytique ou non catalytique.

Matière première	Reforming	Oxydation partielle Gaz désulfuré	Gazéification du charbon Gaz désulfuré
H <sub>2</sub>	56.1	46.8	40.3
CO	12.9	46.9	32
CO <sub>2</sub>	8	4.7	21.37
CH <sub>4</sub>	0.3	0.3	4.9
H <sub>2</sub> S	0	Trace	0.3
H <sub>2</sub> O	0.57	0.434	0.64

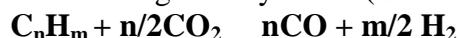
Tableau I.3 Composition des gaz de synthèse issus de quelques procédés.

#### I.3.1 Oxydation partielle (Non catalytique)

On va donner un exemple du *procédé SGP (Shell Gasification Process)*. Un avantage clé du procédé non catalytique et d'utiliser toute forme d'hydrocarbure il opère (à des hautes températures 1100–1500°C), on préfère les résidus lourds pour la production d'hydrogène pour leur contenu en soufre et métaux lourds ils sont aussi difficiles à transformer à cause de leur émission de SO<sub>x</sub> et NO<sub>x</sub> donc rejeter des raffineries.

##### I.3.1.a. Les Réactions chimiques mises en jeu

Le procédé Shell de gazéification (SGP) est un procédé d'oxydation partielle qui consiste à convertir une charge d'hydrocarbures en gaz de synthèse (CO + H<sub>2</sub>), suivant la réaction:



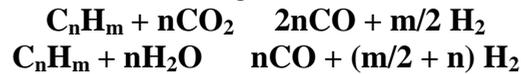
Cette transformation résulte de la mise en œuvre d'un grand nombre de réactions, dont les principales sont décrites ci-après.

1) La combustion complète d'une partie de la charge d'hydrocarbures conduit à la formation de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O :



Cette réaction est très exothermique elle permet d'atteindre la température nécessaire à l'opération.

2) Les molécules de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O formées réagissent avec les molécules d'hydrocarbures :



Ces réactions endothermiques absorbent une partie de la chaleur dégagée par la réaction de combustion et permettent d'abaisser la température des gaz vers 1 300-1 500 °C.

3) La présence d'eau formée lors de la combustion, ou apportée par injection de vapeur, provoque la réaction d'équilibre du « gaz à l'eau »



### I.3.1.b. évolution de l'équilibre

D'un point de vue thermodynamique, l'obtention d'une teneur élevée en H<sub>2</sub> dans le gaz de synthèse brut est favorisée à basse température, condition incompatible avec l'opération d'oxydation du fait de la forte exothermicité de celle-ci. En pratique, l'injection de vapeur d'eau permet de corriger cet effet en limitant la température de flamme et de déplacer l'équilibre vers la formation d'hydrogène.

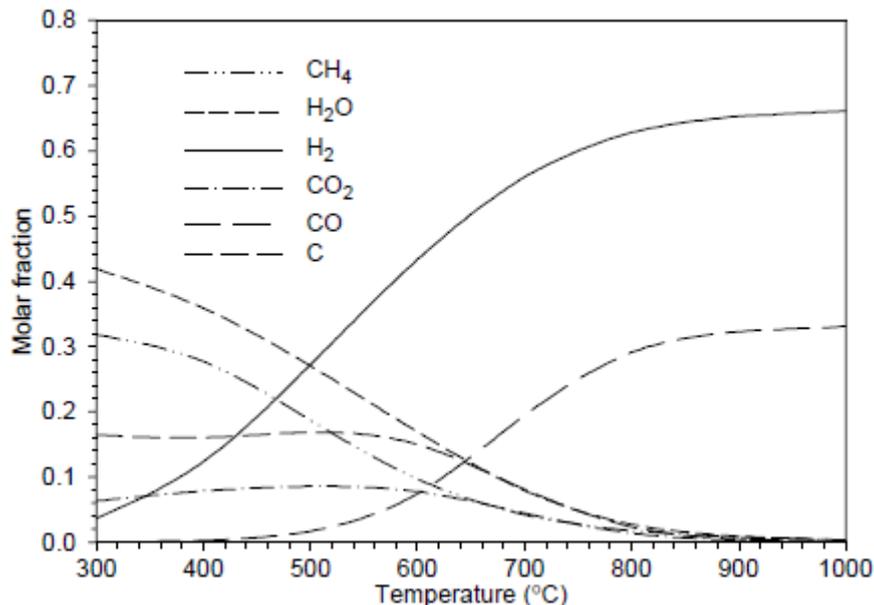


Fig. I.5 Déplacement de l'équilibre avec la température CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 2/1.

Ces différentes transformations s'accompagnent de réactions secondaires de craquage qui conduisent à la formation de méthane, d'hydrogène et de produits craqués.

La décomposition du méthane, favorisée à haute température, produit des particules solides et carbonées (suies), selon la réaction :

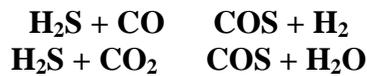


La présence d'eau et de CO<sub>2</sub> permet de limiter la formation de carbone par les équilibres suivants :





Le soufre contenu dans la charge est converti dans la flamme en H<sub>2</sub>S et COS. Le sulfure de carbonyle est obtenu par les réactions suivantes :



La quantité de sulfure de carbonyle dépend très peu de la pression et de la température. En pratique, des rapports molaires H<sub>2</sub>S/COS de l'ordre de 25 sont mesurés. H<sub>2</sub>S et COS peuvent être facilement séparés du gaz par des procédés tels que les procédés Sulfinol ou Rectisol. Les composés azotés de la charge, généralement des dérivés de la pyridine, se décomposent en produisant de l'ammoniac, dont la majeure partie se décompose en N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> suivant :



L'ammoniac résiduel, très soluble dans l'eau, se concentre dans l'eau utilisée pour l'élimination des suies. Le pH de cette solution est de l'ordre de 9, ce qui permet d'éviter la corrosion de l'équipement par le dioxyde de carbone en solution.

### I.3.1.c. Nature de la charge d'hydrocarbures

Une des caractéristiques du procédé Shell est qu'il peut traiter une grande variété de charges : gaz naturel, naphta, fuel lourd, résidu de distillation sous vide (RSV), résidu de viscoréduction (craquage thermique de RSV) ou l'asphalte obtenu par extraction au solvant (propane, butane ou pentane) de charges lourdes. Le tableau I.4 donne la composition des gaz de gazéification obtenus à partir de différentes hydrocarbures. De plus, les gaz contiennent des particules de carbone. Dans le cas d'un traitement de résidus pétroliers lourds, la teneur peut atteindre 2 % en masse. À l'inverse, dans le cas d'un traitement de gaz naturel, le gaz de synthèse est exempt de particules de carbone.

caractéristique	Gaz Naturel	Naphta léger	Fuel lourd
rapport massique H/C	0.3	0.19	0.13
soufre (% masse)	-	0.03	3.5
Température de préchauffage de la charge	400	27	260
Rapport O <sub>2</sub> /charge	1.1	1.24	1.05
Rapport valeur d'eau /charge	0.2	0.4	0.45
Produits de gazéification (40 °C, 56 bar)			
H <sub>2</sub>	59.79	52.27	46.94
CO	35.48	42.51	47.41
CO <sub>2</sub>	3.83	4.798	4.31
CH <sub>4</sub>	0.5	0.3	0.3
H <sub>2</sub> S		0.01	0.78
Rapport molaire H <sub>2</sub> /CO	1.69	1.23	0.99

**Tableau I.4 Composition des gaz obtenus par gazéification de différentes charges d'hydrocarbures, pour la production de 1 000 Nm<sup>3</sup> de CO + H<sub>2</sub>.**

### I.3.1.d. Gazéification de la charge

La charge d'hydrocarbures et l'oxygène sont préalablement chauffés dans un échangeur par de la vapeur jusqu'à 250 °C environ avant d'être introduits dans le réacteur où se produisent les réactions chimiques précédemment décrites. Le réacteur est une chambre verticale, tapissée intérieurement d'un réfractaire composite. Le matériau utilisé peut être de la sillimanite (35 % de SiO<sub>2</sub>), de la nullité (25 % de SiO<sub>2</sub>) ou du corindon (99,5 % d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Le choix dépend du coût de ces matériaux. Un brûleur est monté en partie haute du réacteur.

Une atomisation très fine de la charge d'hydrocarbures est recherchée pour obtenir un mélange intime entre l'oxygène et la charge liquide.

### Production d'hydrogène

L'aptitude à traiter des résidus pétroliers contenant des teneurs élevées en métaux rend le procédé SGP attractif comme voie de production d'hydrogène nécessaire aux unités de conversion. En outre, elle permet l'utilisation des résidus pétroliers dans le raffinage et évite ainsi que leur transport. Comme indiqué sur la Fig. I.6 les étapes précédemment décrites sont suivies d'une étape de méthanisations au cours de laquelle les traces de CO sont transformées en méthane en présence d'un catalyseur à base de nickel. La réaction étant fortement exothermique, il est nécessaire de minimiser la teneur en CO à l'entrée du méthanier. L'hydrogène finalement obtenu a une pureté de 98 % en volume.

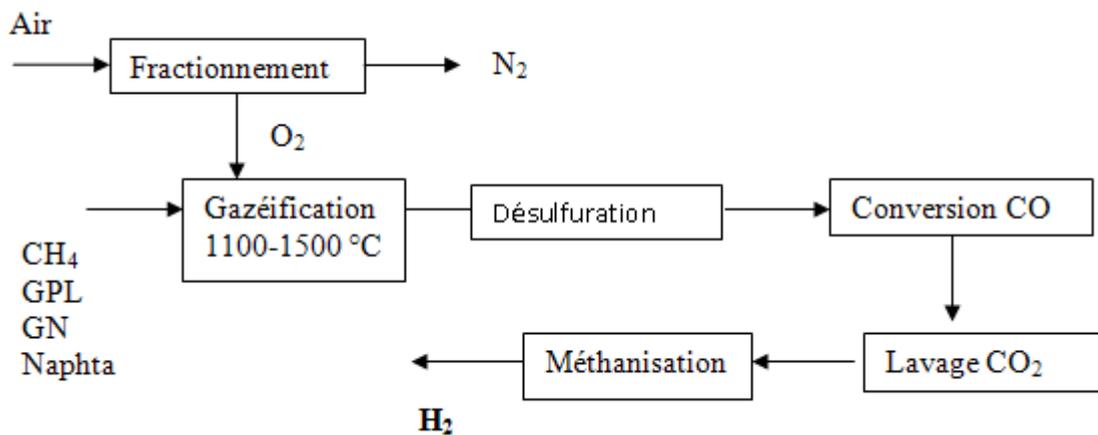


Fig. I.6 Schémas du procédés Shell de gazéification.

### Oxydation partiel (catalytique)

Le Procédé catalytique est réalisé a des températures 600–900° C Et utilise des résidus léger, le GN ou du naphtha. Catalyser avec du Ni et un métal noble Rh.

## I.4 Auto Thermal Reforming (ATR) [L3]

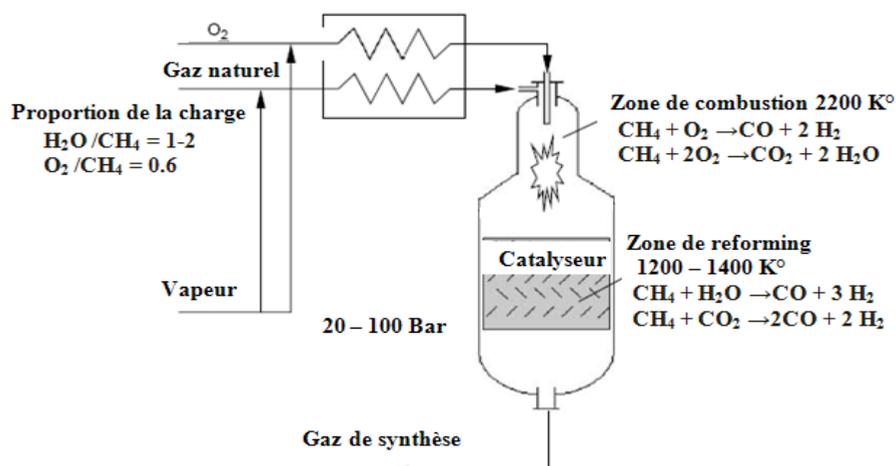


Fig. I.7 Schémas du reformeur Autotherme.

Le procédé ATR est une combinaison SMR et du POX l'énergie thermique nécessaire pour la production des gaz synthèse dans SMR sont fourni par le POX. Le réformateur qui

est présenté de la fig. constitué de trois zone: de combustion, thermal et catalytique. La stoechiométrie de la réaction et la suivant



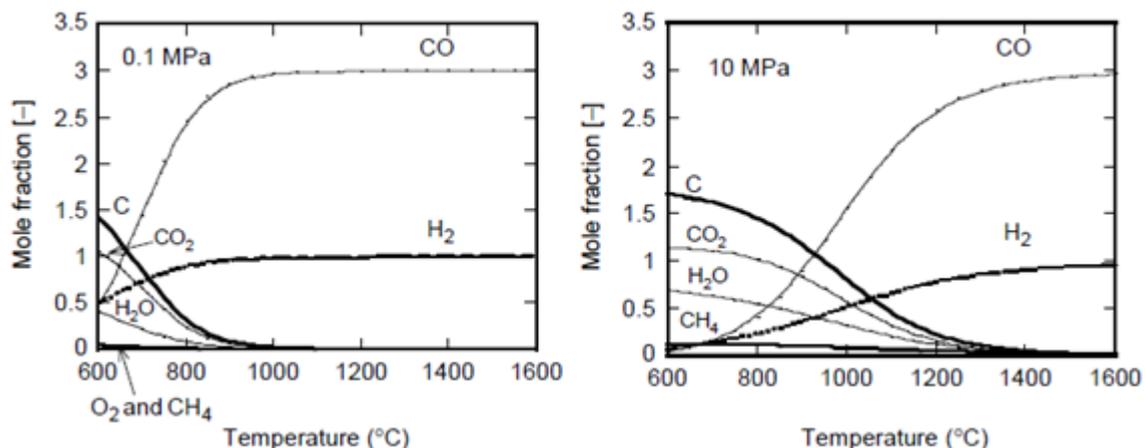
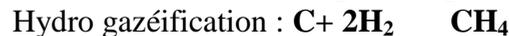
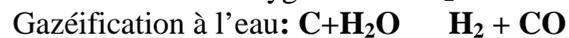
Dans la zone thermique une Combustion partielle fournit la chaleur pour le vaporeforming qui a lieu dans la zone catalytique, catalyser avec du nickel sous une pression 18-67 Bar a 1200 °C

## I.5 La gazéification du charbon [L10] [L3]

La gazéification du charbon est le procédé permettant de transformer le charbon en gaz combustible riche en hydrogène et en monoxyde de carbone. Ce procédé est mis au point vers 1780 et largement commercialisé au début du XX<sup>e</sup> siècle. Avant la vaste disponibilité du gaz naturel des années 40, de nombreuses villes nord-américaines et européennes utilisaient le gaz de houille comme gaz de chauffage et gaz d'éclairage. On l'appelait gaz bleu, gaz pauvre de gazogène, gaz à l'air, gaz à l'eau, gaz de ville ou gaz combustible. En utilisant souvent les mêmes conduites principales à basse pression pour la distribution, le gaz naturel remplace le gaz combustible dans la plupart des utilisations vers les années 50, en raison de son plus grand pouvoir calorifique et de l'absence de contaminants.

### I.5.1 Principe

Le combustible, finement divisé, est introduit sous forme de pulpe dans un gazéificateur ou sous atmosphère contrôlée d'air ou d'oxygène, a une pression variant de 20 a 80 bars et a une température de 1300 a 1600°C, il produit du gaz synthèse suivants les réactions.

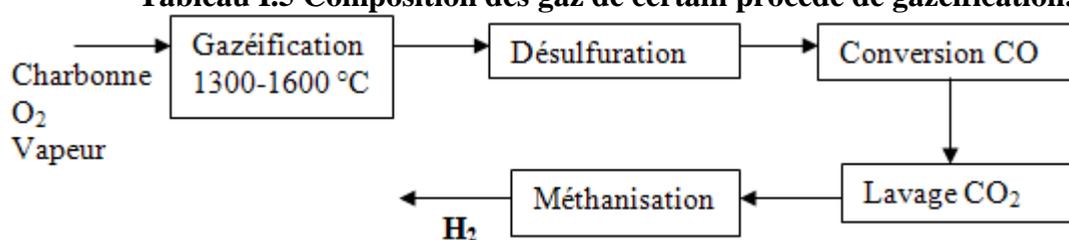


**Fig. I.8 Déplacement de l'équilibre en fonction de la température et de la pression avec un rapport molaire C/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O =3/1/1.**

La proportion de H<sub>2</sub>, formé par réaction du CO sur l'eau, varie de 18-20% avec la combustion à l'air (gaz pauvre) à 30-32% en volume à l'oxygène (gaz riche). Le pouvoir calorifique du gaz évolue parallèlement à cette concentration.

	Winkler lit fluidiser	Lurgi lit fixe	Koppers totzek lit entraîner	texaco
O <sub>2</sub>	-	0.4	-	-
N <sub>2</sub>	1	0.32	1.18	1.13
CO <sub>2</sub>	19	26.67	6.27	9.22
H <sub>2</sub> O	-	0.26	0.37	0.36
CO	38	19.52	55.11	53.06
H <sub>2</sub>	40	38.8	37.18	35.97
CH <sub>4</sub>	2	11.2	-	0.26
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	-	-	-
H <sub>2</sub> S	-	1	-	0.2

**Tableau I.5 Composition des gaz de certain procédé de gazéification.**



**Fig. I.9 Schémas des étapes de gazéification du charbon pour la production de l'hydrogène.**

Les gazéificateurs sont de plusieurs types : a lit fixe, a lit fluide, a lit bouillonnant, ils ont en commun leur encombrement (40 m de long, 680 tonnes pour 250 MWe a Tampa en Floride). L'avantage du procédé est sa capacité à brûler tout type de combustible, en particulier la biomasse. La dépollution effectuée en phase gazeuse est particulièrement efficace et constitue le deuxième avantage du procédé. Le rendement de conversion (charbon-syngaz) est bon : 70%, mais le rendement global des centrales IGCC est de l'ordre de 42-43% pour la production d'électricité stricto sensu (sans cogénération). Les IGCC sont au premier stade d'expérimentation. On peut citer la réalisation de 305 MWe de Puertollano (Espagne) financée par la CEE (rendement espère de 45%), l'unité Shell de Buggenum (250 MWe, Hollande), de Tampa (250 MWe, 41%), enfin de Wabash river (USA, 262 MWe, 41%). Plus de détails techniques sont dans le chapitre II du bio hydrogène car ces procédés ont été adaptés à la biomasse, pour la conversion du CO en H<sub>2</sub>, l'élimination du CO<sub>2</sub> et la purification les techniques sont les mêmes que dans SMR, pour le dépolluage un chapitre est consacré à ce sujet.

## I.6 Conclusion

Tous ces procédés ont l'inconvénient de produire du CO<sub>2</sub> mais ils ont des avantages qu'il peut être un plus lors de la production de l'hydrogène, le fait de la centralisation de leurs émissions nous permet de récupérer le CO<sub>2</sub> et de procéder à sa séquestration dans le sous sol et le traitement des gaz sera plus facile, les technologies développées pour des produits pétroliers plus lourds et indésirables font qu'il aura pratiquement pas de problème avec les schistes et les sables bitumineux, et le gaz naturel sur lequel on mise encore le biogaz pourra toujours le remplacer, même le charbon a fait des progrès avec le traitement des gaz est l'élimination des éléments toxiques, une meilleure combustion avec les lits fluidisés et la technique de cogénération qui permet une récupération de la chaleur ce qui nous permet la récupération de l'électricité et de la chaleur pour l'électrolyse par exemple. Et les procédés conçus pour le charbon peuvent être adaptés pour la biomasse même si certains pays ne sont pas prêts d'abandonner le charbon (Chine, Inde), Une autre alternative c'est la synthèse des

combustibles liquides par la réaction de FISCHER-TROPSCH qui ne demande pas l'élimination du CO, Le développement des techniques de purification PSA, membrane et cryogénie nous garantie un hydrogène pur quelque soit la charge. Avec tous ces éléments même si les combustibles fossiles viennent à disparaître, le savoir faire que l'homme a acquis lui sera indispensable dans le future.

## Chapitre II

### Gazéification de la biomasse

Le bio hydrogène est un hydrogène sans émettre de CO<sub>2</sub> ou au moins n'émettre que un CO<sub>2</sub> qui a été absorbé ou va être absorbé dans un temps raisonnable (ne dépassons pas une vie humaine). Dans ce chapitre nous allons traiter des méthodes de production de l'hydrogène ou une transformation thermique de la matière organique et on extrait soit un liquide (pyrolyse) ou un gaz (gazéification).

#### **II.1. La Biomasse [L10] [L24] [L25] [L26] [L28] [T5]**

Le terme de biomasse désigne la masse de matière vivante végétale, présente à la surface du globe. Une partie de ce gisement, constituée principalement des plantes et des arbres, peut être exploitée à des fins énergétiques.

##### **II.1.1. Une ressource diversifiée**

Outre le bois, qui en constitue la partie la plus anciennement utilisée, de nouvelles technologies permettent aujourd'hui de diversifier les produits énergétiques issus de la biomasse et de produire, notamment, du biogaz et des biocarburants pour les transports. De nombreuses autres techniques, encore au stade de la recherche, devraient accroître de manière spectaculaire le recours à la biomasse comme source d'énergie durant les prochaines décennies. Certaines plantes sont aujourd'hui plus utilisées que d'autres, leurs utilisations énergétiques étant d'ores et déjà maîtrisées :

- Les plantes oléagineuses ;
- Les plantes amylacées et saccharifères ;
- Les plantes ligno-cellulosiques.

On utilise aussi des déchets animaux et végétaux

D'un point de vue physico-chimique l'énergie issue de la biomasse résulte de l'énergie de liaison des atomes dans les molécules.

Type	PCI KWh/kg	Humidité (%) poids	Résidu sec (%) poids
Bagasse	2.13-2.22	40-60	1.7-3.8
Tige de Cotton	4.44	10-20	0.1
Graine de coton	3.88	9	12
Maies	3.61-4.16	10-20	2
Tiges de Fruit	0.138	6	-
Fibres	3.05	40	-
Tourbe	2.5-4.16	13-15	1-20
Cosse de riz	3.88	9	19
Paille	3.33	10	4.4
bois	2.33-4.72	10-60	0.25-1.7
Fusain	7-8.88	1-10	0.5-6

**Tableau II.1 Le pouvoir calorifique de certaine biomasse.**

### II.1.2. La production de biomasse

Les produits de la biomasse sont nombreux (bois, plantes, algues, boues, etc.), et peuvent être valorisés énergétiquement soit directement (combustion bois de feu), soit après différentes transformations parfois complexes (trans estérification, hydrolyse, fermentation, gazéification, etc.), qui les rendent utilisables comme carburants, et pour la production de chaleur ou d'électricité.

### II.1.3. Le bois

Contrairement aux sources d'énergie fossile (charbon, pétrole, gaz), dont la durée de reconstitution varie entre 100 et 450 millions d'années, le bois est dit renouvelable car, selon l'essence et le mode de sylviculture pratiqué, il se reconstitue sur une période allant de 5 à 200 ans. Dans les faits, au niveau mondial, les surfaces boisées se réduisent de 11 à 15 millions d'hectares par an, du fait d'une gestion inconséquente de l'exploitation des forêts dans certaines régions du monde. Pour que le bois demeure "effectivement" une source d'énergie renouvelable, un certain nombre de précautions doivent être prises :

- l'abattage ne doit pas dépasser la croissance forestière, et une gestion durable des forêts doit être mise en place;
- Une part du bois de forêt doit être laissée au sol pour sa régénération ;
- la biodiversité doit être respectée.

### II.1.4. La forêt dans le monde

La production de "bois énergie" représente un volume de 1,6 milliards de m<sup>3</sup>/an, soit 55 % de la récolte mondiale de bois, et 15 % des ressources en énergies de la planète. C'est, en France, la deuxième énergie renouvelable utilisée, après l'énergie hydraulique : elle représente un tiers de la production des énergies renouvelables.

	1980	1995	2025
Guinée	117 ha/hab.	54 ha/hab.	26 ha/hab.
Gabon	28 ha/hab.	16 ha/hab.	8 ha/hab.
Bolivie	10,4 ha/hab.	6,5 ha/hab.	2,6 ha/hab.

**Tableau II.2 Exemples de diminution de la surface forestière.**

### II.1.5. Les boues d'épuration

Les boues d'épuration (urbaines ou industrielles) sont les principaux déchets produits par une station d'épuration à partir des effluents liquides. Ces sédiments résiduaux sont surtout constitués de bactéries mortes et de matière organique minéralisée. On distingue, selon l'origine, deux types de boues :

- les boues de procédé, déchets généralement pâteux issus de la chaîne de fabrication, non rejetées avec les eaux industrielles compte tenu de leurs propriétés (concentration élevée, toxicité pour le traitement biologique des eaux, etc.) ;
- les boues d'épuration qui désignent l'ensemble des phases concentrées issues des opérations de séparation de phase (décantations, filtrations) du traitement des eaux industrielles.

Bien traiter ces boues, c'est d'abord bien les connaître dans leurs aspects qualitatifs et quantitatifs, mais aussi savoir apprécier l'ensemble des contraintes pesant sur le traitement et la dévolution des boues.

En France, les déchets boueux représenteraient environ 30 % des 6 millions de tonnes de déchets industriels répertoriés. En tonnage sec, la masse de boue générée est de l'ordre du

million de tonnes, c'est-à-dire très voisine de celle des boues urbaines. La Problématique des boues industrielles elle est liée, d'une part, aux volumes croissants et, d'autre part, aux problèmes d'élimination de plus en plus aigus suite à l'évolution des législations. Celles-ci sont en effet de plus en plus contraignantes au sein de l'Union européenne, dans les domaines de l'eau, des déchets et de l'air, à la différence des États-Unis, où la boue, devenue biomasse, peut évoluer en un produit commercialisable.

## II.2. La gazéification de la biomasse

Différent méthode se présente à nous pour produire de l'hydrogène a partir de la biomasse. La gazéification nous permis d'obtenir un gaz riche en hydrogène L'obtention d'un produit intermédiaire tell que le biogaz ou du méthanol est sa transformation en hydrogène

La gazéification est une transformation thermochimique d'un solide combustible (charbon, bois, paille, ...) en présence d'un composé gazeux ( $O_2$ , air,  $CO_2$ , vapeur d'eau...). Le but de cette transformation est généralement de convertir le solide en un mélange gazeux combustible. Elle se distingue donc de la pyrolyse, opération thermique s'effectuant en l'absence de gaz réagissant avec le solide, et de la combustion dans laquelle la plus grande partie du carbone contenu dans le solide est transformée en  $CO_2$ .

La gazéification, d'un point de vue purement scientifique, se décrit comme une réaction endothermique hétérogène entre le carbone (C) contenu dans le solide et un gaz réactant qui peut être de la vapeur d'eau ( $H_2O$ ) ou du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ).



Sur le plan industriel, lorsque l'on parle de gazéification, l'objectif est donc de favoriser ces deux réactions (1) et (2), qui vont produire le gaz combustible. Cependant, pour se faire, il faudra préalablement ou simultanément générer les éléments nécessaires à ces deux réactions; à savoir, le charbon (ou char) très concentré en carbone, les réactants  $CO_2$  et  $H_2O$  ainsi qu'une quantité importante d'énergie. Dans les procédés de gazéification, ces trois composantes sont produites par les réactions de pyrolyse ainsi que les oxydations homogène et hétérogène qui interviennent classiquement en combustion.

Le pouvoir calorifique du gaz de synthèse obtenu varie classiquement de 3,5 à 6  $MJ/Nm^3$  selon sa concentration en divers gaz inertes tels que l'azote et dioxyde de carbone et dont la concentration dépend essentiellement des agents de gazéification utilisés et des procédés mis en œuvre. Cette valeur est largement supérieure dans les procédés de gazéification à l'oxygène ou la vapeur d'eau.

Ce gaz contient aussi divers composés à l'état de traces, HCl, HF,  $NH_3$ , HCN, métaux alcalins à l'état de vapeur et dont les proportions sont directement liées à la nature du combustible. Enfin, il contient une part plus ou moins importante de composés hydrocarbonés, plus communément appelés goudrons, résultant d'une réduction incomplète des produits de pyrolyse de la première étape de la transformation. Leur concentration dans les gaz est fortement liée au type de réacteurs utilisés et, une fois encore, à la matière première.

## II.2.1. Le principe

La gazéification de biomasse peut s'effectuer dans divers types de procédés. Quel que soit le type de procédé, de nombreux mécanismes sont mis en jeu (Fig. II.1), à savoir : le séchage, la pyrolyse, la combustion des matières volatiles, la gazéification du charbon de bois (à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone), ainsi que la combustion (à l'oxygène) d'une faible partie du charbon de bois.

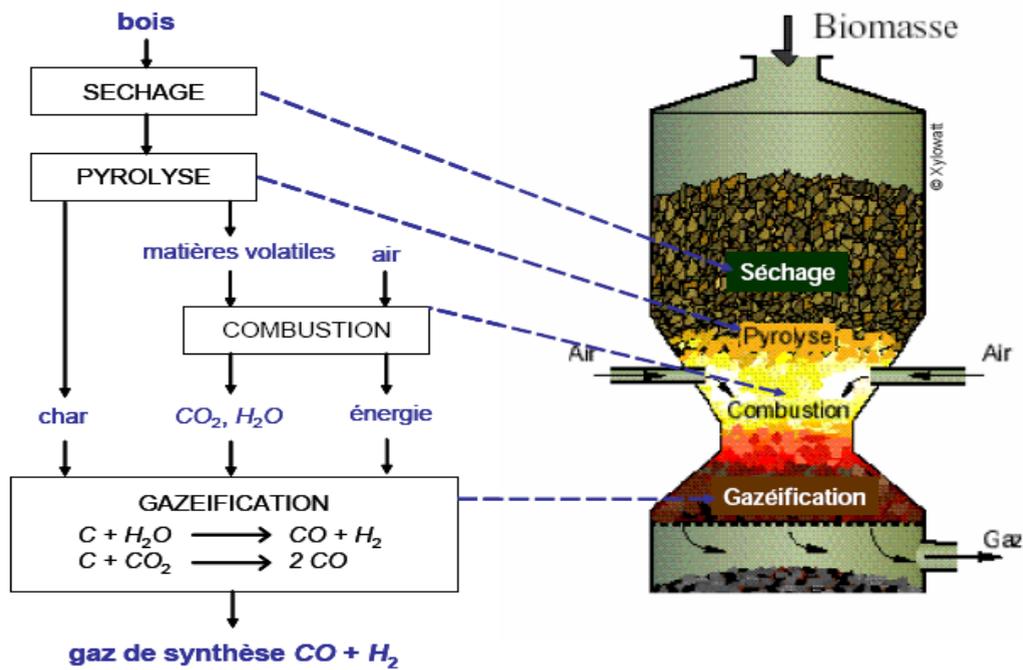


Fig. II.1 Mécanismes et réactions mis en jeu lors du processus de gazéification.

### II.2.1.a Le séchage

Avant toute transformation thermique, la biomasse subit une phase de séchage durant laquelle l'humidité naturellement présente dans la biomasse (ou due à son stockage) est évacuée par évaporation. Cette phase endothermique se produit à une température inférieure à 200°C.

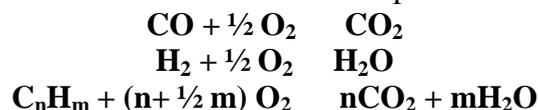
### II.2.1.b La pyrolyse

Cette phase est encore appelée *carbonisation* ou *dé volatilisation*. Sous l'effet du chauffage entre 300 et 700°C, les matières volatiles se forment à l'intérieur de la particule à partir de l'hydrogène, de l'oxygène et du carbone présents, puis sont évacuées. On aboutit ainsi à une matrice fortement carbonée et très poreuse : le char (ou charbon de bois). Les matières volatiles regroupent des espèces gazeuses condensables (les goudrons) et incondensables. Le processus de formation des matières volatiles est très complexe. Si on exclut l'énergie nécessaire au chauffage, cette phase peut être considérée comme globalement athermique.



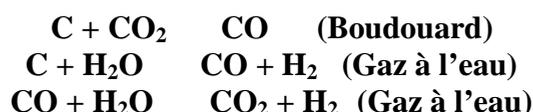
### II.2.1.c La combustion des matières volatiles (à l'oxygène)

Les matières volatiles produites lors de la phase de pyrolyse sont oxydées grâce à un apport d'air. Leur combustion permet d'atteindre des hautes températures dans le réacteur.



### II.2.1.d La gazéification du char (à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone)

Cette phase est couramment appelée *réduction du char* par abus de langage. Elle se produit à haute température (800-1200°C) sous l'effet de gaz oxydants, qui sont en général la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone contenus dans les fumées de combustion des matières volatiles. Cette réaction endothermique nécessite un apport supplémentaire de chaleur pour maintenir une température suffisante. Celui-ci est en général fourni par un excès d'air permettant la combustion d'une partie du carbone du char. La gazéification du char produit un gaz combustible essentiellement formé d'hydrogène et de monoxyde de carbone, dans des proportions variables.



Réaction globale



### II.2.2. Procédés à lit fixe

Les procédés à lit fixe sont en général de construction simple et robuste. Dans ces procédés, le combustible (biomasse) forme un lit dense au sein du réacteur et se déplace verticalement. Différentes conceptions de réacteurs en lit fixe existent :

#### II.2.2.a Les procédés à contre-courant ou "updraft" (Fig. II.2)

Dans les procédés à contre-courant, l'alimentation en biomasse se fait en partie haute tandis que l'air est introduit par le bas. Les procédés à contre-courant ont l'avantage d'accepter des biomasses avec un taux d'humidité important. Par contre, le gaz produit est fortement chargé en goudrons formés lors de la phase de pyrolyse. En effet, ceux-ci ne traversant pas de zone chaude avant d'être évacués, il n'y a pas de possibilité de craquage thermique de ces goudrons. Leur concentration importante dans le gaz produit rend les procédés à contre-courant inadaptés à la production d'électricité.

#### II.2.2.b Les procédés à co-courant ou "downdraft" (Fig. II.2)

Dans les procédés à co-courant, la biomasse et l'air sont tous deux introduits en partie haute du réacteur. La zone d'injection de l'air présente en général une restriction de diamètre pour permettre de créer un espace vide favorable à l'oxydation des matières volatiles (Fig. II.2). Dans un tel procédé, le gaz produit traverse la zone d'oxydation à haute température avant d'être évacué ; cette dernière favorise le craquage thermique des goudrons. La teneur en goudrons du gaz produit est donc beaucoup plus faible que dans le cas d'un procédé à contrecourant.

paramètre	contre-courant	co-courant
Puissance thermique	1 à 5 MW	20 kW à 2 MW
consommation	0.2 à 1 tonne MS/h	5 à 400 kg MS/h
granulométrie	5 à 100 mm	5 à 100 mm
Température	150°C à 300°C	400°C à 600°C
Teneur en goudrons	très élevée : 100 g/m <sup>3</sup>	faible : 0.1 à 1 g/M <sup>3</sup>
humidité	10 à 60 %	< 20 %
PCI	4000 à 5500 kJ/m <sup>3</sup>	4500 à 5500 kJ/m <sup>3</sup>

Tableau II.3 Caractéristique des procédés a lit fixe.

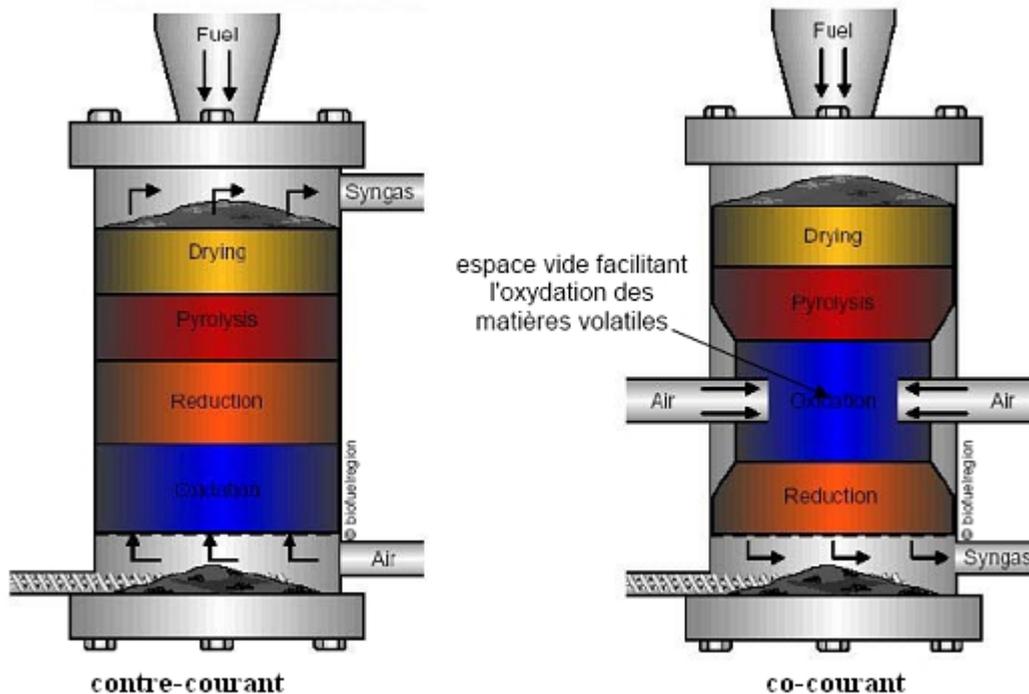


Fig. II.2 Schémas des gazogènes a lit fixe.

### II.2.2.c Les procédés étagés

Le principe du réacteur étagé dérive de celui du gazéifieur à co-courant, mais contrairement à ce dernier, les deux étapes principales de pyrolyse et gazéification du char sont réalisées dans deux réacteurs distincts. Le premier réacteur est un réacteur de pyrolyse (par exemple une vis) dans lequel la biomasse est séchée puis pyrolyse à une température maîtrisée. Les matières volatiles produites sont entraînées vers une zone d'oxydation où un apport d'air permet leur combustion. Les gaz chauds obtenus (vapeur d'eau et dioxyde de carbone entre 900 et 1000°C) sont injectés dans le second réacteur où le char produit lors de la pyrolyse forme un lit fixe prêt à être gazéifié. Ce type de réacteur a l'avantage de permettre une conduite optimale des deux étapes, qui peuvent être contrôlées séparément.

### II.2.3. Procédés à lit fluidisé

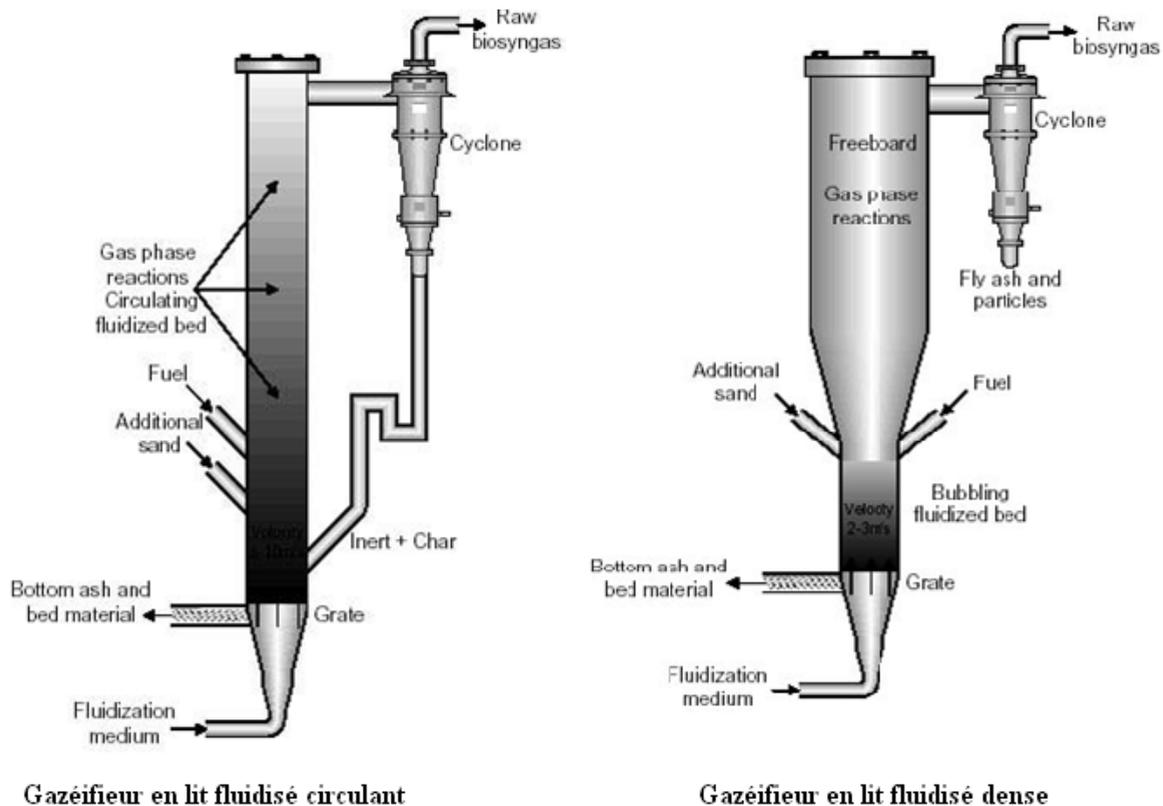
Dans un procédé à lit fluidisé, les particules sont en "suspension" dans le réacteur. Cela favorise les échanges thermiques et massiques entre le gaz et le solide. Les conditions opératoires sont bien maîtrisées et les vitesses de réaction beaucoup plus importantes que dans les procédés à lit fixe. Cependant, la fluidisation n'est possible qu'avec des particules de petite taille (2 à 5 mm), ce qui nécessite généralement un broyage préalable de la biomasse. D'autre part, le gaz produit est fortement chargé en particules, exigeant la mise en œuvre de traitements avant sa valorisation. Dans ce type de réacteur, les différents mécanismes de séchage, pyrolyse, oxydation homogène et hétérogène ont lieu dans une seule et même zone du réacteur. On répertorie trois types de lits fluidisés, classés en fonction de la vitesse de fluidisation :

#### II.2.3. a Les procédés à lit fluidisé dense ou "Bubbling Fluidised Bed" (Fig. II.3)

La vitesse de fluidisation est relativement faible ( $1-2 \text{ m.s}^{-1}$ ), pour permettre le brassage des particules sans les entraîner hors du lit. Ce procédé n'est pas très souple d'exploitation, en particulier au niveau du contrôle du niveau du lit lors des variations de charge. De plus, son fonctionnement est optimal si les particules sont de taille calibrée.

	lit fluidisé entraîné		lit fluidisé dense		lit fluidisé circulant
Granulométrie de la charge	6-50 mm	6-50 mm	6-50 mm	6-10 mm	<100 mm
T °C des gaz	Faible 425-650	Faible 425-650	Modère 900-1050	Modère 900-1050	Haute 1250-1600
Demande en oxydant	faible	faible	modère	modère	haute
Demande en vapeur	haut	faible	modère	modère	Faible
Autre	Hydrocarbure dans les gaz	Hydrocarbure dans les gaz	Faible conversion du carbone	Faible conversion du carbone	Bonne conversion du carbone des gaz pure

**Tableau II.4** Caractéristique des procédés a lit fluidiser.



**Fig. II.3** Principe des gazogènes a lit fluidisé.

### II.2.3.b Les procédés à lit fluidisé circulant ou Circulating Fluidised Bed Fig. II.3

La vitesse de fluidisation est plus élevée (4-6 m.s<sup>-1</sup>), si bien qu'une partie des particules du lit est entraînée hors du réacteur. Un cyclone permet de séparer la phase solide, pour la faire ensuite recirculer dans le lit. La phase solide est donc continuellement en mouvement dans le réacteur. Comparé au procédé à lit fluidisé dense, le procédé à lit fluidisé circulant dispose d'une plus grande tolérance vis-à-vis du combustible. La plupart des procédés développés actuellement à l'état de démonstration sont basés sur le principe du lit fluidisé circulant.

### II.2.3.c Les procédés à lit fluidisé entraîné

La vitesse de fluidisation (nettement supérieure à  $6 \text{ m.s}^{-1}$ ) est telle que la vitesse des particules est proche de la vitesse des gaz. Le combustible est introduit sous forme pulvérulente. La réaction se fait à très haute température ( $1200\text{-}1500^\circ\text{C}$ ), si bien que le gaz produit est très propre (en termes de teneur en goudrons). Cependant, le temps de séjour du solide dans le réacteur est très faible et ne permet pas la conversion totale du solide. D'autre part, la faible granulométrie du combustible implique des coûts de préparation importants et la complexité de la technologie la rend coûteuse et difficile à mettre en œuvre.

Charge	Unité	Biomasse	Lignite	Bitume	Bitume
Oxydant		air	O <sub>2</sub> /vapeur	O <sub>2</sub> /vapeur	air
Température	° C	900	1000	100	1000
Pression	Bar	30	30	30	30
<b>Composition de la charge</b>					
C	% poids	50.54	66.66	81.65	81.65
H	% poids	5.62	4.87	5.68	5.68
S	% poids	0.1	0.41	1.13	1.13
N	% poids	0.1	1.14	1.71	1.71
O	% poids	43.73	26.92	9.83	9.83
<b>La composition des gaz de synthèse</b>					
CO <sub>2</sub>	% mol	6.7	6.2	5.3	1.9
CO	% mol	31.0	56.7	52.0	30.7
H <sub>2</sub>	% mol	18.9	32.8	37.3	18.7
CH <sub>4</sub>	% mol	2.1	2.6	3.5	0.9
Ar	% mol	0.5	0.6	0.6	0.6
N <sub>2</sub>	% mol	40.8	0.9	1	47.0
H <sub>2</sub> S	% mol	0.03	0.2	0.3	0.2
<b>Quantité nécessaire pour 1000 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> + CO</b>					
Charge	Kg	893	777	517	516
Vapeur	Kg	0	1	213	112
Air ou oxygène	Nm <sup>3</sup>	1358	339	324	1581

Tableau II.5 Les performances d'un gazogène à lit fluidisé avec différente charge.

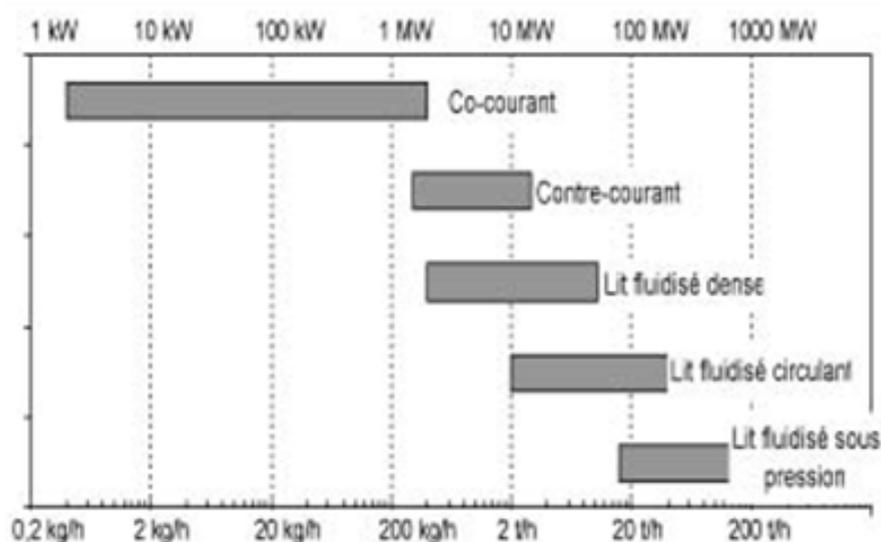


Fig. II.4 Echèle de puissances et de la consommation en combustible des différents procédés.

### II.2.3.d Procédés à lit fluidisé sous pression

Dans les installations de grosse puissance (> 5 MWe) où le gaz de synthèse sera valorisé dans une turbine à gaz, les lits fluidisés sous pression permettent de produire un gaz de synthèse directement à la pression de la chambre de combustion de la turbine.

### II.2.4. Comparaison des procédés

La comparaison de différentes options mises en œuvre pour la gazéification de la biomasse est donnée dans le Tableau II.6 où il est mis en évidence les critères technologiques, où les petites puissances se sont quasiment toutes tournées vers le lit fixe à co-courant et les unités de grosses puissances, vers le lit fluidisé circulant. La Fig. II.4 illustre ce tableau et précise les plages de puissances escomptables en fonction du type de procédé. Il existe deux grands types de procédés de gazéification : les procédés à lit fixe et les procédés à lit fluidisé. Le choix d'un type de procédé est guidé par différents paramètres tels que la taille de l'installation, le combustible utilisé, l'usage du gaz produit ou parfois la maturité des technologies.

AVANTAGES	INCONVENIENTS
<b>Co-courant</b> - De conception et construction simple et éprouvé pour certains combustibles - Taux de conversion élevé - Gaz relativement propre si combustible approprié	- Combustible homogène et de taille significative - Taille des installations très limitée (350 kWe) - Possibilité de fusion des cendres dans la grille du réacteur avec blocage - Faible humidité des combustibles nécessaire - Coût de maintenance élevé (usure)
<b>Contre courant</b> - Construction simple et robuste - Rendement thermique élevé - Plus grande souplesse vis à vis de l'humidité de la matière première	- Température des gaz faible en sortie avec risque de condensation - Gaz très chargé en goudrons - Inadapté à la production d'électricité
<b>Lit fluidisé dense</b> - Bon contrôle des températures vitesses de réaction élevée - Bon contact solide/gaz - Construction relativement simple et opérationnelle - Pas de limite de taille - Traitement catalytique dans le lit possible	- Taille minimale pour être économique (20 MWe) - Taux de particules dans les gaz élevé - Pertes de Chaleur avec cendres par entraînement limitant les rendements - Nécessite des particules de faible taille - Humidité faible <20% - Sensible à la répartition granulométrique - Taux goudrons modéré à élevé
<b>Lit fluidisé circulant</b> - Bon contrôle de température et vitesse de réaction - Grande tolérance par rapport au combustible (type, taille) - Taux goudrons dans les gaz modérés - Taux de conversion élevé - Pas de limite de taille	- Taux de particules dans les gaz élevé - Humidité faible < 20% - Taille minimale pour être économique (20 MWe) - Perte de Chaleur avec les cendres - Nécessite des particules de faible taille pour bénéfice optimal des propriétés
<b>Lit entraîné</b> - Bon contact gaz solide et mélange - Vitrification des cendres - Pas de limite de taille - Taux de conversion élevé - Gaz propre par rapport aux goudrons	- Coût préparation biomasse élevé - Haute température donne gaz de qualité mais faible PCI - Inventaire des combustibles limité - Très forte taille minimale (>50 MWe)

**Tableau II.6 Avantages et inconvénients des différents procédés pour la gazéification de la biomasse.**

## II.2.5. Les contraintes au développement de la gazéification

Comme l'illustre le Tableau II.6, les techniques de gazéification de la biomasse sont à la fois complexes et variées, elles font appel à un savoir faire qui ne s'improvise pas et qui manque encore de recul à la fois sur le plan scientifique et technique. Outre les aspects économiques, les principales difficultés rencontrées résultent directement des propriétés du combustible. La biomasse, en fait il conviendrait de parler des biomasses, est un combustible dont les propriétés varient dans de fortes proportions. Parmi celles qui ont une influence directe sur le choix du procédé, nous pouvons citer : l'humidité, la teneur en cendres, la température de fusion et de ramollissement des cendres, la granulométrie, la dureté, etc. Avec des biomasses d'origines diverses, le choix du procédé devient critique compte tenu des particularités et des rendements de gazéification des différents procédés, des auxiliaires nécessaires, etc. Cet aspect ne milite pas dans le sens d'une diminution des coûts et doit rendre très suspicieux dès lors qu'un procédé se réclame d'une grande universalité.

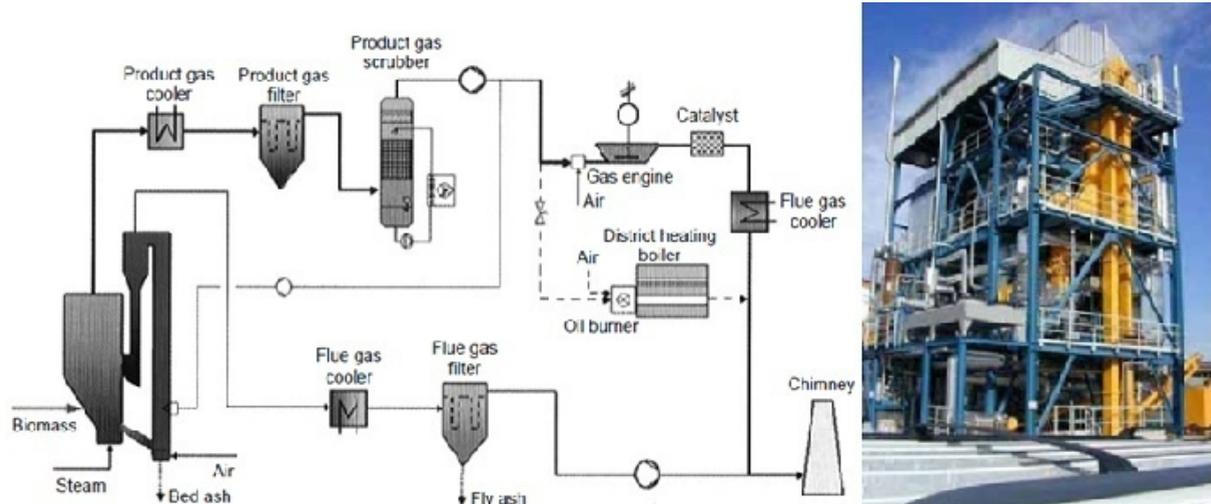
Toujours liée à la caractéristique de la biomasse, mais avec une importance technologique majeure, quel que soit le procédé mis en œuvre, la présence de polluants dans les gaz et en particulier des goudrons, néfastes à une utilisation dans les moteurs et les turbines, cristallise aujourd'hui toutes les attentions. En effet, ce problème n'est toujours pas résolu et leur élimination avant utilisation entraîne des surcoûts importants d'investissement et de maintenance. La mauvaise connaissance de leurs mécanismes de formation et la carence de solutions industrielles satisfaisantes constituent le principal verrou au développement de la gazéification, même si plusieurs techniques d'épuration des goudrons sont en cours de développement en Europe et aux USA. Il s'agit du craquage thermique ou catalytique, du lavage humide ou de la condensation forcée. Toutefois, la tendance actuelle au niveau de la R&D serait plutôt de tenter de maîtriser la production de ces goudrons au sein même du procédé par une meilleure conception.

## II.2.6. Quelque projet de gazéification de la biomasse

De nombreuses installations de gazéification existent de par le monde, avec une puissance totale installée de 45 GW<sub>th</sub> de gaz de synthèse. Cependant, le combustible utilisé est en majorité le charbon minéral (la biomasse représente seulement 3% de la puissance totale). L'application à la biomasse du procédé se heurte en effet à des verrous technologiques, en particulier liés aux taux de goudrons produits. Il en résulte un manque de démonstrations industrielles, qui bloque le développement de la filière à grande échelle. Les installations de gazéification de puissance comprise entre 1 et 5 MW<sub>th</sub> sont bien adaptées à un usage local. La gamme de puissance est suffisamment importante pour permettre d'alimenter tout un quartier en électricité et en chaleur sans poser de gros problèmes pour l'approvisionnement en bois. Pourtant, à l'heure actuelle, aucune technologie n'a été développée pour cette gamme de puissance. En effet, les procédés à lit fixe s'appliquent mal au dessus de 1 MW<sub>th</sub> tandis que les procédés à lit fluidisé ne sont pas économiquement viables en dessous de 5 MW<sub>th</sub>.

### a) Güssing (Autriche)

L'installation de Güssing, développée en 2000, repose sur le principe d'un lit fluidisé circulant fonctionnant à pression atmosphérique couplé à un moteur à gaz. La gazéification se fait sous vapeur d'eau. La puissance en entrée est de 8 MW<sub>th</sub> (2 t/h de plaquettes forestières), avec une production électrique de 2 MWe et une production thermique de 4,5 MW<sub>th</sub>. C'est une des installations de démonstration les plus éprouvées puisqu'elle totalise 11500 heures de fonctionnement. D'autres activités sont d'ailleurs en cours avec comme objectif le couplage du gazéifieur avec une pile à combustible de type SOFC de 10 kWe. Il est intéressant de préciser que cette installation alimente en chaleur et en électricité la ville de Güssing (4000 habitants).



**Fig. II.5 Installation de Gussing en Autriche.**

**b) Viking (Danemark)**

Elle a été développée en 2002 par le "Biomass Gasification Group" de l'Université Technique du Danemark (DTU). Il s'agit d'un gazéifieur à Deux étages : la pyrolyse est réalisée à 600°C dans un réacteur à vis, puis la gazéification s'opère dans un deuxième réacteur en lit fixe à 1100°C environ. Le *Viking Gasifier* est destiné à des travaux de recherche. La taille de l'installation est donc en relation avec l'échelle "pilote" : la puissance en entrée est de 70 kWth (~15 kg/h de plaquettes forestières), le moteur à gaz fournit une puissance de 17 kWe et une puissance thermique de 40 kWth est récupérée. C'est actuellement la seule installation pilote à deux étages ayant accumulé 2500 heures de fonctionnement couplé à un moteur. Les taux de goudrons faibles dans le gaz de synthèse.

**II.3. Conclusion**

Pour la gazéification de la biomasse le choix d'un type de procédé est guidé par différents facteurs. On peut citer :

- La puissance de l'installation: les procédés à lit fixe sont techniquement difficilement extrapolables au-dessus de 1 à 2 MW, tandis que la complexité des procédés à lit fluidisé implique une puissance supérieure à 5 MW pour une rentabilité acceptable.
- Le gisement de combustible: les procédés présentent des grandes différences de tolérance aux caractéristiques du combustible utilisé (taille, homogénéité, humidité...).
- L'application en aval: Quel que soit le procédé de gazéification utilisé, la valorisation du gaz de synthèse à travers les applications n'est pas envisageable sans la mise en œuvre de traitements souvent lourds pour réduire les taux de poussières, goudrons et composés alcalins, afin de préserver et d'optimiser le fonctionnement de l'installation aval.

Le développement de la biomasse paraît aujourd'hui incontournable pour répondre aux enjeux environnementaux du long terme. Elle procure de meilleurs rendements que les technologies classiques et d'autre part elle offre des applications multiples. En effet, le gaz produit, constitué en particulier de monoxyde de carbone et d'hydrogène, peut être utilisé :

- Soit comme combustible pour les moteurs/turbines à gaz ou plus récemment pour les PAC
- Soit comme gaz de synthèse pour les biocarburants (procédé Fischer-Tropsch).
- Soit convertie en hydrogène puis le stockage et le transport.

## Chapitre III

### Electrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau est effectuée depuis plus de 100 ans mais son marché reste faible et stable, avec les crises pétrolières de 1975 et 1985 des programmes ont été lancés pour le développement de nouvelles technologies d'électrolyse. Environ 4% de l'hydrogène gazeux produit dans le monde est produit par électrolyse, et habituellement utilisé sur place.

#### III.1. Partie théorique

##### III.1.1. Historique

L'électrolyse est une méthode qui permet de réaliser des réactions chimiques grâce à une activation électrique. C'est le processus de conversion de l'énergie électrique en énergie chimique. La première électrolyse (électrolyse de l'eau) a été réalisée le 2 mai 1800 par deux chimistes britanniques, William Nicholson (1753-1815) et Sir Anthony Carlisle (1768-1842), quelques jours après l'invention de la première pile électrique (publication soumise le 20 mars 1800 dans une lettre en français au président de la Royal Society, Joseph Banks) par Alessandro Volta et grâce à celle-ci.

L'électrolyse peut être menée à des fins : Préparatifs, elle permet de réaliser des **oxydations** et des **réductions**, par conséquent elle modifie la nature des espèces dissoutes (changement du degré d'oxydation en chimie minérale ou de fonction en chimie organique), Séparatives, elle effectue une séparation par électrolyse consiste à éliminer une espèce dissoute sous forme d'un solide déposé sur l'électrode ou le faire dégager sous forme de gaz. Les conditions opératoires et le milieu ont une influence sur la qualité du dépôt et son adhérence et analytiques, Dans ce dernier cas, soit on mesure la quantité d'électricité mise en jeu au cours de la réaction électrochimique, soit on mesure un dépôt sur l'électrode. On opère le plus souvent à potentiel ou à intensité constante. Un avantage de cette méthode est que l'on maîtrise parfaitement les conditions opératoires.

##### III.1.2. Principe général de l'électrolyse de l'eau

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



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

$$E_{rev} = \frac{\Delta G}{nF} \quad (\text{III.1})$$

$E_{rev}$  : voltage réversible pour électrolyser l'eau (V)

$G$  : énergie libre de la réaction d'électrolyse (J/mol)

$F$  : constante de Faraday ;  $F = 96487 \text{ C/mol}$

$n$  : nombre d'électrons échangés lors de la réaction (ici  $n=2$ )

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

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

$$E_{th} = \frac{\Delta H}{nF} \quad (III.2)$$

$E_{th}$  : tension thermoneutre (V)

$H$  : enthalpie libre de la réaction d'électrolyse (J/mol)

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

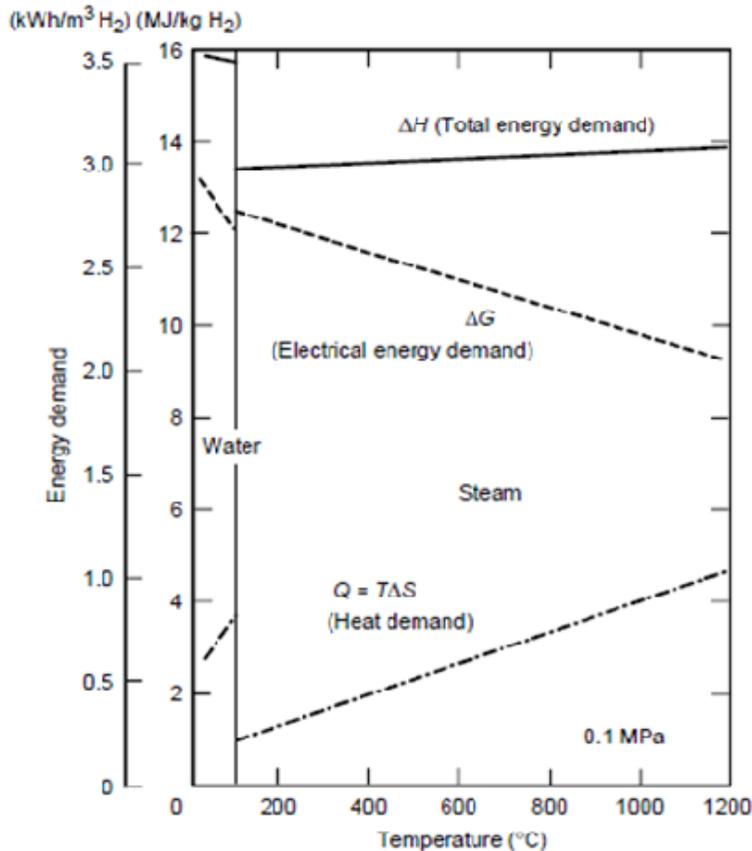


Fig.III.1. Evolution des potentielle  $H$  et  $G$  en fonction de la température.

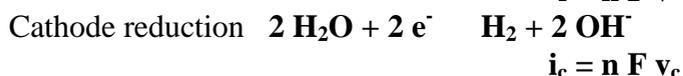
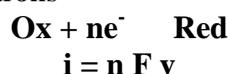
On constate que deux types de fonctionnement sont possibles en fonction de la tension de l'électrolyseur :

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

Pratiquement, la tension d'électrolyse est toujours supérieure à la tension réversible (Fig.III.1) à cause de l'ensemble des irréversibilités présentes dans le procédé. La Fig.III.2 présente de manière schématique l'ensemble de ces irréversibilités.

### III.1. 3. Etude cinétique

La vitesse de la réaction d'oxydation et de réduction est proportionnelle au courant vu que ce sont des réactions produisant des électrons



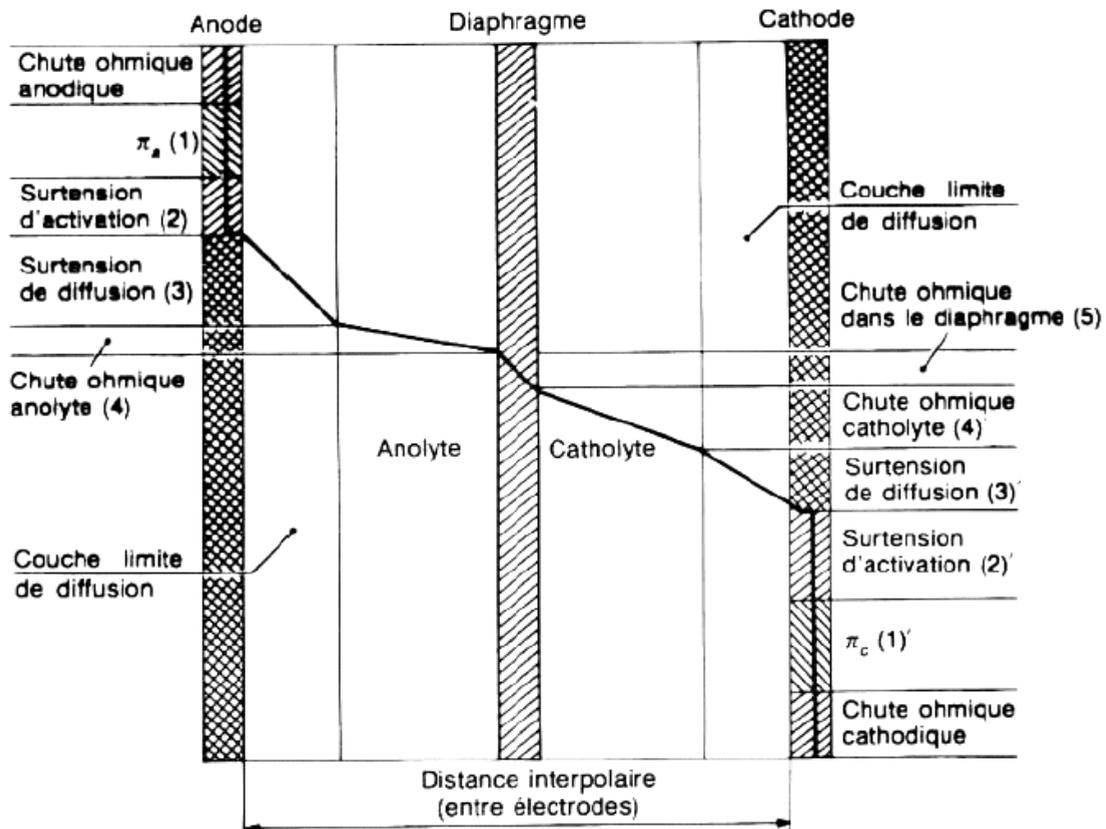


Fig.III.2 Les irréversibilités présentes dans une cellule d'électrolyse.

La vitesse d'une réaction chimique et donner par la relation

$$V = k [C]$$

$$\text{Cathode } V_c = k [\text{Red}]$$

$$\text{Anode } V_a = k [\text{Ox}]$$

Et la vitesse de la réaction globale c'est la somme des deux en respectant le sens des réactions

$$V = V_a - V_c$$

Et la densité du courant totale sera la suivante

$$i = n F V_a - n F V_c$$

La constante de la réaction s'écrit sous la forme suivante pour faire apparaître l'influence de la température  $k = k_0 \exp(-G/RT)$  loi d'Arrhenius

Avec :

□  $k$  constante de vitesse [ $\text{cm.s}^{-1}$ ]

$R$  constantes des gaz parfaits [ $8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]

□  $T$  température en  $^{\circ}\text{K}$

Nous obtenons une loi de la forme

$$i = nF[\text{Ox}]k_0 e^{\frac{\Delta G}{RT}} - nF[\text{Red}]k_0 e^{\frac{\Delta G}{RT}}$$

Avec : coefficient de transfert

Avec l'application d'une surtension on a

$$G_a = G_o - n F$$

$$G_c = G_o + (1 - \alpha) n F$$

$$= E_{\text{eq}} - E$$

On peut exploiter les conditions d'équilibre pour simplifier les formules

$$i = nF[Ox]k_0 e^{\left(\frac{-\Delta G_0 - \alpha F\eta}{RT}\right)} - nF[Red]k_0 e^{\left(\frac{-\Delta G_0 + (1-\alpha)F\eta}{RT}\right)}$$

$$K_0 = k_0 e^{\left(\frac{-\Delta G_0}{RT}\right)}$$

$$i = nF[Ox]A_a K_0 e^{\left(\frac{\alpha F\eta}{RT}\right)} - nF[Red]A_c K_0 e^{\left(\frac{-(1-\alpha)F\eta}{RT}\right)}$$

Les conditions d'équilibre

- $i = 0 \quad E = E_{rev}$
- $i_a A_a = i_c A_c$

Et de l'équation de conservations des charges

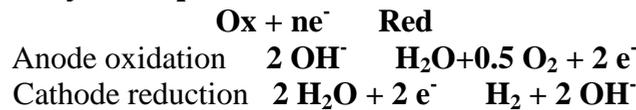
On define  $i_{0a} = n F [Ox] K_0$ ,  $i_{0c} = n F [Red] K_0$

$$i = i_{0a} A_a e^{\left(\frac{\alpha F\eta}{RT}\right)} - i_{0c} A_c e^{\left(\frac{-(1-\alpha)F\eta}{RT}\right)} \quad (III.3)$$

Avec :

A surface des électrodes  $cm^2$

### III.1.4. Etude thermodynamique



$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \left( \frac{[Ox]}{[Red]} \right)$$

$$\Delta G_a = \Delta G_0 + RT \ln \left( \frac{[O_2]^{1/2} [H_2O]}{[OH^-]^2} \right)$$

$$\Delta G_c = \Delta G_0 + RT \ln \left( \frac{[H_2O]^2}{[H_2][OH^-]^2} \right)$$

En Fessant l'adition des deux réactions on obtient

$$\Delta G = \Delta G_a - \Delta G_c = \Delta G_0 + RT \ln \left( \frac{[O_2]^{1/2} [H_2]}{[H_2O]} \right) \quad (III.4)$$

Comme l'énergie et sous forme d'électricité on devise part n et F l'équation (III.4)

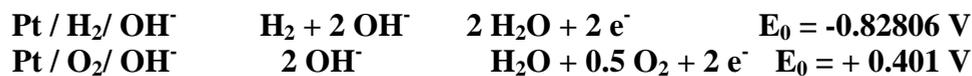
$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[Ox]}{[Red]} \right)$$

Cathode

$$E_{eqc} = E_{O_2/OH^-} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[O_2]^{1/2}}{[OH^-]} \right) \quad (III.5)$$

Anode

$$E_{eqa} = E_{H_2/OH^-} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[H_2O]}{[H_2]} \right) \quad (III.6)$$



O. Ulleberg propose de représenter la tension pratique d'un électrolyseur de la manière suivante:

$$U = E_c - E_a + R_0 I$$

$$a = E_{eqa} - E_a, \quad c = E_{eqc} - E_c$$

$$U = E_a - E_c + E_{eqc} - E_{eqa} + R_0 I$$

Avec :

- $c$  : surtension cathodique (V),
- $a$  : surtension anodique (V),

$R_0$  : résistance électronique et ionique de l'ensemble électrodes-membranes-électrolyte (W),  
 $I$  : intensité de cellules (A).

$$i_a = i_{a0} e^{\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right)}, \quad i_c = i_{c0} e^{\left(-\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}\right)}$$

La conservation des charges électriques

- $i = 0 \quad E = E_{rev}$
- $i_a A_a = i_c A_c$
- $E_{rev} = E_{eqa} - E_{eqc}$

$$U = \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{i_c}{i_{c0}}\right) + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{i_a}{i_{a0}}\right) + E_{eqc} - E_{eqa} + R_0 I$$

A l'aide de certaine supposition on peut simplifier

$$i_{a0} = i_{c0}$$

$$i = i_c$$

$$U = E_{rev} + \frac{RT}{nF} \left[ -\ln\left(P_{H_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}\right) - \frac{1}{\alpha(1-\alpha)} \ln(i_0) \right] + \frac{1}{\alpha(1-\alpha)} \frac{RT}{nF} \ln(i) + R A i \quad (III.7)$$

Métal	$i_0$ A cm <sup>-2</sup>	Métal	$i_0$ A cm <sup>-2</sup>
Palladium	1x 10 <sup>-3</sup>	Tungstène	1.3x 10 <sup>-6</sup>
Platine	8x 10 <sup>-4</sup>	Niobium	1.5x 10 <sup>-7</sup>
Rhodium	2.5x 10 <sup>-4</sup>	Titane	7x 10 <sup>-7</sup>
Iridium	2x 10 <sup>-4</sup>	Cadmium	1.5x 10 <sup>-11</sup>
Nickel	7x 10 <sup>-6</sup>	Manganèse	1.3x 10 <sup>-11</sup>
Or	4x 10 <sup>-6</sup>	Thallium	1x 10 <sup>-11</sup>

**Tableau .III.1. Valeur de  $i_0$  de quelque matériau utilisé comme électrode.**

Pour le dernier terme qui désigne la conductivité électrique (l'équation III.7) dans l'électrolyte il varie en fonction de l'électrolyte qui soit une solution, un polymère ou une céramique, pour une solution alcaline on va la modéliser par la formule suivante

$$R = \frac{10^{-3} Q}{C (\sum \lambda_i)}$$

$R$  la résistance qui va être en  $\Omega$ ,  $Q$  un facteur qui caractérise la géométrie de la cellule,  $C$  la concentration de la solution en mol/l,  $\lambda_i$  la conductivité spécifique des ions en  $S^{-1} m^2$  et elle est donné dans le tableau suivant.

Ions	Conductivité spécifique $S^{-1} m^2$
H <sup>+</sup>	0.03498
OH <sup>-</sup>	0.0198
Na <sup>+</sup>	0.005011
K <sup>+</sup>	0.007352

**Tableau .III.2 La conductivité spécifique des quelque ions.**

### III.1.5. Les paramètre de l'électrolyse

#### III.1.5 .a. Effet de la température sur la tension d'électrolyse

Des études expérimentales menées sur l'électrolyse montrent que l'ensemble des irréversibilités présenté dans une cellule d'électrolyse diminue lorsque la température de fonctionnement de l'électrolyseur augmente. La résistance ionique, qui est prépondérante,

diminue alors, permettant de diminuer la tension pratique de l'électrolyseur et donc sa consommation énergétique.

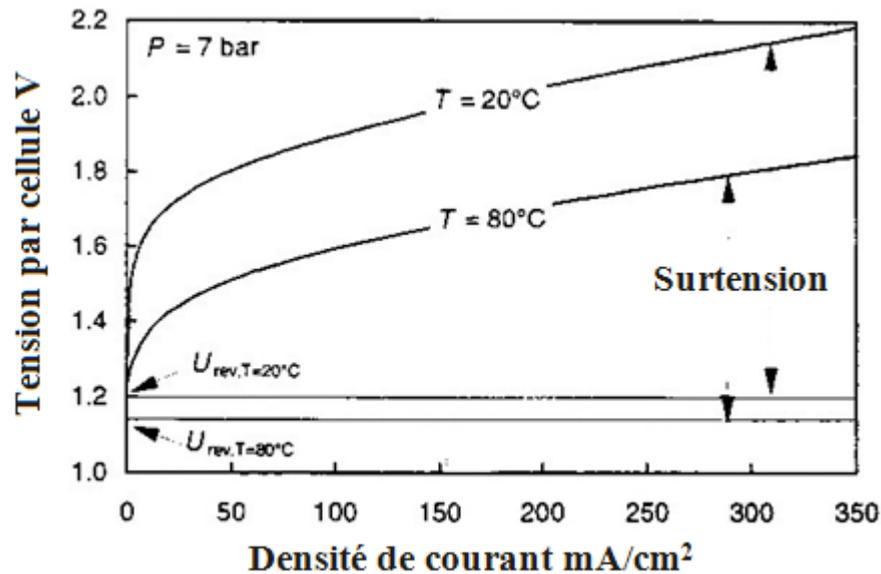


Fig. III.3. Influence de la température sur la tension.

L'augmentation de température est limitée par la tenue des matériaux de l'électrolyseur. Au delà d'une certaine température, il est nécessaire d'opérer l'électrolyse sous pression afin de réduire les pertes d'eau par évaporation. On peut observer sur cette Fig. III.4 la possibilité d'obtenir des rendements élevés.

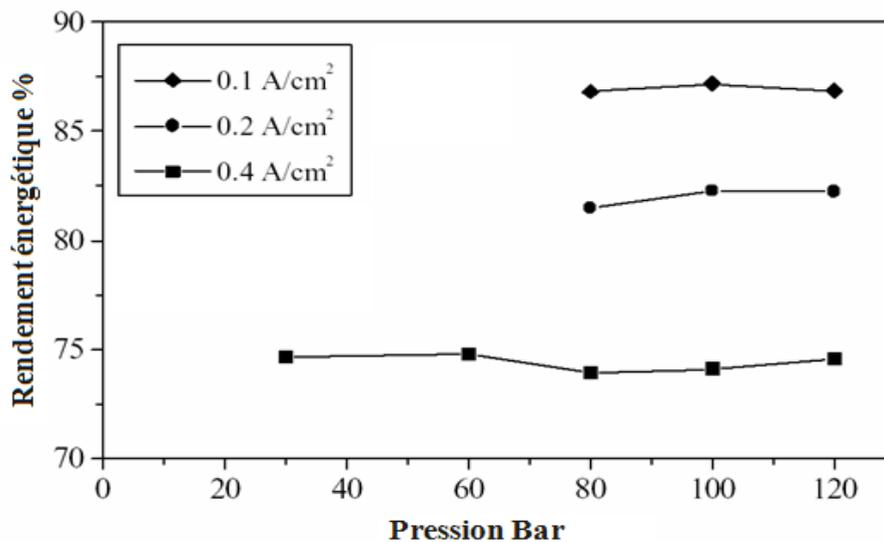


Fig. III.4. Influence de la pression sur la tension de cellule d'un électrolyseur alcalin à technologie 'zero gap' à 60 °C.

### III.1.5 .b. Effet de la pression sur la tension d'électrolyse

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

(plaques bipolaires), on n'observe aucune influence de la pression et ce, dans une large gamme. (Fig.III.4.) Cette constatation pousse les industriels à développer des électrolyseurs à plaques bipolaires dont la pression de fonctionnement est supérieure à 30 bars. Ils peuvent ainsi s'affranchir d'un étage de compression, très énergivore, pour conditionner les gaz produits à 200 bars. En revanche, pour les électrolyseurs à diaphragme, à haute pression, la taille des bulles de gaz produites fait chuter la résistance de l'électrolyte et donc la tension d'électrolyse.

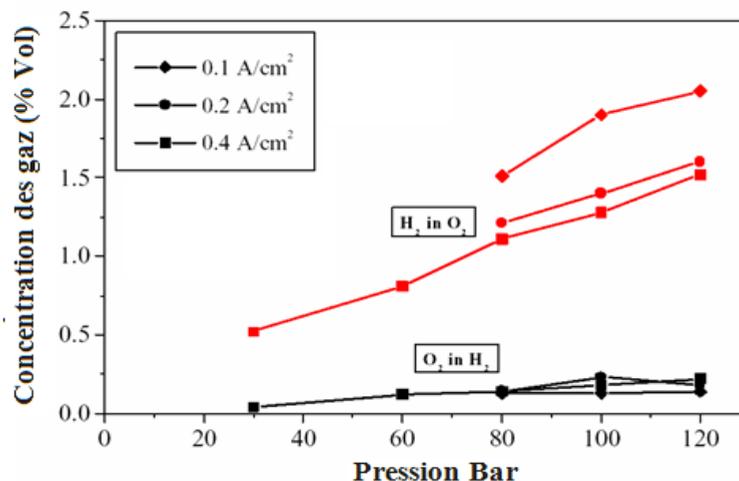
### III.1.5 .c. Effet de la pression sur la pureté des gaz produits

La pureté des gaz (principalement l'oxygène) dépend à la fois de l'intensité et de la pression. La Fig.III.5. nous montre que la concentration de l'hydrogène dans l'oxygène augmente avec la pression. A faible intensité et à pression constante, le débit d'hydrogène produit est faible. Du fait de la petite taille des molécules d'H<sub>2</sub>, ce gaz diffuse (Tableau.III.3.) à travers la membrane pour se rendre du côté anodique où est produit l'oxygène.

Espèces chimiques	Coefficient de diffusion D10 <sup>9</sup> m <sup>2</sup> /s
O <sub>2</sub>	2.51
H <sub>2</sub>	4.06
OH <sup>-</sup>	5.24
H <sup>+</sup>	9.32

**Tableau.III.3. les coefficients de diffusion dans l'eau**

Ce phénomène est constant quelle que soit l'intensité. L'oxygène produit est donc moins pur lorsque l'intensité est faible. Cette diffusion peut entraîner un risque d'explosion (si la concentration d'hydrogène dans l'oxygène atteint la valeur critique de 4% en volume). C'est pourquoi on équipe habituellement les électrolyseurs de capteurs pour mesurer la concentration d'hydrogène dans l'oxygène produit et de diaphragme pour séparer les 2 compartiments.



**Fig.III.5. Influence de la pression et de l'intensité sur la pureté des gaz produits par électrolyse alcaline.**

Enfin, on limite généralement le fonctionnement de l'électrolyseur à une intensité minimale et donc à une puissance minimale pour éviter la production d'un mélange explosif. Ce régime minimal augmente lui aussi avec la pression. Bien que l'augmentation de la pression de fonctionnement de l'électrolyseur soit favorable d'un point de vue énergétique (on peut s'affranchir d'une unité de compression pour le stockage des gaz produits, réduisant ainsi la consommation électrique du système), elle pénalise la qualité des gaz produits, à faible régime.

## III.2. Les différentes technologies d'électrolyseurs [L3] [T1]

Nicholson et Carlisle sont les premiers à produire de l'hydrogène et de l'oxygène par électrolyse de l'eau en 1800. En 1832, Faraday établit les lois quantitatives de l'électrolyse. Cependant, le premier électrolyseur n'est commercialisé qu'un siècle plus tard, en 1902 par la société Oerlikon Engineering Company. En 1939, le premier électrolyseur dédié à la production d'oxygène à grande échelle (Production des gaz > 104 m<sup>3</sup>/h) est installé au Canada. Il est de technologie alcaline à plaques mono polaires. Il sera ensuite reconverti pour produire de l'hydrogène pour la fabrication d'engrais. En 1948, le fabricant Lurgi apporte une innovation majeure en développant le procédé d'électrolyse sous pression, ce qui permettait de s'affranchir d'une unité de compression pour le stockage des gaz produits et de fonctionner à plus haute température. La première installation de ce type est mise en place au Pérou à Cuzco en 1958 depuis le champ d'application de l'électrolyse s'est élargi, incitant les industriels et la recherche et à développer des technologies innovantes.

### III.2.1. Electrolyseurs alcalins

#### III.2.1.a. Principe

L'électrolyse alcaline est la technologie la plus répandue pour la production d'hydrogène électrolytique mais également pour la production de nombreux composés chimiques dont le chlore. Elle bénéficie ainsi d'une très grande maturité industrielle. Dans un électrolyseur pour augmenter la conductivité de l'électrolyte on peut ajouter soit un acide mais on risque l'attaque des installations alors on ajoute une base. Le maximum de conductivité pour le NaOH est à 23% en poids et à 27-30% pour le KOH, Les solutions de potasse sont préférées aux solutions de soude car elles présentent une meilleure conductivité à une température donnée Fig.III.6.

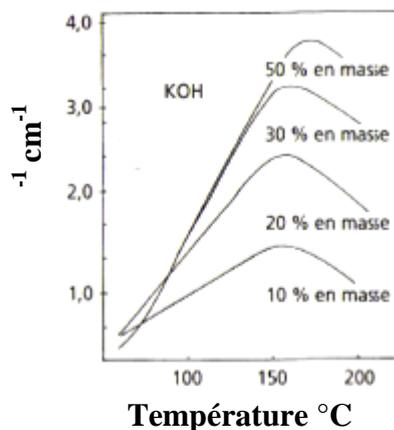


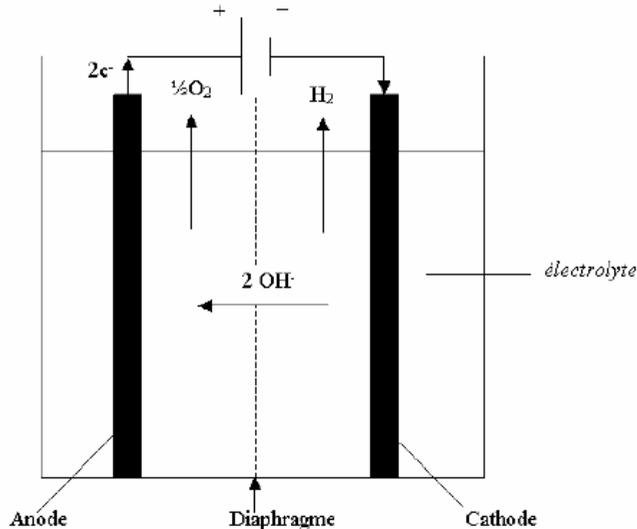
Fig.III.6. Evolution de la conductivité d'une solution de KOH en fonction de la température.

L'électrolyte doit présenter des concentrations en chlorures et en sulfates inférieures à 0,01 % en masse car ces composés détruisent le Nickel des anodes. La conduction ionique est alors assurée par les ions hydroxyde (OH<sup>-</sup>) et potassium (K<sup>+</sup>). Les réactions anodiques et cathodiques sont décrites ci-dessous :





L'eau est dissociée en hydrogène et oxygène, il est nécessaire d'apporter de l'énergie électrique. Puisque l'enthalpie de dissociation de l'eau est de 285kJ/mole, cela correspond à un potentiel théorique de 1.481V à 25°C, mais en pratique on a plutôt des potentiels entre 1.7 à 2.3V.



**Fig.III.7. Principe de l'électrolyse alcaline.**

### III.2.1.b. Les matériaux

#### a) Cathodes

La protection cathodique et le milieu basique limitent les problèmes de corrosion de la cathode. Ainsi, le **fer** (acier doux) se trouve dans une de ses zones de passivité et peut être employé jusqu'à 100 °C. La recherche d'une surtension cathodique plus faible conduit à *activer* la cathode par formation d'un dépôt de surface à action catalytique :

- le **nickel-soufre** continue à être employé sur certains appareils industriels (Norsk-Hydro) cette activation ne supporte pas une température de fonctionnement supérieure à 80-90 °C.
- l'**alliage nickel-zinc** est employé par Bamag.

#### b) Anodes

Les anodes sont constituées d'acier nickelé pour une température de fonctionnement inférieure à 90 °C, et de nickel massif au-delà. Le dépôt catalytique de nickel-soufre employé par Norsk-Hydro jusqu'à 80 °C, les oxydes mixtes semi-conducteurs font l'objet d'un développement récent pour les températures supérieures à 100 °C.

#### c) Diaphragmes

Membrane poreuse disposée entre l'anode et la cathode, le diaphragme sépare les bulles d'hydrogène des bulles d'oxygène en permettant le passage des ions. Le diamètre moyen des pores demeure de préférence inférieur à 1 µm. Il est nécessairement constitué d'un matériau hydrophile. Un matériau conducteur (nickel fritté, toile métallique) peut être utilisé sous réserve que la chute ohmique inhérente au passage du courant entre ses deux faces demeure inférieure à 1,23 V de façon à éviter une électrolyse secondaire sur chaque face. On peut utiliser une feuille de nickel de faible épaisseur (0,1 mm) munie de trous carrés (2 000 trous/m<sup>2</sup>). Ces diaphragmes doivent être isolés des électrodes par des entretoises (grillages isolants par exemple) afin d'éviter les courts-circuits internes créés par des déformations sous l'effet de variations de pression instantanées. Afin d'éviter ces problèmes d'isolation, on emploie de préférence des matériaux isolants. Le matériau le plus utilisé est l'**amiante blanc**

(Variété chrysolite) sous forme de carton (Lurgi) ou de toile (SRTI, Bamag) dont la température maximale d'emploi fut longtemps limitée à 90 °C. En évite le renouvellement des électrolytes pour limiter la corrosion de ce dernier. L'amiante lié aujourd'hui aux problèmes de cancers il est interdit, dans le futur la **zircon**, dont les tests de corrosion en autoclave ont donné satisfaction jusqu'à 200 °C, pourrait sans doute convenir si le coût des tissus baissait mais non compatible avec une utilisation industrielle en raison de son coût élevé. Aujourd'hui, le matériau de base des diaphragmes semble être le nickel, sous formes d'oxydes.

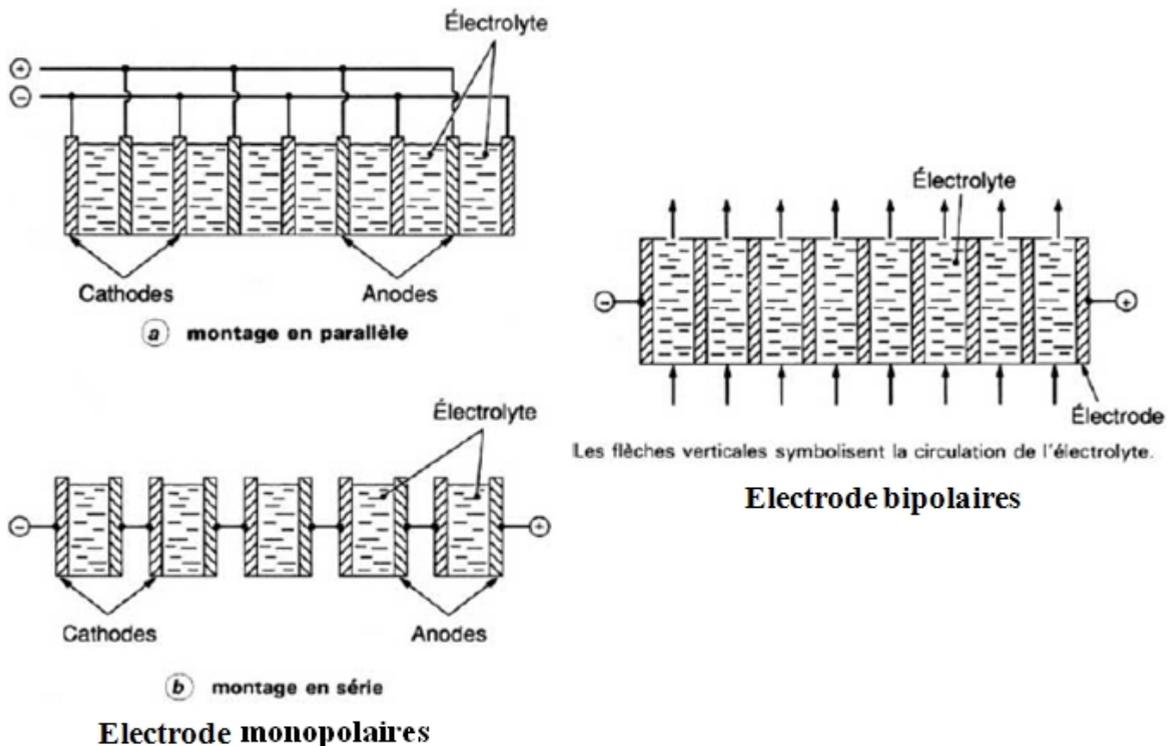
### III.2.1.c. Caractéristiques de fonctionnement

Actuellement, les électrolyseurs à technologie alcaline commercialement disponibles ont des températures de fonctionnement comprises entre 80 et 90 °C. Pour des températures de fonctionnement supérieures, on parle d'électrolyse alcaline dite avancée. Dans les années 90, la technologie alcaline dite avancée avait une température de fonctionnement d'au plus 180 °C. Au-delà, la tenue mécanique et chimique des matériaux n'est pas suffisante. Il faut également noter que de tels niveaux de températures en technologie alcaline avancée nécessitent un fonctionnement sous pression. La pression de fonctionnement de la plupart des électrolyseurs industriels à technologie alcaline s'échelonne de 1 jusqu'à environ 30 bar. Une unité de compression est ainsi nécessaire en sortie d'électrolyseur si l'on veut stocker l'hydrogène produit à plus haute pression. Des recherches sont actuellement en cours pour optimiser cette filière, adaptation des auxiliaires à la technologie, stockage à haute pression de l'hydrogène produit ; stockage de l'oxygène produit. Le rendement énergétiques de tels électrolyseurs est de l'ordre de 75 à 90 %, pour une durée de vie supérieure à 80 000 heures de fonctionnement, pouvant même aller jusqu'à 160 000 heures.

### III.2.1.d. Structure de l'électrolyseur

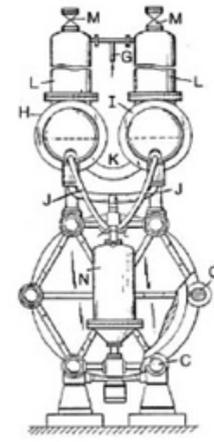
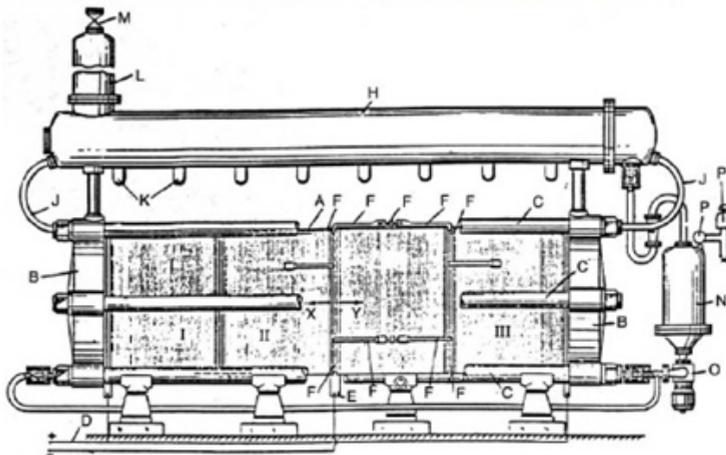
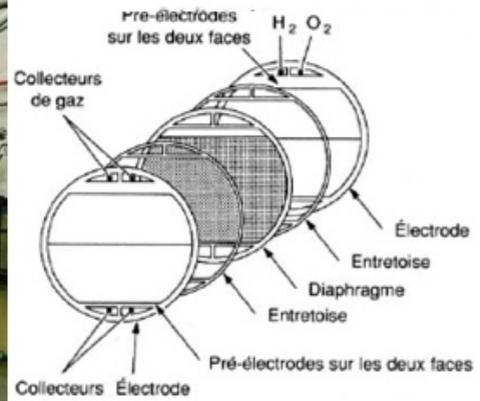
#### a) Structures monopolaire et bipolaire

Les premiers appareils d'électrolyse disposaient d'**électrodes mono-polaires**: chaque anode est connectée au pôle (+), chaque cathode au pôle (-). Cette disposition conduit à utiliser des *transfo-redresseurs* fonctionnant sous basse tension et forte intensité, de coût onéreux et engendrant des chutes ohmiques de contact importantes. Une première amélioration consiste à mettre en série des cuves d'électrolyse, mais la liaison de cuve à cuve nécessite toujours des conducteurs de forte section.



**Fig.III.8 Les techniques bipolaire et monopolaire.**

Le perfectionnement ultime est obtenu grâce aux **électrodes bipolaires** (Fig.III.8) : une cellule d'électrolyse est définie par, Chaque cathode sur une face et anode sur l'autre face. Les liaisons externes de cuve à cuve sont supprimées, la conduction s'opère à l'intérieur de l'électrode au travers de son épaisseur : la chute ohmique devient minimale. Cette conception se retrouve aujourd'hui sur tous les appareils industriels, à l'exception de ceux de Noranda (Canada) qui semble attaché à la structure monopolaire héritée de Cominco. Cette conception introduit cependant une difficulté : l'électrode présente une face en milieu oxydant (l'anode) et une face en milieu réducteur (la cathode). En milieu basique, le choix du matériau d'électrode devient alors fort limité. Jusqu'à 90 °C, l'acier doux muni d'un *nickelage* soigné du côté anodique convient parfaitement ; au-delà, les nickelages ne présentent pas une durée de vie suffisante, il devient nécessaire de faire appel au nickel massif.



(a) vue de face

(b) vue latérale

- |   |  |
|---|--|
| <b>A</b> empilement de cellules d'électrolyse           | <b>K</b> tube en U                       |
| <b>B</b> flasque d'extrémité                            | <b>L</b> laveur de gaz                   |
| <b>C</b> tirant d'extrémité de maintien de l'empilement | <b>M</b> vannes pointeaux                |
| <b>D</b> jeux de barres                                 | <b>N</b> filtre                          |
| <b>E</b> bornes centrales                               | <b>O</b> pompe de circulation            |
| <b>F</b> paquet de cellule d'électrolyse préconstitué   | <b>P</b> dispositif d'évacuation des gaz |
| <b>G</b> arrivées d'eau                                 | <b>J</b> collecteur de sortie            |
| <b>H</b> séparateur d'hydrogène                         | <b>I</b> séparateur d'oxygène            |

**Fig.III.9. Electrolyseur Lurgi sous 30 bars**

### b) Contrôle des températures et des concentrations

Un électrolyseur industriel fonctionne en général sous une tension comprise entre 1,8 et 2,2 V, située au-dessus de la tension thermoneutre. La consommation énergétique est comprise entre 4,5 et 5 kWh/Nm<sup>3</sup> d'hydrogène. Il convient d'éliminer en permanence la chaleur dégagée liée aux irréversibilités. La circulation de l'électrolyte dans tous les compartiments anodiques et cathodiques assure le refroidissement des cellules et le maintien des concentrations ioniques. L'écart de température entre l'entrée et la sortie des cellules d'électrolyse est généralement compris entre 5 et 15 °C. Dans ces conditions, l'écart de concentrations ioniques entre l'anolyte et le catholyte demeure limité.

### c) Appareils fonctionnant à pression atmosphérique

La majorité des appareils industriels (Demag, Bamag, Oerlikon, CJB, Norsk-Hydro, Noranda, De Nora) opèrent sous une pression voisine de la pression atmosphérique. Chaque cellule

comporte plusieurs cadres empilés Fig.III.9. L'ensemble des cellules est maintenu par des tirants externes pourvus de rondelles élastiques destinées à compenser les écarts de dilatation entre les tirants à température fixe et l'empilement de cellules à température variable.

#### **d) Appareils fonctionnant sous pression**

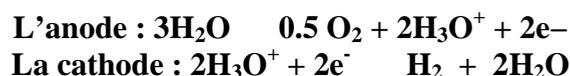
Sur ces appareils, l'étanchéité de l'empilement vis-à-vis de l'atmosphère devient critique et plusieurs solutions sont envisageables. On utilise l'empilement réalisé dans les appareils précédents mais chaque cellule est constituée d'une couronne circulaire dimensionnée pour maintenir la pression retenue. Cette conception a été développée dans le seul électrolyseur industriel commercialisé actuellement l'appareil Lurgi Fig.III.9. Afin de conserver l'étanchéité de l'empilement de cellules d'électrolyse, une température constante est nécessaire : les serpentins de refroidissement d'électrolyte disposés dans les séparateurs d'hydrogène et d'oxygène permettent de réchauffer l'électrolyte par de la vapeur lors de l'interruption de l'électrolyse, mais la circulation doit être permanente.

La Fig.III.9 décrit l'empilement bipolaire de l'électrolyseur Lurgi qui peut travailler à 30 bars avec un diamètre 1.5 m et 5 m ou 10 m de long des électrodes en nickel et un diaphragme en amiante de 2 à 3 mm

### **III.2.2. Electrolyseurs PEM**

#### **III.2.2.a. Principe**

Le principe de fonctionnement d'un électrolyseur PEM (Proton Exchange Membrane) est fondé sur le même concept qu'une pile à combustible PEM. La principale caractéristique de l'électrolyseur PEM est son électrolyte solide, constitué d'une membrane polymère. Il assure ainsi la conduction des ions hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) produits à l'anode et permet la séparation des gaz produits ( $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ ), selon les réactions ci-dessous :

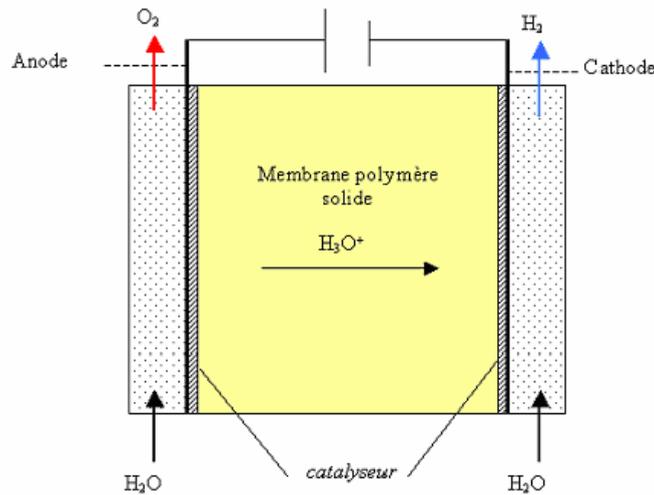


Le principe de l'électrolyse PEM est décrit schématiquement par la Fig.III.10. Les performances de l'électrolyseur PEM dépendent essentiellement des caractéristiques de la membrane et des catalyseurs utilisés. Ces deux composants constituent encore aujourd'hui les principaux verrous technologiques de l'électrolyse PEM.

#### **III.2.2.b. Les matériaux**

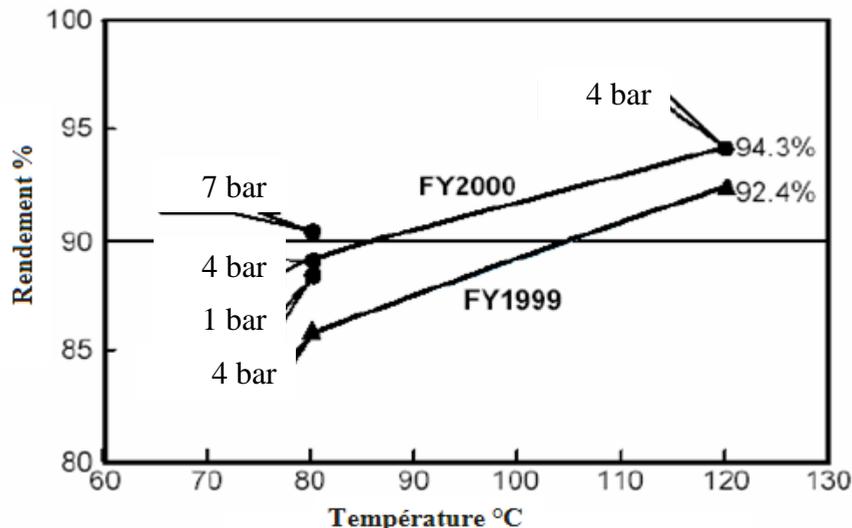
L'anode est constituée d'un composite graphite-PTFE collé à un treillis métallique en laiton, le collecteur de courant étant composé pour sa part de titane. Le catalyseur est constitué d'oxydes de métaux nobles à base de ruthénium (Ru) et d'iridium (Ir). La cathode est constituée de graphite poreux avec un dépôt catalytique de platine ou d'oxyde métallique. Mais le coût du platine étant élevé, les recherches actuelles visent à remplacer ce catalyseur. L'électrolyte de l'électrolyseur PEM joue à la fois le rôle de conducteur protonique et de diaphragme. Il est constitué d'une membrane Nafion composée de fluoropolymère solide comprenant des groupements acides sulfoniques ( $\text{SO}_3\text{H}$ ). Ces groupes se transforment aisément en leur base conjuguée, selon la réaction suivante, sous l'action d'un champ électrique :





**Fig.III.10. Principe schématique de l'électrolyse PEM.**

La membrane joue donc le rôle d'un conducteur protonique puisque la migration des ions  $H^+$  est assurée par la transformation des groupements sulfoniques en ions  $SO_3^{-2}$ . Elle nécessite d'être constamment humidifiée sous peine de voir sa conductivité diminuer. Actuellement, la membrane la plus utilisée est la membrane dite Nafiono commercialisée par Dupont de Nemours. De nombreuses recherches sont en cours afin de trouver un matériau de substitution au Nafiono en raison de son prix élevé.



**Fig.III.11. Le rendement en fonction de la température d'un électrolyseur PEM.**

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

Les températures pratiques de fonctionnement varient entre 80 et 120 °C pour des pressions comprises entre 1 et 7 Bar (surfaces d'électrodes jusqu'à 2500 cm<sup>2</sup>). La Fig. III.11 montre que des rendements de plus de 90% peuvent être atteints pour un électrolyseur PEM. Les électrolyseurs PEM commercialisés par Proton Energy Systems présentent des densités de courant de 1,2 A/cm<sup>2</sup> avec une surface de 929 cm<sup>2</sup>. Des tests de durée de vie de 60 000 heures.

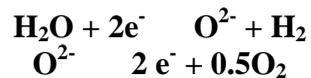
### III.2.3. Electrolyseurs à haute température [L23]

L'électrolyse à haute température est plus efficace que le procédé à température ambiante puisqu'une partie de l'énergie nécessaire à la réaction est apportée via la chaleur, moins chère

à obtenir que l'électricité, et que les réactions d'électrolyse ont un meilleur rendement à haute température.

### III.2.3.a. Principe

L'électrolyse haute température est réalisée à des températures entre 700 et 1000 °C, car une tension de 1.23 V 100 °C on passe à 0.9 V à 900 °C mais on utilise dans ce cas une membrane céramique conductrice d'ions oxygène. Les réactions sont donc différentes de celles de l'électrolyse basse température car ce sont les ions oxygène qui circulent à travers la membrane:



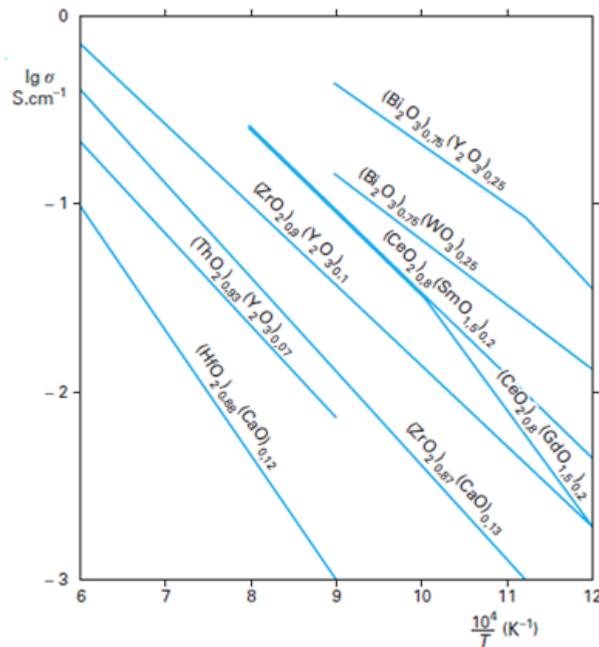
L'une des principales difficultés vient des matériaux qui doivent résister à plusieurs cycles aux hautes températures. Néanmoins la chaleur requise pour chauffer l'eau augmente également. Il faut donc coupler le cycle de l'eau avec une source de chaleur. C'est ici que le nucléaire dit de 4<sup>ème</sup> génération pourrait intervenir, puisqu'ils permettraient de fournir à la fois l'électricité et la chaleur requise. Mais on peut utiliser de l'électricité venant d'autres sources; dans ce cas là l'eau est amenée dans l'électrolyseur à une température inférieure à celle requise mais est y réchauffée par l'énergie dissipée par effet Joule ce fonctionnement est dit auto thermique.

Les réacteurs nucléaires dits de 4<sup>ème</sup> génération sont déjà à l'étude. Plus sûrs, ils devront aussi permettre de consommer moins de combustible nucléaire, produire moins de déchets mais également produire autre chose que de l'électricité: de l'hydrogène et dessalement de l'eau de mer. On parle de rendements de l'ordre de 50 %. Peu de pays (10 en tout) travaillent actuellement sur cette technologie, la France, les USA, le Japon, l'Argentine, le Brésil, Canada, Corée du Sud, Afrique du Sud, Suisse, Royaume-Uni. Il existe en tout 6 technologies: un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium liquide, par un alliage de plomb liquide, par du gaz, un réacteur refroidi avec de l'eau supercritique, un réacteur à gaz à très haute température, et un réacteur à sels fondus. Le CEA a retenu en particulier le réacteur à gaz à haute température soit 1100°C (VHTR). Le Japon et les USA s'intéressent au système refroidi au sodium. Néanmoins, cette technologie ne serait commercialement disponible que vers 2030-2040...

### III.2.3.b. Les matériaux [L42] [L41] [L40]

Les matériaux utilisés dans ce type de procédé ont été développés pour les piles à combustible SOFC Fig. III.12. Les tubes d'électrolyse sont composés de 12 cellules de 19 mm.

**L'anode** est constituée soit de manganites soit de chromites de lanthane, avec comme catalyseur du nickel de Cermet (Ni+ZrO<sub>2</sub>). La surface externe est faite d'une couche poreuse LaMnO<sub>3</sub>. **La cathode** est constituée de billes de nickel cofritté ou de cobalt voir de nickel de Cermet. L'emploi de cobalt est limité en raison de sa trop grande réactivité. Des oxydes mixtes de structures pérovskites La-xSr<sub>x</sub>MO<sub>3-d</sub> (M : Mn, Co) sont également utilisés. Les catalyseurs employés à la cathode sont à base d'oxyde de cérium la surface interne (la cathode fait de ZrO<sub>2</sub> Ni). Il existe deux types d'**électrolyte**, les électrolytes à conduction d'ions superoxydes ou on utilise une céramique en zircon, et ceux à conduction protonique dans ce cas on utilise les oxydes de cérium et de zircon. L'emploi de matériaux céramiques pour l'électrolyte présente certains avantages tels que l'absence de corrosion mais la fragilité des matériaux céramiques limite la taille des cellules d'électrolyse envisageables.



**Fig. III.12. Variation de la conductivité ionique d'oxydes électrolytes solides en fonction de la température.**

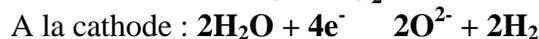
### III.2.3.c. Caractéristiques de fonctionnement

L'électrolyse à haute température s'effectue dans une gamme de températures qui varient entre 700 et 1000 °C. La tension d'une cellule varie entre 0,8 et 0,9 V à courant nul, au lieu d'environ 1,25 V (à 70 °C) pour l'électrolyse alcaline. Au niveau du cœur de l'électrolyseur, l'énergie nécessaire à la production d'1 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène est comprise entre 3 et 3,5 kWh, le rendement énergétique est compris entre 80 et 90 %.

### III.2.3.d. Structure de l'électrolyseur

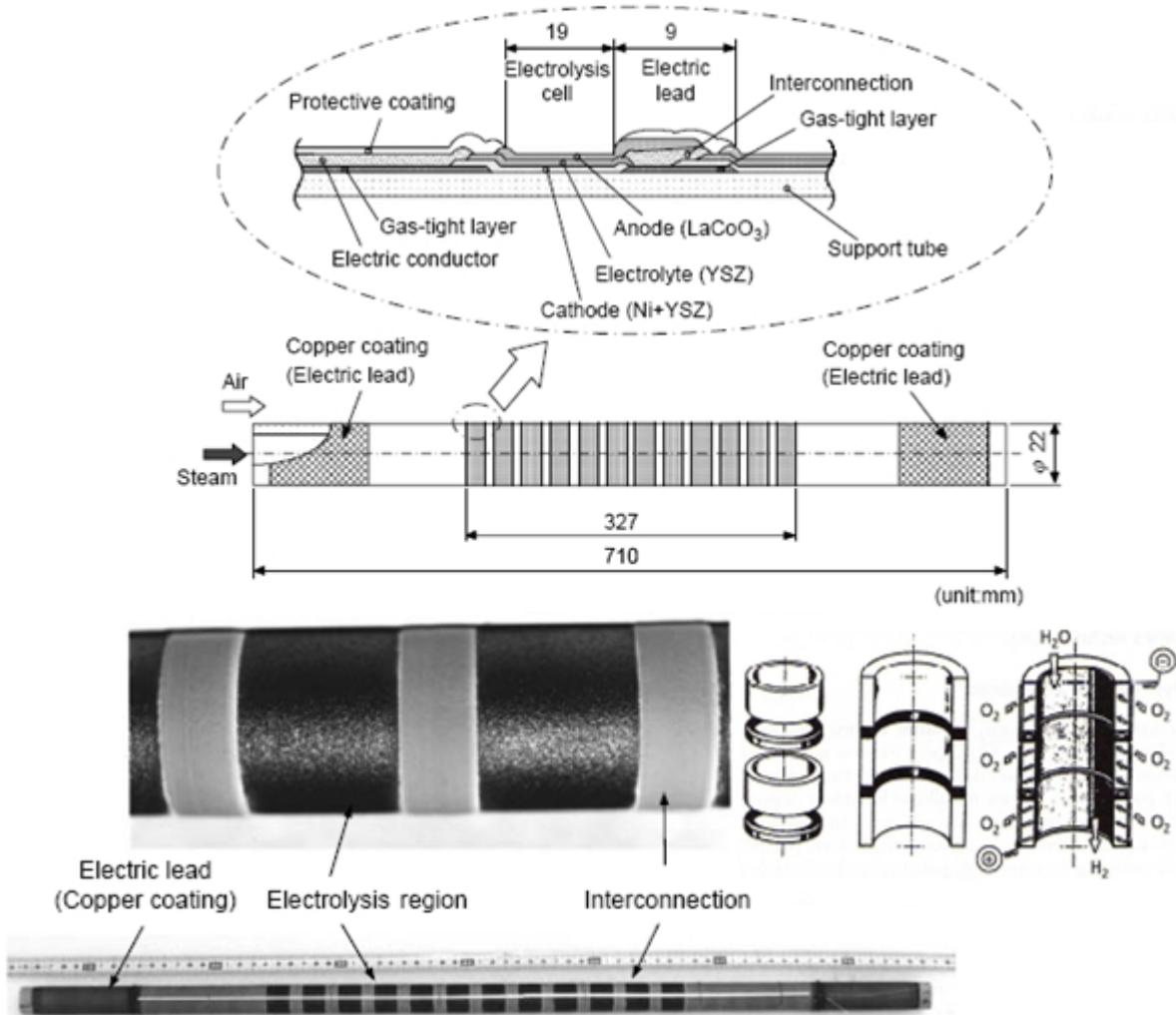
Le principe de l'électrolyse à haute température repose sur la décomposition des molécules d'eau sous forme vapeur au niveau de la cathode Fig.III.13. Cette décomposition dépend alors de la nature de l'électrolyte. Celui-ci peut assurer soit une conduction protonique soit une conduction d'ions superoxydes O<sup>2-</sup>. Les réactions mises en jeu au niveau des électrodes sont décrites ci-dessous en fonction du type d'électrolyte :

Electrolyte à conduction d'ions superoxydes:



Electrolyte à conduction protonique :





**Fig.III.13 Principe et concept de l'électrolyseur a haut température de HOTT-ELY seul et assembler en batterie [L3].**

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

Depuis 1998, une étude bibliographique est menée sur l'électrolyse de l'eau en technologie alcaline dans le cadre du programme WE-NET (section III.2.5). Cette étude a pour but de comparer cette technologie par rapport à l'électrolyse PEM de l'eau la Fig.III.14 permet ainsi d'esquisser une première comparaison. On constate que la technologie alcaline à haute température et haute pression (dite technologie avancée) possède actuellement les meilleurs rendements pour des densités de courant inférieures à  $1 \text{ A/cm}^2$ . Quand les objectifs du programme WE-NET concernant l'électrolyseur PEM (rendement de 90% pour une densité de courant de  $1 \text{ A/cm}^2$ ) seront atteints, cette technologie sera alors beaucoup plus intéressante que celle citée précédemment, les conditions de température et de pression étant beaucoup moins pénalisantes d'un point de vue énergétique. En outre l'absence de liquides corrosifs (KOH pour l'électrolyse alcaline) favorisera son utilisation.

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

- Augmenter la température de fonctionnement de l'électrolyse alcaline de l'eau et plus rentable  $120 - 130 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $10 - 30 \text{ Bar}$ .
- La densité optimale est lié au prix de l'électricité

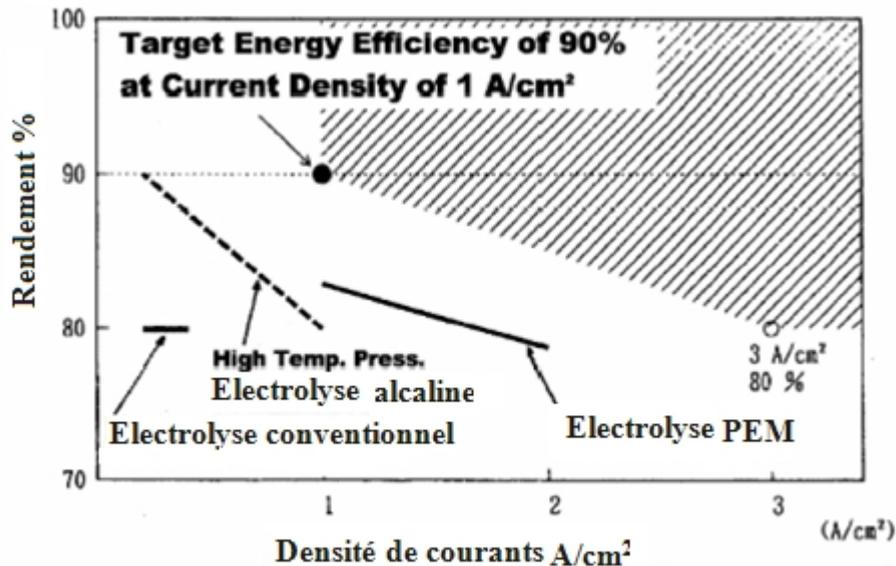


Fig.III.14. Rendements des différentes technologies électrolyseurs.

### III.2.5. Quelque projet

#### a) Les électrolyseurs sont installés

- en secours d'autres moyens de production d'hydrogène (unités chlore-soude) : par exemple pour la fabrication de rubis synthétique à Jarrie dans l'Isère (appareils Lurgi) ;
- pour alimenter des bouteilles d'hydrogène comprimé : appareils Bamag à Aubervilliers (Seine-Saint-Denis) ;
- pour l'hydrogène liquide d'Ariane V: appareils Norsk-Hydro (5 MW, 1100 Nm<sup>3</sup>/h d'hydrogène) à Waziers (Nord) ;
- pour stocker un excédent d'électricité produit par un barrage isolé (usine d'Assouan Égypte).

#### b) Projet Euro-Québec Hydro-Hydrogen Pilot Project (EQHHPP)

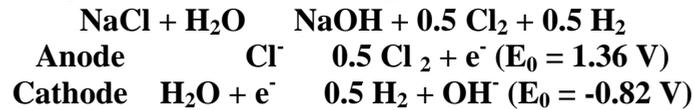
Débuté en 1989 L'idée originelle de ce projet était de valoriser le potentiel hydraulique québécois inexploité se situant loin des zones de forte consommation énergétique. La production d'hydrogène électrolytique à grande échelle à partir d'électricité hydraulique a été envisagée. Le rendement global de la chaîne de production (100 MWe) a été évalué à 51% (74% pour la partie dédiée à l'électrolyse). L'hydrogène produit par électrolyse est ensuite liquéfié (soit une consommation électrique d'environ 30 MWe) pour être transporté par voie maritime (Chaque bateau ayant une capacité de 3000 m<sup>3</sup> de stockage) jusqu'à Hambourg en Allemagne.

#### c) Projet WENET (World Energy NETwork )

L'ambition des promoteurs de ce projet est de développer des technologies pour bâtir un système global d'énergie basé sur l'hydrogène selon le schéma incluant les étapes génération de puissance utilisant des énergies renouvelables, production d'hydrogène, transport, stockage et enfin utilisation. L'organisation en est confiée au NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organisation), émanation du MITI japonais (Ministry of International Trade and Industry). Ce projet est similaire au projet européen, mais à une échelle bien supérieure. À titre d'exemple, la capacité d'hydrogène liquide atteindrait 300 t/j. Pour une telle quantité, les moyens actuels de production ne sont pas économiquement acceptables. Le projet intègre donc à la fois le développement de nouveaux procédés et de nouvelles technologies. Air Liquide est impliqué dans l'étude du procédé de liquéfaction ainsi que dans la conception des stockages.

### III.3. Electrolyse du chlorure de sodium NaCl

D'autres procédés d'électrolyse nous permet de produire de l'hydrogène parmi ces procédés l'électrolyse de NaCl, car dans le premier procédés on a besoin d'eau distillé et du KOH qui ne sont pas toujours a disposition, de plus avec la disponibilité dans plusieurs régions d'eau salin ou d'eau de mer ce procédés doit être envisagé.



Technique	diaphragme	mercure	membrane
Energie électrique kWh	8.75-9.37	10-11.25	8.12-8.75
Vapeur kWh	2.5-3.12	0	0.312-0.625
Totale kWh	11.25-12.5	10-11.25	8.43-9.37
Tension V	3.5	4.4	3

Tableau.III.4. Consommation électrique des électrolyseurs chlore soude par 1 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène.

#### III.3.1. Electrolyse de l'eau de mer

L'électrolyse de l'eau de mer elle et similaire a celle de la saumure car la composition de l'eau de mer (Tableau.III.5.) est similaire ce qui réduit le cout de production et offre une solution pour les eaux salins que on peut exploiter pour produire de l'hydrogène et de l'eau de javel qui est soit vendus soit utiliser pour la désinfection.

Anions	g/kg	mol/kg	Cations	g/kg	mol/kg
Cl <sup>-</sup>	19,3524	0,54586	Na <sup>+</sup>	10,7837	0,46906
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,7123	0,02824	Mg <sup>2+</sup>	1,2837	0,05282
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,1080	0,00177	Ca <sup>2+</sup>	0,4121	0,01028
Br <sup>-</sup>	0,0673	0,00084	K <sup>+</sup>	0,3991	0,01021
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,0156	0,00026	Sr <sup>2+</sup>	0,0079	0,00009
F <sup>-</sup>	0,0013	0,00007	H <sub>2</sub> O	965	53,6
OH <sup>-</sup>	0,0002	0,00001	CO <sub>2</sub>	0,0004	0,00001

Tableau.III.5 Principaux sels dissous dans une eau de mer de salinité 35 g/L.

### III.4. Conclusion

L'électrolyse de l'eau subit des influence importante sur tout de la part des piles a combustible car même si leur principe est l'inverse leur développement reste étroitement lier on peut remarquer que chaque procédé d'électrolyse correspond a un type de pile a combustible, donc l'électrolyse exploite les matériaux développer pour les piles ce qui diminue le cout des études, l'électrolyse consomme l'énergie sous ces deux forme électrique et thermique et chaque fois que la température augmente sa consommation électrique diminue ce qui fait d'elle un partenaire idéale de la cogénération et des sources d'énergie a basse température moins cher, la pureté des gaz est la meilleur comparé aux autre procédés. L'électrolyse des eaux salins a le double avantage de produire l'hydrogène un vecteur énergétique et le chlore un vecteur sanitaire qui permet la désinfection de l'eau et des aliments sur tout dans des régions reculé de l'Afrique ou on ne dispose pas de sources d'électricité ni d'eau potable.

## Chapitre IV

### Le bio hydrogène

Le bio hydrogène est un autre hydrogène sans émettre de CO<sub>2</sub>, dans ce chapitre nous allons traiter des méthodes de production de l'hydrogène, soit d'une production directe par des microorganismes (bio-photolyse), la fermentation, la production d'un élément intermédiaire telle que le méthane ou le méthanol.

Les êtres vivants peuvent tirer leur énergie de différentes sources selon leur environnement et l'utiliser de différentes manières pour combler leurs besoins, ainsi si l'homme se base sur les autres êtres vivants il peut trouver une harmonie et obtenir ce qu'il désire en matière première sans en épuiser l'énergie tout en préservant la nature et l'environnement.

#### **IV.1. La bio photolyse**

Ce mode de production a été observé chez certaines algues vertes *Scenedesmus*, *Chlamydomonas* et *Chlorelle* ou des cyanobactéries. Il est basé sur la photosynthèse, c'est pour cela qu'avant toute introduction sur la photosynthèse s'impose. L'hydrogène est produit par deux types d'enzyme : la nitrogénase et l'hydrogénase qui récupèrent les électrons de la ferredoxine. Elles même les récupèrent de plusieurs sources nous allons voir la première qui est la photosynthèse.

##### **IV.1.1. Photosynthèse**

Les végétaux synthétisent leurs matières organiques à partir de molécules simples (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) et de l'énergie lumineuse (soleil). Ce processus s'appelle la photosynthèse qui est indispensable à toute forme de vie animale, végétale et humaine. Le CO<sub>2</sub> et l'eau se combinent pour former des glucides avec la formule générale :



Les végétaux sont donc des organismes phototrophes, comme le sont également les Cyanobactéries (algues bleu-vert), les Algues. L'énergie lumineuse est captée par des pigments assimilateurs, les chlorophylles. Les chlorophylles sont situées dans les chloroplastes des cellules végétales ou dans des régions spécialisées de la membrane cellulaire des bactéries photosynthétiques. La photosynthèse par les végétaux alimente continuellement la biosphère en carbone sous forme de glucides. Les quantités de carbone qui passent annuellement de l'atmosphère à la biosphère sont de l'ordre de 500 milliards de tonnes, la respiration restitue ce carbone sous forme de CO<sub>2</sub> après dégradation des glucides.

##### **IV.1.1.a Les deux phases de la photosynthèse**

La photosynthèse se déroule en deux étapes distinctes :

**La phase lumineuse :** la feuille capte la lumière et la chlorophylle photolyse l'eau, les molécules d'oxygène et d'hydrogène se séparent le dioxyde de carbone absorbé est réduit par l'hydrogène issu de la photolyse de l'eau : le composé réduit se fixe sur un accepteur qui est un sucre à 5 carbones, la réaction globale de cette phase est :



**La phase sombre :** ou phase de carboxylation ou cycle de Calvin (Prix Nobel 1961), l'énergie est utilisée pour la synthèse chimique du fructose il s'associe au glucose pour former le saccharose, la réaction globale de cette phase est :



Cette phase ne nécessite pas de lumière, c'est la raison pour laquelle on l'appelle la phase sombre, Cependant chez la plupart des végétaux, cette phase se déroule de jour afin que les réactions photochimiques de la phase lumineuse régénèrent l'ATP et le NADPH nécessaires à la synthèse des glucides.

#### IV.1.1.b Description générale des photosystèmes

Deux types de complexes protéines-pigments appelés respectivement :

- photosystème I ou PSI
- photosystème II ou PSII

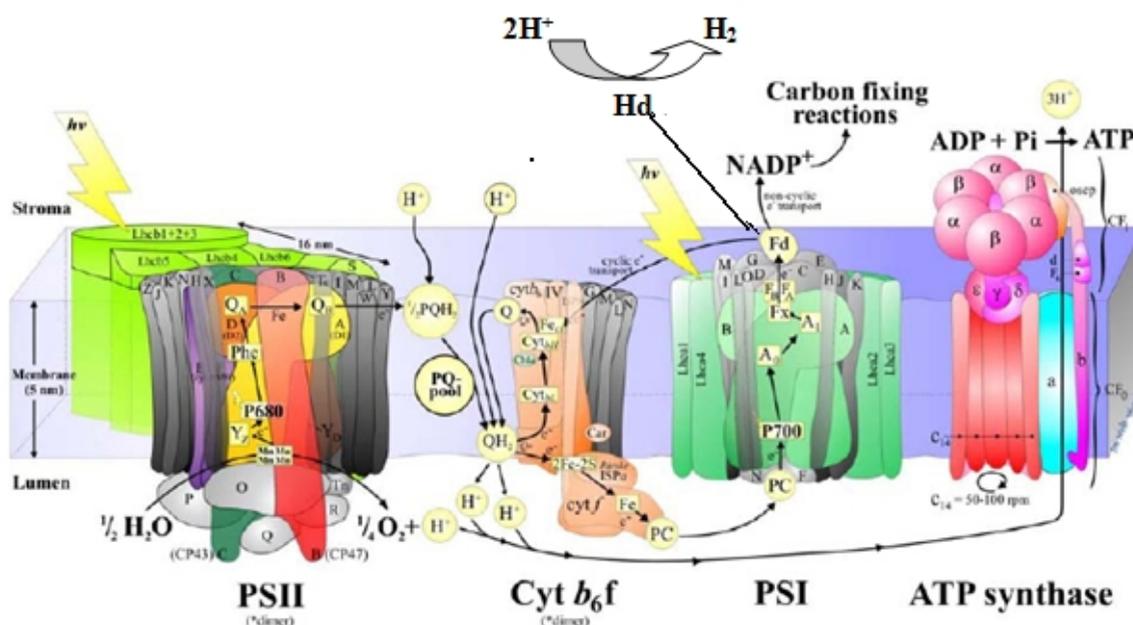


Fig. IV.1 Schémas du photosystème.

Chaque photosystème comporte un lit de pigments (60 à 2000 molécules selon l'organisme) appelé complexe d'antenne. Chaque photosystème contient un second complexe d'antenne volumineux qui sert de collecteur de lumière : la complexe photo collectrice couplée aux chlorophylles a/b. Les chiffres indiquent la longueur d'onde d'absorbance maximale de chacun des pigments. Ces longueurs d'onde se situent dans le rouge du spectre de la lumière visible.

Le centre réactionnel d'un photosystème est désigné d'après la longueur d'onde du pic d'absorption de sa paire spéciale :

- le centre réactionnel de PSI est appelé P700
- Le centre réactionnel de PSII est appelé P680

#### IV.1.1.c Résumé des événements au sein du photosystème [L46] [L45]

Ce schémas (Fig. IV.2) décrit la circulation des électrons à partir de l'eau jusqu'à leur arriver à la ferrédoxine qui une protéine de 11 kDa faiblement liée à la membrane qui contient un centre [Fe-S]. Elle a un potentiel de réduction :  $E^\circ = -0,43 \text{ V}$ . La ferrédoxine réduit à son tour

le groupe prosthétique FAD (en FADH<sub>2</sub>) de la ferrédoxine NADP-oxdoréductase, une flavoprotéine de 44 à 49 kDa plus fortement liée à la membrane. Enfin, le FADH<sub>2</sub> réduit le NADP<sup>+</sup> en NADPH (E<sub>0</sub> = - 0,32 V). Cette dernière étape accroît la différence de pH au travers de la membrane thylacoïdal car un proton du stroma y est consommé au moment de la réduction du NADP<sup>+</sup> en NADPH Fig. IV.3.

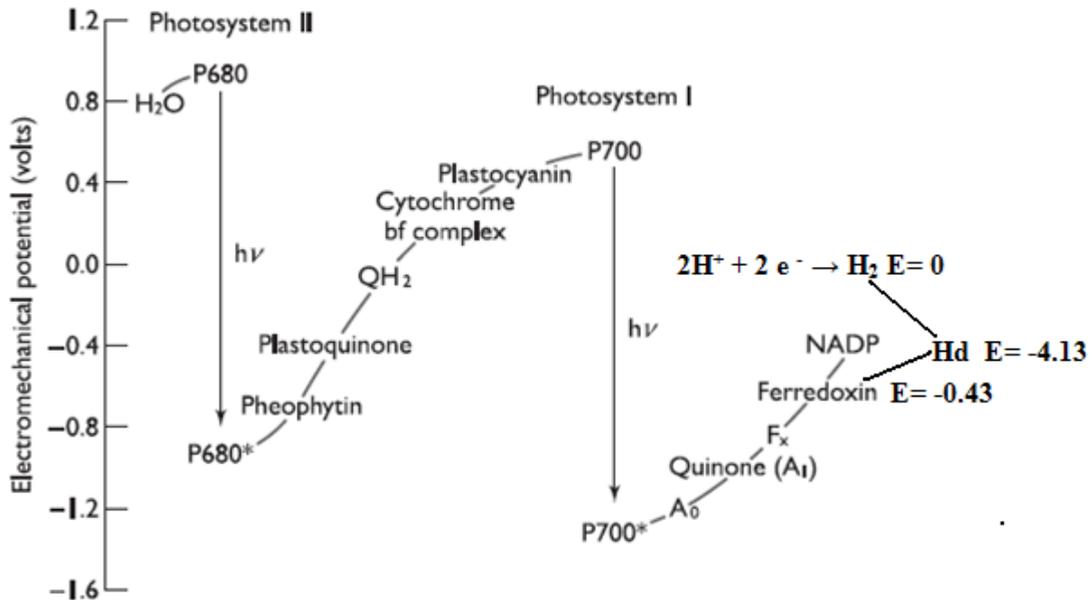


Fig. IV.2 Résumé de la circulation des électrons dans le photosystème.

#### IV.1.2. Les enzymes [L16]

Maintenant que nous avons vu le cheminement des électrons nous pouvons donner le premier mode de production qui a été observé chez certaines algues et cyanobactéries où la ferrédoxine cède ces électrons à la hydrogénase qui se tour à tour réduit l'hydrogène mais cette enzyme n'agit pas dans un seul sens mais peut aussi consommer le gaz d'hydrogène est son fonctionnement s'arrête à l'apparition de l'oxygène qui l'inhibe. Une autre enzyme capable de produire de l'hydrogène c'est la nitrogénase qui récupère elle aussi les électrons de la ferrédoxine et elle est inhibée par l'oxygène mais du fait de l'importance de l'azote pour les microorganismes ils ont développé des techniques pour protéger la nitrogénase de l'oxygène.

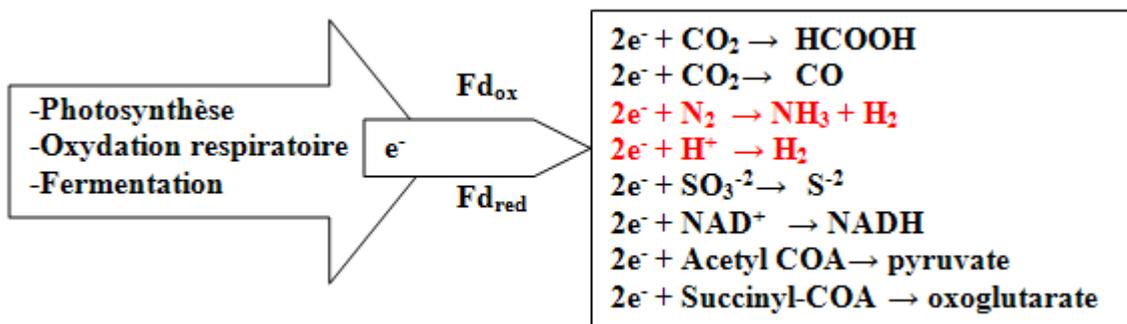


Fig. IV.3 Quelques réactions dont la ferrédoxine assure le transfert d'électrons.

#### IV.1.2.a Hydrogénase

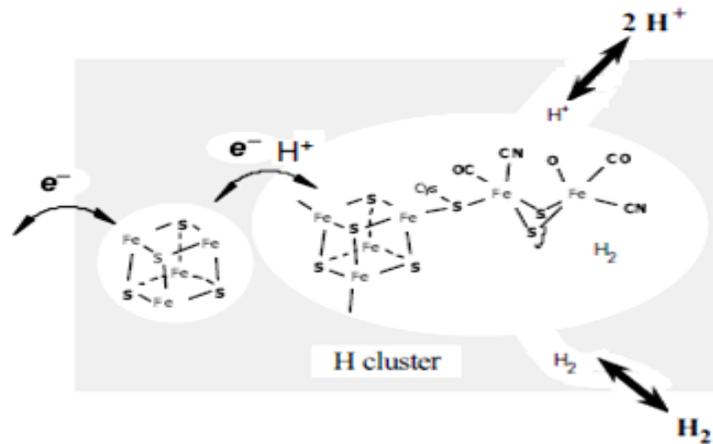
L'hydrogénase est une enzyme qui catalyse réversiblement la réaction suivante à un potentiel E = 413 mV dans l'eau à 25 °C, découvert en 1931 par Stevenson et Stickland.



On distingue plus de 15 hydrogénases dotées d'un centre métallique [Fe, Ni], [Fe, Ni, Se] ou [Fe] seul et qui contiennent pour la plus part des clusters [Fe, S], de masse allant de 50 kDa à 100 kDa. Le rendement de cette production est tributaire du taux d'oxygène dans le milieu. Des niveaux d'oxygène > 2% inhibent l'activité de l'hydrogénase.

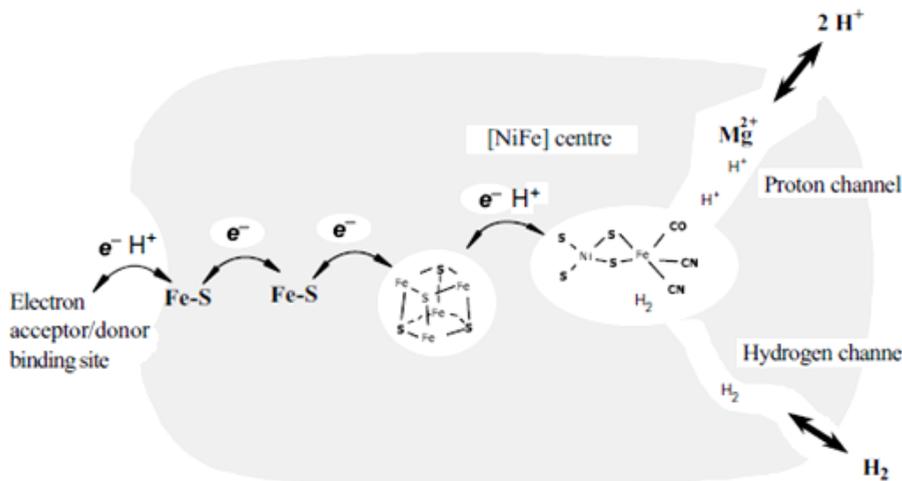
**-Hydrogénases [Fe]**

Surtout active en production elle est présente chez les procaryotes et les eucaryotes. Leur structure peut être différente mais on peut remarquer la présence des clusters [Fe, S] qui drainent les  $e^-$  entre la surface et le site actif profondément enfoncé dans la protéine. On définit le site actif appelé cluster H (Fig. IV.4) comme le cluster [Fe,S] lié à une cystéine. Présent dans le Domaine de Bacteria et Eucarya, elle catalyse la production de l'hydrogène. Celle de *C. reinhardtii* est réversible, contient 2 ou 3 centres [4Fe, 4S] et 1 centre [2Fe, 2S], facilement inhibé par le  $O_2$  et CO.



**Fig. IV.4 Structure des clusters H.**

**-Hydrogénases [Ni, Fe]**



**Fig. IV.5 Structure du site actif des hydrogénases [Ni, Fe].**

Elles sont les plus nombreuses, présentes chez les eubactéries, méthanogènes, acetogènes, fixatrices d'azote, sulfato-réductrices, des cyanobactéries (algues bleues) et archées, actives en production et en oxydation. Péri-plasmique, cytoplasmique, et membrane cytoplasmique et ils ont pour la majorité des ligands carbonyles, celle de *Desulfovibrio gigas* et périplasmique est hétérodimère et composée de 2 sous-unités de 60 et 28 kDa. Elle possède trois clusters [Fe, S] un cluster [3Fe, 4S] et 2 [4Fe, 4S]. La petite sous-unité contient trois clusters fer-soufre tandis que la grande sous-unité contient un centre de nickel-fer, le cluster le plus proche du site actif.

situé à 13A et appelé cluster proximal ou cluster P le cluster le plus éloigné et appelé cluster D il se situe presque à la surface de la protéine on remarque aussi la présence d'un magnésium dans le domaine C terminal et d'un canal hydrophobe qui permet la circulation de l'hydrogène de l'extérieur vers les sites actifs qui peut être le suivant pour certaines espèces et sur la Fig. IV.5.

#### **-Hydrogénase [Ni, Fe, Se]**

Peut contenir, elle contient un atome de sélénium par protéine et elle est moins sensible à l'oxygène que les hydrogénases [Ni, Fe] on a titre d'exemple l'hydrogénase périplasmique de *D. baculatum* qui est composée de 2 sous-unités de 26 et 49 kDa, 3 clusters [4Fe, 4S] situés dans la protéine alors que la grande sous-unité contient les sites actifs, l'originalité de cette enzyme est qu'elle remplace une cystéine terminale par une séléno-cystéine ligand du site actif elle a un atome de fer dans le domaine C terminal.

### **IV.1.2.b Nitrogénase**

L'azote représente 78 % de l'air et il constitue la principale source de cet élément. On le trouve sous forme gazeuse ou minérale. Pour son incorporation dans les molécules biologiques nous distinguerons deux processus, la fixation biologique, uniquement des microorganismes fixateurs, et la fixation non biologique portant sur l'azote minéral. Quelle que soit sa forme initiale, l'azote est converti en ammoniac ou en ion ammoniac qui est transformé en fonction amine ou amide. La fixation biologique de l'azote est le processus biochimique le plus important après l'assimilation du CO<sub>2</sub>. Seuls quelques microorganismes diazotrophes sont capables d'assurer ce processus. Les bactéries photosynthétiques *Rhodospirillum rubrum*, *R. rubrum*, *R. rubrum*, *R. rubrum*, est d'autre bactérie non-sulfurée on a la capacité de produire H<sub>2</sub> à l'aide de la nitrogénase ainsi que certaines levures sont capables de réduire l'azote suivant la réaction globale :



La fixation biologique de l'azote se déroule à 25°C et est catalysée par un complexe enzymatique appelé la **Nitrogénase/Hydrogénase**. La réaction, exige, 8 électrons et 8 protons pour la réduction et 16 ATP pour l'énergie d'activation.

La réaction globale devient :



La formation de l'ammoniac s'accompagne toujours de celle d'hydrogène. Les électrons proviennent :

- de NADH, H<sup>+</sup> ou/et FADH<sub>2</sub> fournis par les processus cataboliques (cycle de Krebs, β-oxydation des acides gras, etc.)
- de la ferrédoxine ou/et de NADPH, H<sup>+</sup> formé au cours de la photophosphorylation acyclique.

Le complexe enzymatique de **Nitrogénase/Hydrogénase** est constitué de 2 protéines Fig. IV.6.

1) La première est une **réductase** (encore appelée **nitrogénase 1**) elle reçoit les électrons de la ferrédoxine et renferme 2 sous-unités identiques. Elle contient du fer (64 kDa). Pour chaque électron récupéré du donneur est cédé à la **nitrogénase** il y a consommation de 2 liaisons phosphates riches en énergie (2 ATP).

2) La seconde est la **nitrogénase (nitrogénase 2)**, organisée en 2 sous-unités a identiques et en 2 sous-unités b identiques. Sous forme tétramérique 2 a 2 b de 59 kDa et 54 kDa qui contiennent 4 centres [Fe-S] relier entre eux d'une façon particulière deux a deux appelé centre P et 2 cofacteur renfermant **fer** et **molybdène**, elle reçoit les électrons de la **réductase** pour réduire l'azote atmosphérique.

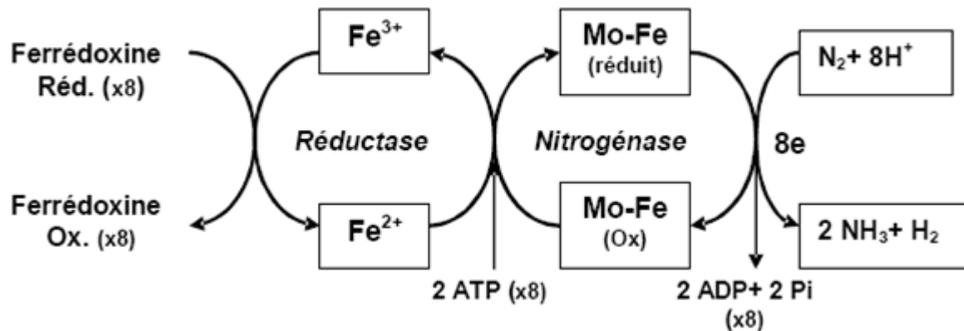


Fig. IV.6 Fixation biologique de l'azote par le complexe *Nitrogénase/Hydrogénase*.

Tous les nitrogénases contiennent du fer et du soufre et un autre métal le molybdène, bien que dans certaines espèces, il est remplacé par le vanadium ou du fer. La plupart des nitrogénases sont irrémédiablement inhibée par oxygène, qui oxyde et dégrade les clusters [Fe, S]. Ce qui veut dire que la fixation de l'azote est un processus anaérobique cependant certain organisme on réussi a fixé l'azote en aérobie tel que *Azotobacter*, *Azomonas*, *Beijerinckia* et il ont réussi par un système protecteur, qui ne protège pas la cellule mais l'enzyme du contact de l'oxygène chose qui n'est pas facile car l'oxygène diffuse facilement dans la cellule, la protection consiste soit en la consommation rapide de l'oxygène, soit en créant des cellules spéciale ou il n ya pas de production d'oxygène est celui produit par l'air est consommé rapidement ces cellule sont appeler heterocyste.

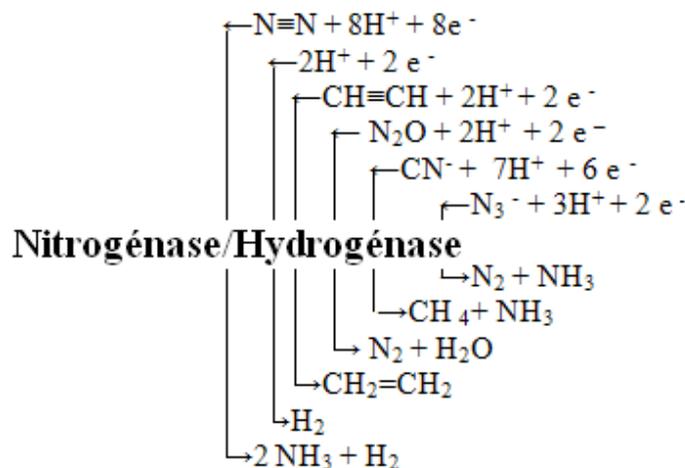


Fig. IV.7 Quelques réactions catalysées par la nitrogénase.

## IV.2. La production par fermentation [L5] [L6] [L7]

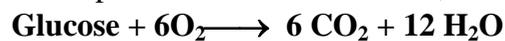
Dans l'environnement, les composés organiques sont dégradés par voie aérobie ou anaérobie en fonction de la présence ou de l'absence de l'oxygène. Dans le second cas peuvent se constituer de véritables chaînes de minéralisation anaérobie au cours desquelles divers groupes de bactéries se relayent pour transformer les polymères organiques jusqu'à des molécules plus simples comme CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, etc.

On peut schématiquement distinguer trois étapes au cours de cette vie associative sans oxygène. Chaque étape est réalisée par un type de bactéries différent en l'absence d'oxygène. Fréquemment associés et complémentaires d'un point de vue métabolique, ces types bactériens forment de véritables communautés symbiotiques. Dans un premier temps, les matières organiques complexes polysaccharidiques comme la cellulose, la pectine, la chitine,

subissent une fermentation. Ces fermentations libèrent une grande variété d'acides organiques et d'alcools, mais aussi CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Les métabolites organiques dérivés peuvent être convertis à leur tour dans un deuxième temps par le groupe des bactéries acétogènes. L'acide acétique est le principal produit de cette fermentation. Les acétogènes occupent un créneau intermédiaire dans les peuplements anaérobies entre les fermentant qui les précèdent et les méthano-gènes, le troisième groupe d'anaérobies strictes qui leur succèdent. D'autres processus de fermentation sont décrits car ils permettent la production de l'hydrogène ou une substance intermédiaire comme le méthanol qui donnera soit un bio-fuel ou de l'hydrogène après transformation.

### IV.2.1. La Glycolyse

La glycolyse est une série de réactions enzymatiques au nombre de 10. Elles sont toutes localisées dans la fraction soluble du cytoplasme. La dégradation d'une molécule de glucose dans la glycolyse conduit à 2 pyruvates, l'oxydation du pyruvate en CO<sub>2</sub> se fait dans la mitochondrie, le pyruvate est transporté dans la mitochondrie, d'où la réaction globale :



### IV.2.2. Les différents voies de la fermentation

Les voies de fermentation sont multiples et dépendent de l'organisme et de son environnement (Tableau IV.1) dans la Fig. IV.9. On regroupe un certain nombre de ces voies qui ont la possibilité de produire de l'hydrogène mais aussi les électrons qui vont être transférés par la ferredoxine à la nitrogénase et la hydrogénase.

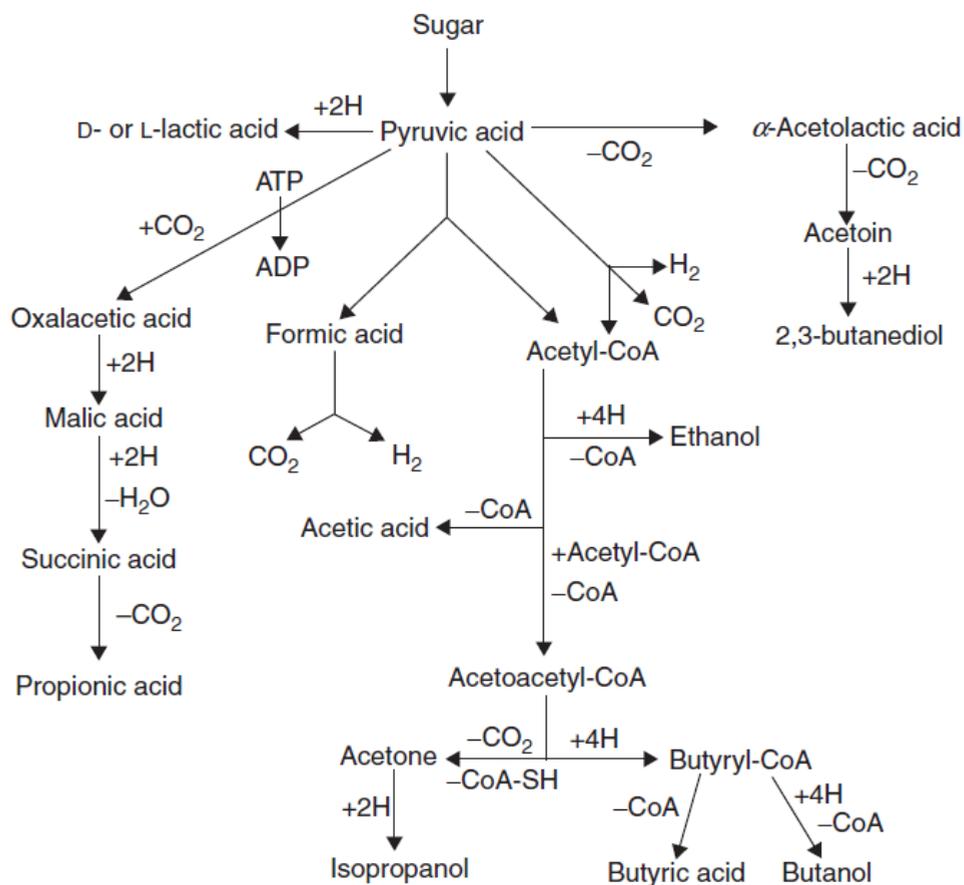


Fig. IV.8 Les différentes voies de fermentations.

Rendement de la fermentation $\mu\text{M}$ de produit / $100\mu\text{M}$ de glucose		
	Croissances en milieu acide pH 6.0	Croissances en milieu basique pH 8.0
Ethanol	50	50
Acide formique	2	86
Acide acétique	36	39
Acide lactique	80	70
Acide succinique	11	15
Anhydride carbonique	88	2
<b>Hydrogène gazeux</b>	<b>75</b>	<b>0.5</b>

**Tableau. IV.1. Les produits de la fermentation des acides mixtes chez *Escherichia coli*.**

### **IV.3. Les microorganismes susceptibles de produire de l'hydrogène [A3, A4, A5]**

En voici quelques espèces qui ont été rapportées dans la littérature capable de produire de l'hydrogène leur optimum de production peut être atteint par le contrôle des conditions de culture mais aussi avec des transformations génétiques comme diminuer la sensibilité de l'hydrogénase à l'oxygène.

#### **IV.3.1. Les Algues**

La phycologie est l'étude des algues, elles sont définies comme des eucaryotes possédant la chlorophylle est un photosystème producteur d'oxygène. Elle se trouve le plus souvent dans l'eau (douce, marine ou saumâtre) en suspension planctonique ou attachée et vivants sur le fond ou à l'interface eau air. La morphologie est donc très diversifiée : il existe des algues unicellulaires, éventuellement mobiles, d'autres forment des filaments cellulaires ou des lames simples, un des groupes variés des algues est la Chlorophyta algue verte possédant des chlorophylles a et b ainsi que des caroténoïdes ont une reproduction sexuée ou asexuée et une mitochondrie.

##### **IV.3.1.a Utilisations**

Certaines espèces d'algues sont utilisées pour l'alimentation humaine ou animale, certaines substances tirées des algues, notamment l'alginate, sont utilisées comme gélifiants, épaississants, émulsifiants, L'agar-agar sert de base pour la fabrication des milieux de culture bactériologique. La capacité des algues à filtrer l'eau en concentrant ses constituants est également utilisable dans des stations d'épuration des eaux usées (villes) ou des eaux sortant d'installations industrielles (industrie chimique notamment).

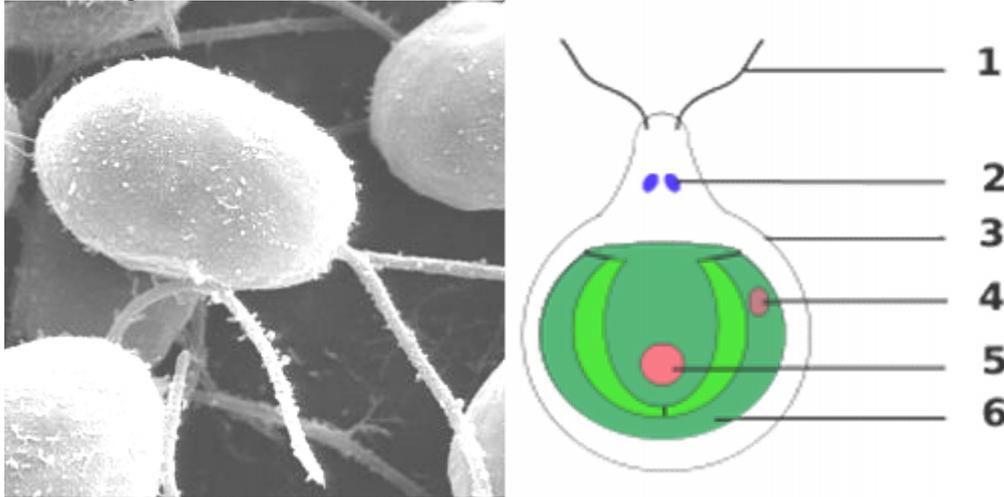
C'est probablement à partir d'algues que les biocarburants pourront être produits avec le meilleur rendement rendant ainsi envisageable une production en quantité significative sans déforestation massive. Des cultures d'algues unicellulaires à forte teneur en lipides (50% à 80% en masse) et à temps de doublement rapide (de l'ordre de 24h) permettent en effet une production de biodiesel moins polluante et incomparablement plus efficace que l'agriculture intensive de végétaux terrestres : les superficies nécessaires sont 30 fois moindres. Plusieurs techniques de production sont étudiées :

Culture dans des bioréacteurs fortement insolés, où la production d'algues est accélérée par barbotage de  $\text{CO}_2$  (évitant ainsi le rejet immédiat de ce gaz à effet de serre issu d'une industrie polluante comme une centrale électrique thermique à flamme).

Les lipides extraits de cette biomasse sont ensuite soumis à une trans-estérification pour produire du biodiesel. Les résidus peuvent encore être valorisés, par exemple par une fermentation produisant du bioéthanol.

Une limite de cette filière est la nécessité d'alimenter les cultures d'algues en fortes concentrations de CO<sub>2</sub>. Tant que ce CO<sub>2</sub> sera issu de l'exploitation d'une énergie fossile, on ne pourra pas considérer cette source de biocarburant comme une énergie renouvelable.

#### IV.3.1.b Chlamydomonas



**Fig. IV.9 Chlamydomonas.**

1 Flagelle - 2 Vacuole - 3 Paroi cellulaire - 4 Stigma - 5 noyaux - 6 Chloroplaste

*Chlamydomonas* est un genre d'algue verte. Ces algues unicellulaires d'une taille de 10µm environ sont munies de deux flagelles, et leur structure est proche de celle des végétaux, ce qui explique qu'on la surnomme parfois l'« *algue animale* ». En effet, chaque micro-organisme contient un chloroplaste (en forme de cloche) lui permettant d'opérer la photosynthèse.

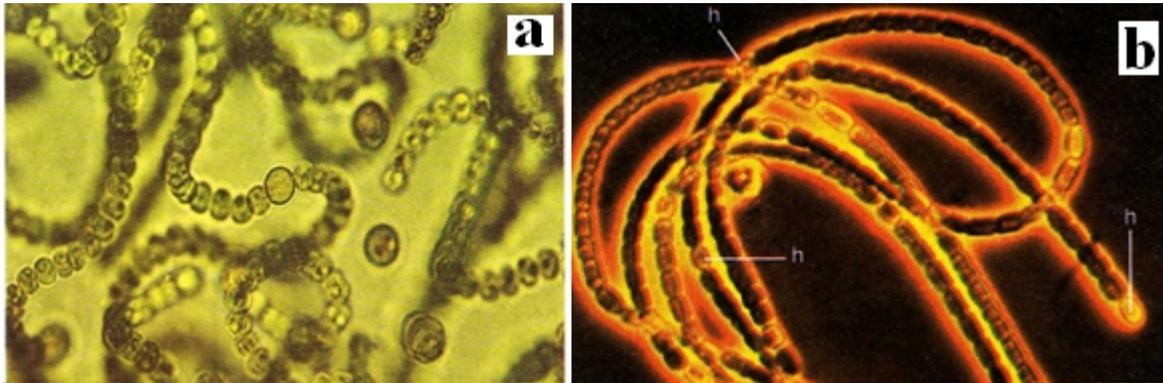
#### IV.3.2.Cyanobactérie

Traditionnellement, on classait les Cyanobactéries parmi les algues, référencées comme cyanophytes ou algues bleu-vert, bien que certains traités les en aient exclues. Elles apparaissent déjà dans des fossiles du Précambrien, datant d'environ 3,8 milliards d'années.. Leurs cellules ont une structure procaryote typique des bactéries. La photosynthèse se produit directement dans le cytoplasme et elle est oxygénique et peuvent donc transformer l'énergie lumineuse en énergie chimique utilisable par la cellule en fixant le dioxyde de carbone et en libérant de l'oxygène. Elles auraient joué un grand rôle dans la production de l'oxygène de l'atmosphère. Elle assimile le CO<sub>2</sub> et leur sucre de réserve est le glycogène certaine cyanobactérie oxydant du glucose dans l'obscurité et dans les conditions anaérobie elle oxyde du H<sub>2</sub>S et réalise une photosynthèse anoxygénique ceci montre la flexibilité de leur métabolisme

##### IV.3.2.a Cyanobactéries et azote

Les cyanobactéries qui vivent en colonies cohérentes (en trichomes formant des films, amas ou filaments) fixent l'azote de l'air via des cellules spécialisées dites hétérocystes Fig. IV.10 qui fonctionnent indépendamment des autres cellules, en anaérobiose. Quand les nitrates ou l'ammoniac manquent, une partie des cellules de ces cyanobactéries (10 % environ) épaississent leurs parois, excrètent leur pigments et synthétisent une enzyme (nitrogénase) qui

fixe l'azote (stocké sous forme de glutamine qui peut être utilisée par d'autres cellules vivantes en aérobie).



**Fig. IV.10 Deux types de cyanobactérie,**

a) Nostoc avec des heterocystes (x500), b) Anabaena avec heterocystes (**h**).

Leur colonie peut être en trichome qui est un rangé de cellule en contact étroit sur une grande surface, pas de flagelle mais une vésicule gazeuse pour se déplacer, le mode de reproduction est variés. Leur groupe contient plus de 2 000 espèces, elles ont la particularité de pouvoir fixer l'azote.

## IV.4. Les bioréacteurs

### IV.4.1. Problèmes biologiques

Les êtres vivants sont utilisés comme moyen de fabrication, à partir d'une matière première de prix le plus faible possible, d'une espèce chimique définie correspondant à un besoin économique, cette technologie est relativement onéreuse et elle ne présente d'intérêt que dans la mesure où la synthèse chimique, à partir de dérivés du pétrole par exemple, est impossible ou d'un coût plus élevé, ces procédés de fabrication doivent résoudre à la fois des problèmes biologiques et des problèmes de génie chimique.

Pour la production industrielle, il est nécessaire de réaliser des cultures de micro-organismes en très grandes quantités dans des récipients, adaptés aux différents types de fabrication, nommés fermenteurs, dont le volume peut atteindre plusieurs centaines de litres. Ils doivent être thermostatés avec précision. Il est nécessaire que les cultures soient pures, c'est-à-dire qu'elles ne soient pas contaminées par des organismes étrangers utilisant la matière première et même le produit recherché; on doit donc travailler dans des conditions d'asepsie rigoureuse. Il faut obtenir le meilleur rendement possible, ce qui implique une parfaite connaissance de la physiologie des organismes utilisés afin de définir les conditions de culture assurant ce rendement. La tendance actuelle est une automatisation de plus en plus poussée, avec un développement interrompu des cultures (technique du "chemostat"). Des détecteurs appropriés mesurent continuellement un certain nombre de paramètres biologiques et physico-chimiques de la culture tels que le nombre d'organismes, le pH, l'opacité, la concentration en élément limitant, celle en produit fabriqué, etc. Ces informations, analysées par un ordinateur, commandent le prélèvement d'une partie de la culture (d'où l'on isolera le produit fabriqué) et l'apport de milieu neuf de façon à maintenir constante la composition du contenu du fermenteur, celle-ci devant être optimale pour la fabrication.

#### IV.4.2. Les photo bioréacteurs

La production Photo biologique de l'hydrogène a l'avantage de n'utiliser que des radiations solaires une source gratuite mais le design du réacteur est important pour avoir un rendement élevé Fig. IV.11.

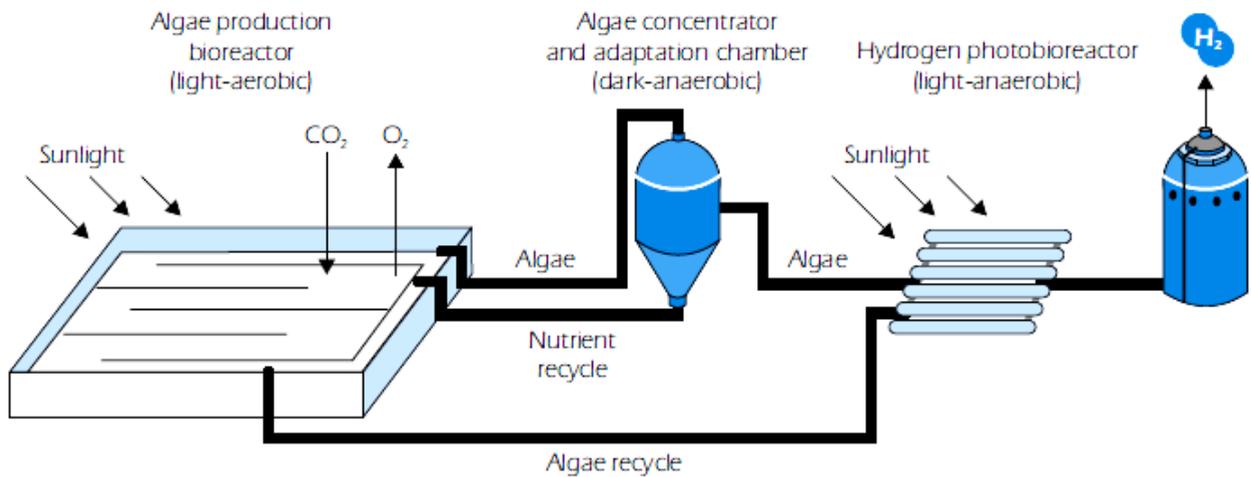


Fig. IV.11 Schéma d'un photo-bioréacteur exploitant des algues.

#### IV.4.3. Les réacteurs à fermentations

La production par Fermentation peut utiliser des sources gratuites de carbone et d'énergie telles que les déchets agricoles sauf qu'il faut adapter les organismes au type de déchet et les conditions de travail Fig. IV.12.

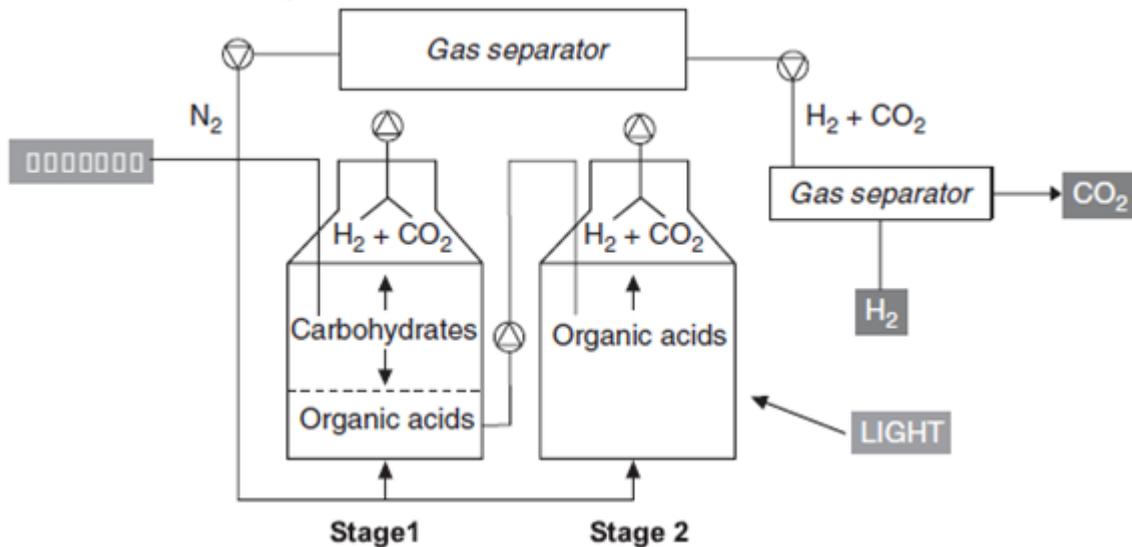


Fig. IV.12 Schéma d'un bioréacteur exploitant des bactéries fermentatives.

### IV.4.3. Le taux de production de quelques microorganismes

En voici les résultats de la production de quelques microorganismes dans différentes conditions

Organisme	Temp. (°C)	H <sub>2</sub> produit (m mol H <sub>2g</sub> /L hr)	mol H <sub>2</sub> / mol hexose	Substance
<i>Thermotoga maritima</i>	80	1.3	4.3	2.2 g/L glucose
<i>Thermotoga elfii</i>	65	1.2	3.3	9 g/L glucose
<i>Caldicellulosiruptor saccharolyticus</i>	70	8.4	3	10 g/L sucrose
<i>Thermotoga neapolitana</i>	77	4.5	2.5	5 g/L glucose
<i>Clostridium thermolacticum</i>	58	3.1	3.2	20 g/L lactose
<i>Thermoanaerobacterium thermosaccharilyticum</i>	58	NR	3.7	20 g/L milk permeate

**Tableau IV.2 Comparaison de la production d'hydrogène de différents microorganismes.**

Source de Carbone	H <sub>2</sub> en phase gaz (%)	Pression absolue totale (kPa)	H <sub>2</sub> produit (mmol H <sub>2</sub> gas/L)
Glucose	28.9	142	30.4
Sucrose	26.4	141	27.4
Xylan	26.4	139	27
Farine Riz	25.7	137	25.9
Cellobiose	24.8	128	23.5
amidon	24.4	120	22.3
Maïs	23.4	129	22.3
Xylose	22.7	130	21.7
Betterave pulpe	16	108	11.9
Cellulose	3.03	108	2.41

**Tableau IV.3 La Production de *T. neapolitana* utilisant différentes sources de carbone.**

Le milieu contient par litre: 5.0 g de la source de carbone, plus 2.0 g of Levure arrache, 2.0 g de trypticase, 1.0 g of NH<sub>4</sub>Cl, 0.3 g of K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0.3 g of KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0.2 g of MgCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 0.1 g CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 10.0 g of NaCl, 0.1 g of KCl, 1.0 g of cystéine HCl, 0.121 g of trizma base, and 10.0 ml solution de vitamine, 30 hr temps d'incubation

Les mesures ont été faites à 25°C [A27] [A25].

Source d'azote	H <sub>2</sub> en phase gaz (%)	Pression absolue totale (kPa)	H <sub>2</sub> produit (mmol H <sub>2</sub> gas/L)
Levure	30	128	28.2
Soya	26	119	22.8
Canola	22.5	126	21
Graine de lin	21	113	17.5
poisson	18.2	104	14
Grains de coton	3.68	110	2.95

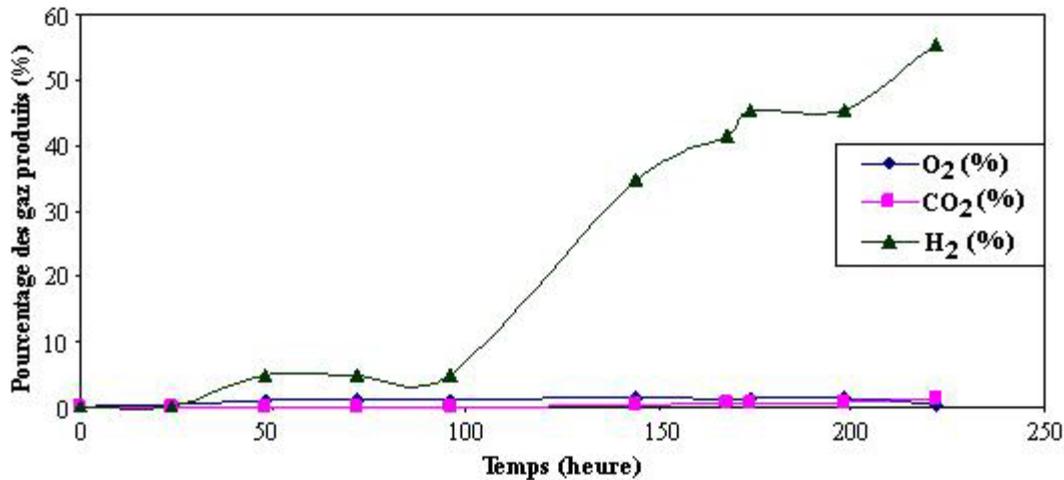
**Tableau IV.4 La Production de *T. neapolitana* en Fermentation utilisant différentes sources d'azote**

Le milieu contient différentes sources d'azote à (2 g/L), plus 2 g/L trypticase, 5 g/L Glucose est autre décrit dans le tableau. Les mesures ont été faites à 25°C. [A27] [A25]

### IV.4.4. Production biologique de l'hydrogène en Algérie [A27] [A25]

La production biologique de l'hydrogène a été testée au CDER à Alger. Elle préconise la photolyse directe de l'eau, utilisant des micro-algues photosynthétiques locales, isolées notamment des eaux continentales du sud algérien. Les travaux ont tout d'abord porté sur

l'isolement et l'identification des espèces. Des essais de réalisation de photo bioréacteurs adaptés à la fois à la croissance et la production ont été tentés. Une expérience a permis à partir d'une culture de 500 ml de *Chlorella* sp isolée de la région de Timilaine de produire jusqu'à 210 ml de gaz constitué à 55% d'hydrogène pour un taux correspondant à 88mM H<sub>2</sub> par heure et par litre de milieu (**Fig. IV.14**).



**Fig. IV.13** Cinétique de production des gaz dans une culture de *Chlorella* sp isolée dans la région de Tmilaine.

## IV.5. Conclusion

De ce qui précède, on peut conclure que l'hydrogène biologique est une voie prometteuse il suffit de réaliser une étude sur les microorganismes pour optimiser leur production même si la génie génétique offre sont aide on les modifiant génétiquement mais ca sera au risque de les faire breveter, par contre la fermentation à de meilleur chance car l'homme la maîtrise, elle à un rendement plus important, elle permet de recycler des déchets ou de la biomasse et même si on obtiens pas de l'hydrogène directement on obtient un autre combustible que on peut valoriser ou transformer en hydrogène.

## Chapitre V

### Les cycles thermochimiques

En quelques décennies, l'énergie nucléaire est devenue une des principales sources de production d'électricité. Certains pays ont su en tirer profit et ainsi réduire leur dépendance énergétique de l'étranger. Il ne reste pas indifférent à l'hydrogène on développe des modes de production adaptés à l'énergie nucléaire telle que l'électrolyse à haute température et les cycles thermochimiques.

#### **V.1 Énergie nucléaire du futur [L3] [L23]**

Utiliser le nucléaire, c'est faire fonctionner une chaudière pratiquement sans émettre de gaz à effet de serre. Si la production d'électricité est aujourd'hui sa finalité quasi unique, celle de chaleur pourrait lui être aussi demandée, surtout avec l'apparition de réacteurs à haute, voire à très haute température. Avec à la clé la possibilité de récupérer les pétroles lourds des sables bitumineux, de dessaler l'eau de mer ou surtout de produire par électrolyse ou thermochimie de l'hydrogène, vecteur énergétique de demain.

L'intégration d'une centrale nucléaire en milieu industriel pose cependant des problèmes spécifiques, autres que techniques, qui ne doivent pas être minimisés (formation des acteurs, volonté politique, acceptation sociétale, sûreté d'approvisionnement, contrôle des matières). Mais potentiellement, les domaines d'utilisation de la chaleur nucléaire sont divers. Pour les applications faisant appel à de la chaleur, il faut garder à l'esprit la contrainte de son transport, qui limite à quelques dizaines de kilomètres le transport à basse température ( $T < 150\text{ °C}$ , typiquement le chauffage urbain), à quelques kilomètres le transport à moyenne température ( $T \sim 300\text{ à }500\text{ °C}$ ) et à un kilomètre ou moins le transport à très haute température ( $T > 800\text{ °C}$ ).

##### **V.1.1 Générations de réacteur nucléaire**

L'industrie nucléaire civile a pris l'habitude de classer les réacteurs nucléaires par générations, correspondant chacune à des évolutions technologiques. On parle quelquefois de génération pour désigner des classes de filières correspondant à des époques données de l'histoire (ou du futur) de l'industrie nucléaire.

##### **V.1.2 4<sup>ème</sup> Génération**

Elle désigne les réacteurs qui pourraient entrer en service à l'horizon 2040 ; six filières sont actuellement à l'étude au sein du Forum International Génération IV qui a retenus les concepts suivants : **VHTR** : réacteur à très haute température, **SCWR** : réacteur à eau supercritique, **GFR** : réacteur rapide à caloporteur gaz, **SFR** : réacteur rapide à caloporteur sodium, **LFR** : réacteur rapide à caloporteur plomb, **MSR** : réacteur à sels fondus.

Ils ne sont pas à vocation seulement énergétique mais aussi la production de chaleur à basse température  $200\text{ °C}$  pour le chauffage urbain, moyenne température  $500\text{-}800\text{ °C}$  pour des applications industrielles le dessalement d'eau de mer ou à haute température  $1000\text{-}1200\text{ °C}$

pour la production de l'hydrogène ou la gazéification de la biomasse et le craquage des hydrocarbures.

Caractéristique du réacteur	VHTR	SCWR	GFR	SFR	LFR	MSR
Spectre des neutrons	thermique	-	rapide	rapide	rapide	thermique
Caloporteur	hélium	eau	hélium	sodium	Pb ou PbBi	
Modérateur	graphite	eau	none	non	non	graphite
Température	1000	550	850	550	550-800	700-850
Production de l'électricité	possible	oui	oui	oui	oui	Oui
production de l'hydrogène	Priorité	non	oui	non	A 800°C	A 850°C
Année de déploiement	2020	2025	2025	2015	2025	2025

**Tableau V.1 Caractéristique des réacteurs nucléaire de 4 générations.**

### V.1.3 Les réacteurs nucléaires à haut température

Les technologies de base des réacteurs à haute température (RHT, en anglais HTR) ont été établies entre les années 60 et 80. Plusieurs réacteurs expérimentaux ont été réalisés, Dragon en Grande-Bretagne, AVR en Allemagne et Peach Bottom aux États-Unis. Des réacteurs de puissance industriels ont été construits et exploités dans les années 70 et 80, Fort Saint Vrain aux États-Unis et le THTR 300 (Thorium High Temperature Reactor) en Allemagne. Ces réacteurs partagent un certain nombre de caractéristiques communes. Ils utilisent de l'hélium comme fluide caloporteur et du graphite comme modérateur. Ils mettent en œuvre une technologie spécifique de combustible sous forme de particules enrobées de plusieurs couches de revêtement. Une nouvelle génération de réacteurs à haute température a été développée dans les années 80, Les réacteurs à haute température modulaires à la fois par l'Allemand Siemens-Interatom (maintenant Areva NP) et l'Américain General Atomics.

### V.1.4 Réacteur nucléaire à très haute température

Le **VHTR (réacteur à très haute température, Very High Temperature Reactor)** fait partie des 6 réacteurs sur lesquels le Forum International Génération IV porte ses efforts de recherche. Il a été choisi pour son rendement proche de 50 % et sa capacité à produire de l'hydrogène sans émission de CO<sub>2</sub>. Le concept de VHTR est constitué d'un cœur modéré au graphite dans lequel circule un gaz (hélium) caloporteur qui entraîne une turbine avec un cycle direct pour la production électrique. Plusieurs matériaux fissiles sont envisageables (uranium, plutonium voire actinides mineurs) avec un arrangement prismatique ou à lit de boulets (*pebble-bed*). La température en sortie de cœur du concept est d'environ 1000°C. Dans le cadre de la production d'hydrogène, il n'y a pas de turbine mais un échangeur qui permet de récupérer de la chaleur à haute température pour alimenter un procédé thermochimique iode-soufre.

### V.1.5 Les programmes en cours

Dans les années 80, le développement des réacteurs à haute température a été motivé par les applications de fourniture de chaleur industrielle et les capacités de cogénération auxquelles pouvaient répondre les RHT modulaires. Cela a été une des motivations du JAERI japonais et de l'INET chinois pour construire des petits réacteurs expérimentaux, respectivement le HTTR (High Temperature Engineering Test Reactor) et le HTR-10, qui permettent d'obtenir

des températures de sortie cœur respectivement de 950 °C et 900 °C, seront utilisés pour soutenir des activités de recherche et développement afin de valider les principes de sûreté de ce type de réacteur ainsi que les performances pour la production d'électricité par des turbines à gaz et l'utilisation de la chaleur pour des applications industrielles à haute température.

### **V.1.6 Projet future**

Plusieurs concepts de réacteurs modulaires à haute température, couplés à une turbine à gaz, sont en cours de développement au Japon, ces programmes étant coordonnés avec celui du HTTR. L'un d'entre eux, le GTHTTR 300, est un réacteur de 600 MWth utilisant une turbine en cycle direct. Une de ses particularités est la présence de trois cuves principales, une pour le cœur composé de blocs de graphite hexagonaux, une pour la turbomachine et une pour les échangeurs liés au cycle direct. Le projet chinois HTR-PM s'appuie quant à lui sur l'acquis du programme HTR-10. Aux États-Unis, le DOE a initié un programme NGNP (Next Generation Nuclear Plant) visant à la construction d'un réacteur démonstrateur de la capacité des RHT à fournir de l'électricité avec un rendement élevé, ainsi qu'à être couplé à des procédés de fabrication d'hydrogène. Areva NP a lancé en 2004 le programme ANTARES (Areva New Technology based on Advanced gas cooled Reactor for Energy Supply)

## **V.2 Production d'hydrogène**

Les procédés de production d'hydrogène faisant appel à l'énergie nucléaire se partagent en deux familles, les électrolyses et les procédés thermochimiques (certains procédés hybrides font appel aux deux techniques) mettant en jeu une série de réactions, certaines endothermiques, avec des éléments (iode, soufre, brome...) intégralement recyclés, de sorte que seules l'eau et la chaleur en sont les "matières premières" pour une production d'hydrogène et d'oxygène. Les deux voies font l'objet d'études au CEA et seront traitées dans le chapitre VI de l'énergie solaire.

### **V.2.1 Procédés électrolytiques (section III.2.3.)**

L'étude de l'intérêt et des conditions optimales du couplage d'électrolyseurs à haute température (EHT) à un réacteur nucléaire, à eau sous pression (REP) ou à haute température (RHT), est l'objet de travaux tant en Europe qu'aux États-Unis. D'autres types de réacteurs peuvent également être envisagés, les RHT présentant l'avantage de pouvoir fournir la chaleur à plus haute température que les autres. Le principe de l'EHT est d'électrolyser la vapeur d'eau le long d'un électrolyte solide à des températures élevées (500-1000 °C suivant la technologie retenue). Ceci permet d'obtenir de meilleurs rendements que par électrolyse de l'eau (60 % contre 40 % par rapport à l'énergie thermique primaire). Une partie de l'énergie nécessaire est fournie sous forme d'électricité et le reste sous forme de chaleur. L'augmentation de température permet de réduire à la fois la part d'électricité à fournir, les surtensions au niveau des électrodes et les pertes dues aux polarisations. Deux types d'électrolyse à haute température, actuellement encore au stade de la recherche, sont envisageables:

L'électrolyse à conduction ionique  $O^{2-}$ , opérant entre 850 et 1000°C et l'électrolyse à conduction protonique  $H^+$ , opérant entre 400 et 600 °C. Le principal avantage de l'EHT est l'abaissement de la consommation spécifique (entre 2,6 et 3,2kWh/Nm<sup>3</sup>d'hydrogène contre 4,5kWh/Nm<sup>3</sup>pour l'électrolyse de l'eau). Cependant, la tenue des matériaux des différents éléments de l'électrolyseur constitue l'un des principaux problèmes. Areva NP a étudié une usine d'électrolyse sur la base d'électrolyseurs à conduction protonique  $H^+$  afin d'en estimer le coût et de calculer le coût de production de l'hydrogène. Pour réduire ce dernier, il s'avère nécessaire de diminuer significativement le coût d'investissement de l'usine, notamment en augmentant la taille des cellules d'électrolyse et la surface active des électrodes.

Le coût de l'hydrogène obtenu à grande échelle par EHT serait compétitif (pour, dans les deux cas, un coût objectif de l'ordre de 2,5 €/kg d'hydrogène) avec celui de l'hydrogène obtenu par reformage de gaz naturel valant 9€/GJ et en supposant une taxe carbone de 100 \$/t pour un coût de l'électricité à 37€/MWh, une durée de vie des électrolyseurs supérieure à 5 ans et un coût des cellules d'électrolyse d'environ 30 fois inférieur au coût actuel d'une cellule prototype de laboratoire.



**Fig. V.1 Les différents éléments d'une cellule céramique expérimentale d'électrolyse à haute température EHT développée dans le cadre du projet GENHEPIS.** Réalisé au centre CEA de Grenoble sur le principe d'une pile à combustible SOFC inversée, l'empilement est constitué de membranes céramiques (en blanc) et d'électrodes (en vert).

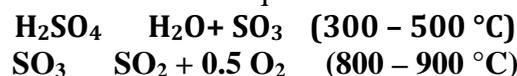
### V.3 Procédés thermochimiques [T13] [T8]

Plusieurs cycles thermochimiques ont été développés par l'industrie nucléaire à des températures élevées pour les réacteurs HTR et VHTR mais avec les avancées dans les centrales solaires thermiques qui nous permettent d'atteindre des températures très élevées, plusieurs cycles sont devenus réalisables tels que le cycle Iode Soufre, et on voici un résumé de quelquel cycle et des températures de leur fonctionnement.

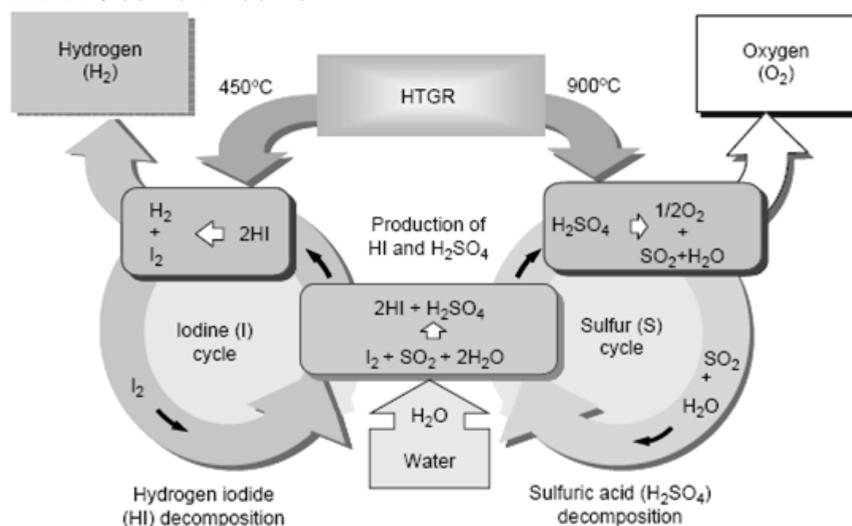
#### V.3.1 Le cycle iode soufre

Des centaines de cycles ont été étudiés du point de vue de la faisabilité et du rendement de la production de l'hydrogène, parmi les cycles les plus prometteurs le cycle I-S.

La décomposition thermique de l'acide sulfurique:

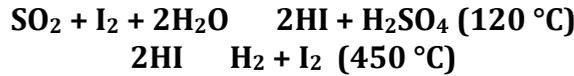


Les réactions sont fortement endothermiques et sont bien assorties avec la distribution de température de HTGR qui est transférée au procédé chimique à l'aide du gaz d'hélium la température varie de 900° C à 400° C.



**Fig. V.2 le cycle Iode – Soufre.**

La deuxième Réaction de décomposition



C'est la réaction de Bunsen une réaction exothermique de faible température où l'eau réagit avec le dioxyde de soufre gazeux est l'iode, une Solution aqueux de hydroiodic et l'acide sulfurique et obtenus. Puis les acides sont dissociés thermiquement leur décomposition produire de l'hydrogène et de l'oxygène, le schéma suivants décrit l'opération. Le procédé a été étudié en Europe et au japon des les années 70 dans l'aspect suivant

1. Étude de la réaction chimique.
2. Fermeture du cycle de production d'hydrogène
3. Bilan thermique de la réaction
4. les filières des matériaux anticorrosion

Les problèmes qui ont été rencontré

- La séparation de l'acide iodique de l'acide sulfurique ou les chercheurs de GA (General Atomics) ont proposé que les deux acide se dissocient à l'intérieur de deux phases liquides une solution de I<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O appelle "Hix" plus lourde et une phase plus légère H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O.
- l'acide sulfurique et les halogènes sont très corrosifs donc la sélection des matériaux est un problème important. Pour la décomposition du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> un alliage réfractaire qui est habituellement utilisé dans les usines chimiques qui ont présenté une bonne résistance à la corrosion à 850 C°.
- Pour la décomposition du HI en phase gazeuse a 450° un alliage Ni–Cr–Mo–Ta ou des matériaux céramiques Si–SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> étaient les seules qui ont présenté.

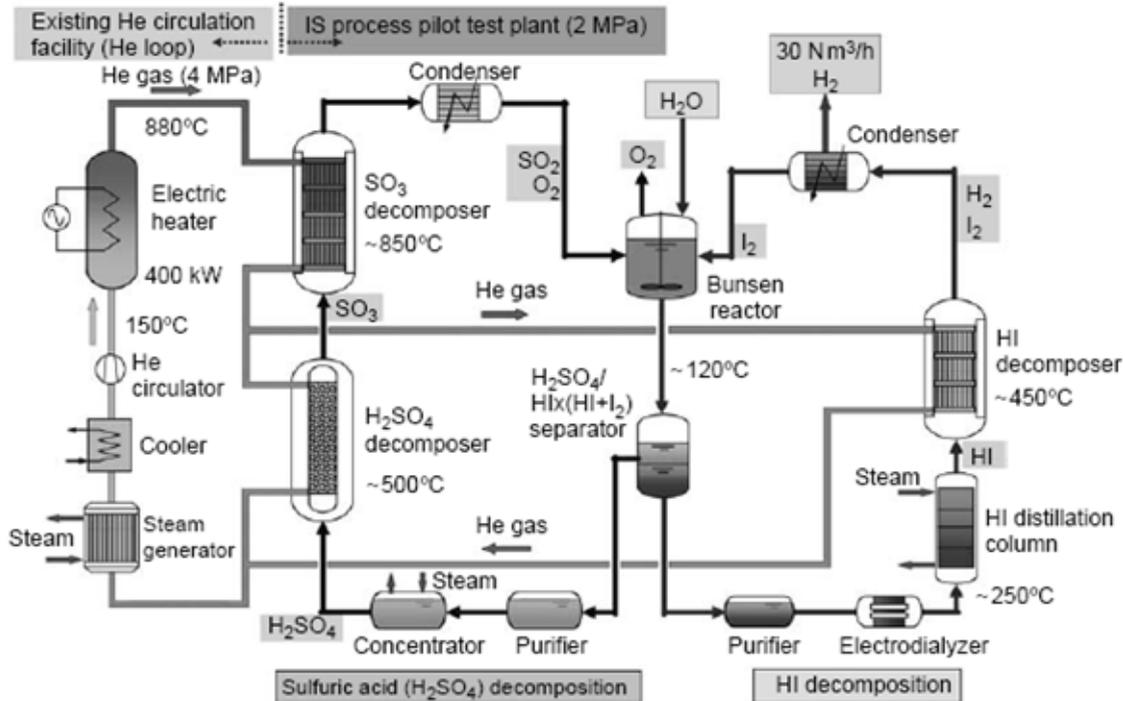


Fig. V.3 Schémas du Cycle Iode – Soufre.

D'autres procédés, thermochimiques, sont activement étudiés au CEA, aux États-Unis et au Japon. Ils font appel, en général, à des réactions endothermiques ayant un bon rendement à 800 °C, voire plus. À ces températures, seuls les réacteurs HTR seraient capables de produire la chaleur nécessaire (Fig. V.4). Des défis technologiques importants restent à résoudre dans

le transport de la chaleur du réacteur à l'installation chimique, pour faire face à l'agressivité des réactifs chimiques (acide sulfurique par exemple) et dans la tenue des matériaux dans ces conditions. L'implantation d'une grosse usine chimique très proche d'une centrale nucléaire, voire sur le même site pour limiter la difficulté du transport de la chaleur. Ces procédés sont étudiés au stade du laboratoire et des installations pilote, des espoirs de performances élevées existent mais ils n'ont pas encore été démontrés. Les chercheurs étudient également la possibilité d'abaisser la température nécessaire pour la voie iode-soufre.

### V.3.2 Le cycle hybride Westinghouse

C'est une variante du cycle iode soufre ou on pratique l'électrolyse de  $\text{SO}_2$



Cette réaction se réalise à une pression de 2-10 bar et 20-110 °C, sont un avantage et de ne faire appel qu'à un seul élément intermédiaire, le soufre

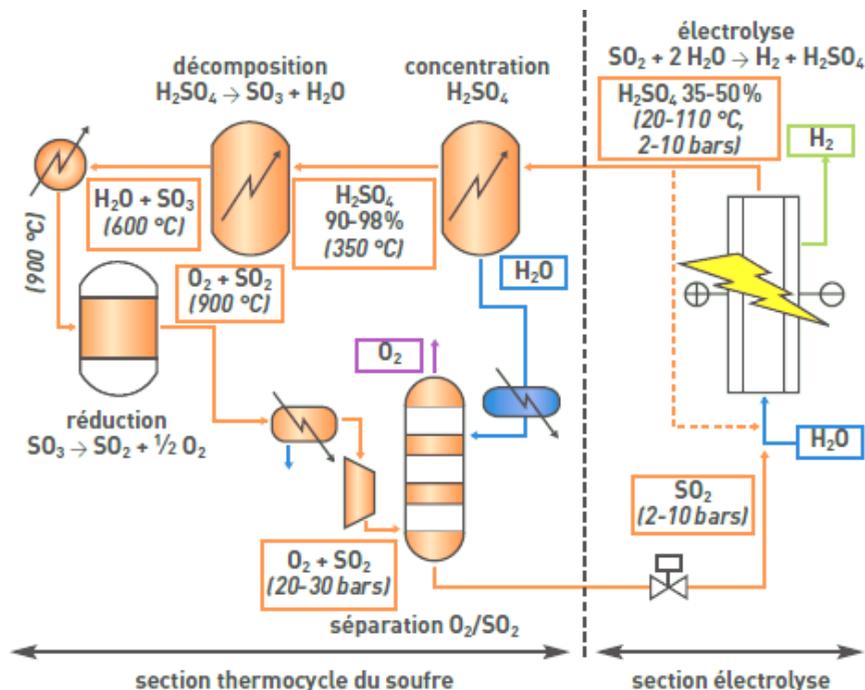
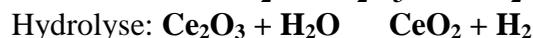


Fig. V.4 Schémas du cycle Westinghouse.

### V.3.3 Le cycle Cérium (IV) oxyde de cérium (III)

Un autre cycle à deux étapes est le cycle **cérium (IV) oxyde de cérium(III)** ( $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ )

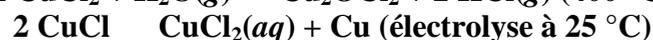
Les réactions de ce procédé



La première réaction endothermique de dissociation a lieu à 2,000 °C et 0.1-0.2 bar, dans la seconde réaction exothermique elle a lieu à 400-600 °C dans un réacteur à lit fixe.

### V.3.4 Cycle cuivre chlore

Ce cycle ne dépasse pas 590 °C de température avec une étape électrochimique



### V.3.5 Le cycle ZnO/Zn

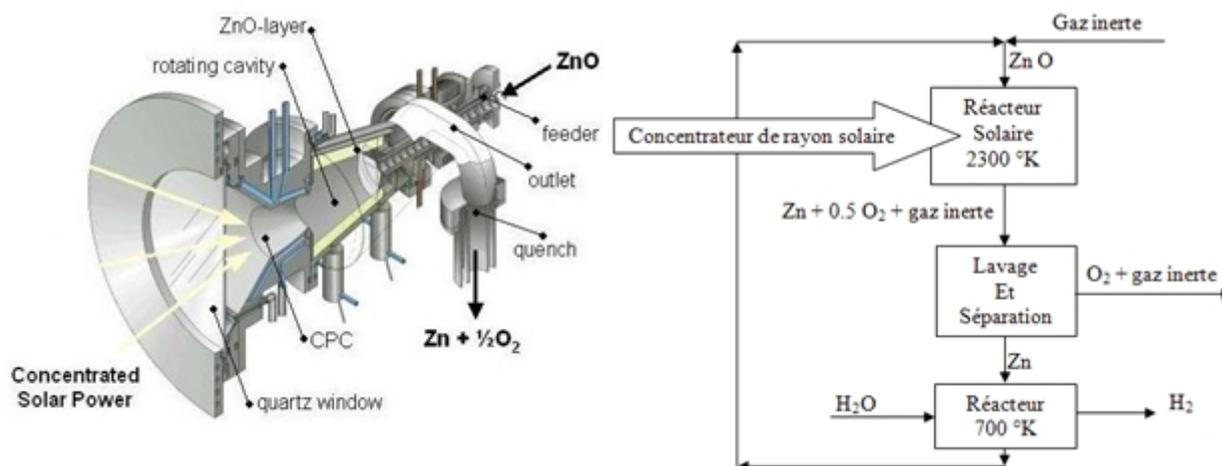
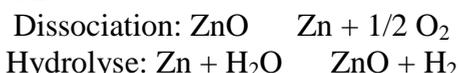


Fig. V.5 Le réacteur solaire et le principe du cycle Zn/ZnO.

Le cycle Zn/ZnO est un cycle à deux étapes basé sur le zinc et l'oxyde de zinc dont le rendement peut atteindre 40%

Les réactions de ce processus sont



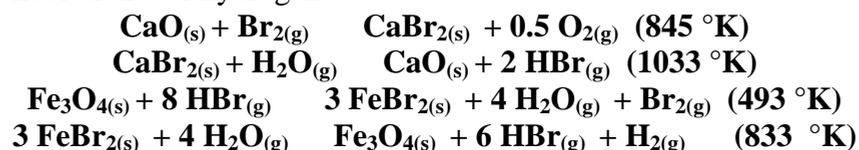
La première réaction endothermique de dissociation de l'oxyde de zinc a lieu à 1900 °C, dans la seconde le zinc réagit avec l'eau pour donner de l'hydrogène à 427 °C

Les cycles	Température max °C	Les étapes	Rendement %
iode soufre	900	4	45-49
Westinghouse	900	5	-
Cérium	2000	2	-
Cuivre chlore	550	4	41
zinc	2000	2	40
Calcium bore	760	4	36-40

Tableau V.2 Paramètres des cycles thermochimiques.

### V.3.6 Cycle de Brome

Il est basé sur deux couples de réaction chimique les deux premiers produisant de l'acide bromhydrique avec un dégagement d'oxygène et les deux derniers réduits l'eau par un bromure avec libération de l'hydrogène



Ces procédés semblent être difficilement réalisables à l'échelle industrielle, des études sont entreprises au CEA pour la réalisation, car les réactions chimiques mises en jeu sont hétérogènes

et nécessitant une agitation pour la diffusion, un réacteur à lit fluidisé semble résoudre le problème

#### **V.4 Conclusion**

L'énergie nucléaire semble être un bon partenaire pour l'hydrogène sur tout avec les nouvelles technologies plus sur est polyvalent électricité, chaleur et hydrogène. Les clients proches de la centrale auront le choix entre chaleur et électricité, les clients lointains pourront toujours se faire livrer l'hydrogène et le transformer en électricité via une pile à combustible ou en chaleur par combustion, même si certains pays développés souhaitent limiter le développement du nucléaire comme l'Allemagne mais s'investissent en technologie car ils savent qu'il aura un marché important pour le nucléaire, d'autres pays misent sur le nucléaire pour l'avenir et n'hésitent pas à défier les pays les plus puissants pour ça et tant qu'il aura de la demande il aura de l'offre et de la recherche.

# Chapitre VI

## L'énergie solaire et la production de l'hydrogène

### VI.1 L'énergie solaire [L22] [L15]

Le soleil a joué un rôle dominant depuis des temps immémoriaux pour différentes activités naturel dans l'univers et sur terre en particulier. Il continuera à le faire jusqu'à la fin des temps. L'énergie solaire est une ressource disponible partout dans le monde elle la solution de plusieurs de nous problèmes aujourd'hui car sa présences locale permet d'accompagner le développement est aide à fixer les populations dans leur habitat d'origine en leur assurant une indépendance énergétique.

L'énergie solaire peut être valorisée de deux manières :

- La première est de récupérer la chaleur pour le chauffage ou le séchage on peut atteindre un rendement de 50%.
- La deuxième est la conversion photovoltaïque (PV) directe de radiation solaire en énergie électrique par des matériaux semi-conducteurs

#### VI.1.1 Le Soleil

Le soleil est un générateur d'énergie interne et la distribue pour les autres planètes telles que la terre. Avec un diamètre de  $\varnothing = 1.39 \times 10^6$  Km et une masse  $M = 1.989 \times 10^{30}$  Kg. Il est estimé que 90% de l'énergie est produit dans la région entre 0 et 0.23R qui en contiennent 40% de la masse du soleil. Bien que le Soleil soit une étoile de taille moyenne, il représente à lui seul plus de 99 % de la masse du système solaire. Sa forme est presque parfaitement sphérique.

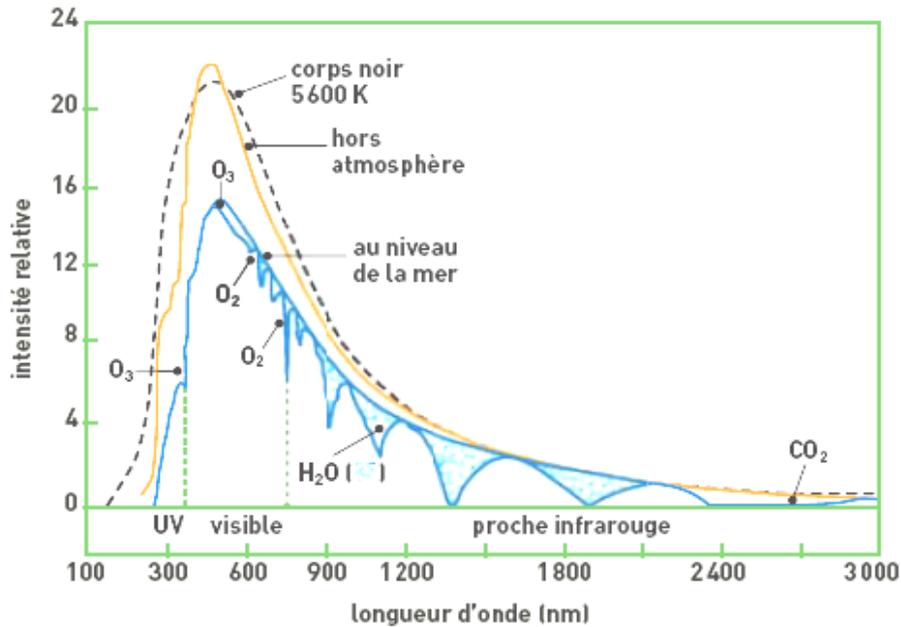
#### VI.1.2 L'énergie solaire

C'est maintenant évident à travers des études spectroscopiques de la lumière du soleil qui atteint la terre. L'origine des radiations solaire que reçoit la terre est la conversion d'H en He à travers fusion solaire. Environ  $89 \times 10^{36}$  protons (noyaux d'hydrogène) sont convertis en hélium chaque seconde, libérant l'énergie à raison de 4,26 millions de tonnes de matière consommées par seconde, produisant  $3.83 \times 10^{26}$  W, le taux de fusion nucléaire est proportionnel à la densité du noyau.



##### VI.1.2.a Spectre Électromagnétique

Le spectre solaire est approximativement équivalent à un corps noir parfait à une température de 5800°K. Après les effets combinés de vapeur d'eau, poussière, et adsorption par plusieurs molécules dans l'air, certaines fréquences sont absorbées fortement et en conséquence le spectre reçu par la surface de la terre est modifié comme indique dans la Fig. VI.1. Le spectre d'énergie solaire contient des longueurs d'onde qui sont trop long à être vu par l'œil nu (l'infrarouge) et aussi longueurs d'onde qui sont trop court d'être visible (l'ultraviolet).



**Fig. VI.1 Spectre des rayonnements électromagnétique solaires a différents niveau avec les pics d'absorption des éléments chimiques.**

### VI.1.2.b Constante solaire

La constante solaire,  $I$  ( $\text{W}/\text{m}^2$ ), est la puissance radiante est incidente sur une unité de surface. Il est nécessaire de savoir la densité d'énergie reçus à l'extérieur de l'atmosphère terrestre  $\text{W}/\text{m}^2$ . La densité définie de cette manière est connu sous le nom de la constante solaire elle est en fonction de la distance entre la terre et le soleil. On à adopte une valeur de  $I_0 = 1367\text{W}/\text{m}^2$  avec une incertitude de 1%. Comme la distance entre le soleil et la terre change pendant l'année, la constante solaire change aussi pendant l'année, alors elle est estimé par la formule suivante:

$$I = I_0 \left[ 1 + 0.033 \cos\left(\frac{360 Nd}{365}\right) \right]$$

Où  $Nd$  est le nombre du jour qui correspond à une date donné. Il est défini comme le nombre de jours s'est écoulé dans une année donné jusqu'à une date particulière qui commence de 1 pour le 1 janvier à 365 pour le 31 décembre.

### VI.1.3 Mouvement de la terre au tour du soleil

Le mouvement orbital de la terre autour du soleil affecte le climat, la radiation solaire et le temps, la déclinaison est l'inclinaison de la l'axe de rotation de la terre sur elle-même par rapport au plan de sa rotation au tour du soleil il est donnée par la formule approximatif

$$\delta = 23.45 \sin\left[\frac{360(284 + Nd)}{365}\right]$$

Cette expression estime avec une erreur maximale de 3'. L'angle de la déclinaison est considéré positif au nord du cercle équatorial. L'angle de la déclinaison peut être défini comme aussi la position angulaire du soleil à midi.

### VI.1.3.a Les angles utiles

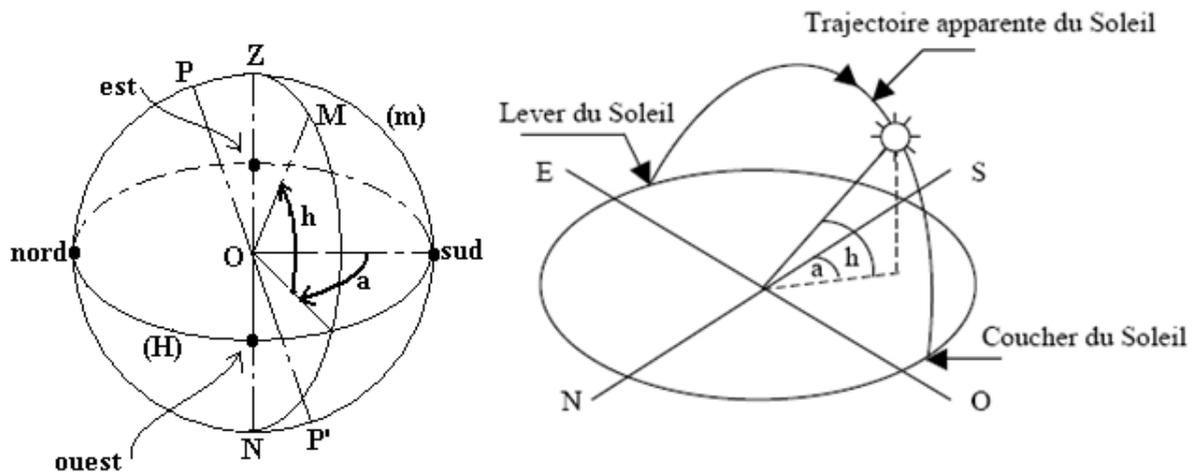
Les angles de base qui sont nécessaire dans la définition des emplacements géographiques sont latitude  $L$ , et longitude . La latitude est la distance anguleuse mesurée le long de un méridien de l'équateur vers nord (ou vers le sud) jusqu' au point de l'emplacement, vers le nord (sud) il est positif (négatif) avec un maximum de +90 (-90) au nord (sud). En revanche,

la longitude est la distance anguleuse a mesuré du méridien qui travers Greenwich, Royaume-Uni, jusqu' au point de l'emplacement. Vers l'ouest (est) du méridien principal est positif (négatif).

L'angle horaire  $\omega$ , est la distance anguleuse que fais la terre quand elle tourne dans un jour qui est égal à  $15^\circ$  multipliés par le nombre d'heures ( $15 \times 24 = 360^\circ$ ) de local solaire midi. Cela est basé sur le temps nominal, 24 h, exigée pour la terre pour faire  $360^\circ$ . Est des valeurs (ouest) de sud dû (nord), matin (soir) est positif (négatif). D'où  $\omega$ , qui peut être défini par

$$\omega = 15 (12 - h)$$

Où h est l'heure courante du jour. L'altitude solaire est l'angle vertical entre l'horizontal et la ligne relie au soleil. Aux coucher de soleil (lever du soleil) l'altitude est  $0^\circ$  et  $90^\circ$  quand le soleil est au zénith. L'altitude est en rapport avec la latitude du site, l'angle de la déclinaison, et l'heure angle.



**Fig. VI.2 Définition des angles h et a pour un point M de la voûte céleste.**

Z zénith, N nadir, (H) grand cercle d'horizon, (m) grand cercle méridien du lieu. Le nord et le sud sont définis par l'intersection de l'horizon et du méridien du lieu, P pôle boréal, P' pôle austral.

$$\sin(h) = \sin(L) \sin(\delta) + \cos(L) \cos(\delta) \cos(\omega)$$

$$\sin(a) = \cos(\omega) \sin(\delta) / \cos(h)$$

Pour calculer la durée de la journée on calcule l'angle horaire de lever et de coucher d'soleil  $\omega_L$  on prend  $\sin(h) = 0$

$$\cos(\omega) = - \frac{\sin(L) \sin(\delta)}{\cos(L) \cos(\delta)}$$

L'heur du lever et du coucher de soleil  $T_{SL} = 12 - \frac{\omega}{15}$  avec  $\omega_L = -\omega_C$  ce qui donne la durée de la journée  $d = \frac{2\omega}{5}$

#### VI.1.4 Rayonnement solaire sur un plan

Les rayonnements reçus sur une surface ont une seul origine mais viennent de différent direction (Fig. VI.3) après avoir subit différent transformation on peut les décomposer en (Tableau VI.1)

- Le rayonnement direct est celui qui traverse l'atmosphère sans subir de transformation.
- Le rayonnement diffus est la part du rayonnement solaire diffusé par les particules solides ou liquide en suspension dan l'atmosphère.
- Le rayonnement global est la somme du rayonnement directe et diffuse.

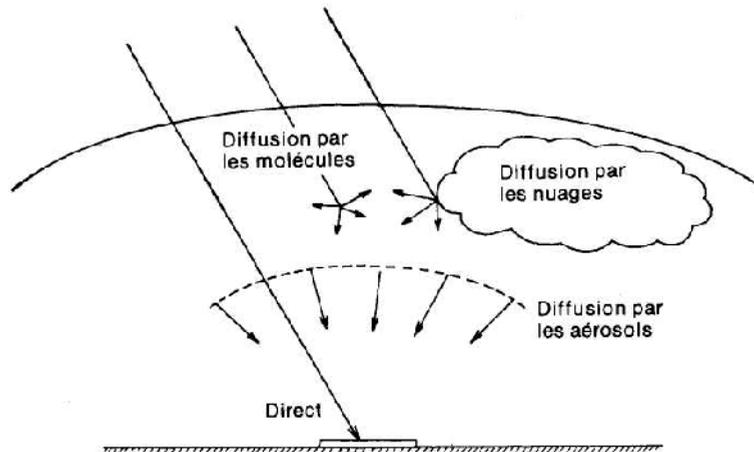
**I** Energie reçus (Irradiation) pendant une certaine durée  $\text{Wm}^{-2} \text{durée}^{-1}$  ou  $\text{kWh m}^{-2} \text{durée}^{-1}$

**I\*** Flux reçus (Eclairement)  $\text{Wm}^{-2}$

$$S^* = I^* \sin(h)$$

<b>Irradiation solaire</b> Energie reçus pendant une certaine durée $\text{Wm}^{-2} \text{durée}^{-1}$ ou $\text{kWh m}^{-2} \text{durée}^{-1}$	Direct	<b>S</b>	<b>G = S + D</b>
	Diffus	<b>D</b>	
	Global	<b>G</b>	
<b>Eclairement solaire</b> Flux instantané $\text{Wm}^{-2}$	Direct	<b>S*</b>	<b>G* = S* + D*</b>
	Diffus	<b>D*</b>	
	Global	<b>G*</b>	

**Tableau VI.1** Les notations utilisées pour les composants des rayonnements solaires sur une surface horizontale.



**Fig. VI.3** Les types de radiation solaire directe et diffuse.

### VI.1.5.a Rayonnement solaire sur un plan quelconque

Sur une surface d'inclinaison  $i$  par rapport à l'horizontale est orientée vers une direction faisant un angle  $\gamma$  avec la direction sud ( compte positivement vers l'ouest), le rayonnement global  $G^*(i, \gamma)$  reçus par cette surface est la somme des 3 termes :

$$G^*(i, \gamma) = S^*(i, \gamma) + D^*(i, \gamma) + R^*(i, \gamma)$$

Eclairement direct

$$S^*(i, \gamma) = \frac{S^*}{\sin(h)} [\cos(h) \sin(i) \cos(\alpha - \gamma) + \sin(h) \cos(i)]$$

Eclairement diffuse

$$D^*(i, \gamma) = \frac{D^*}{2} [1 + \cos(i)]$$

Eclairement réfléchi

$$R^*(i, \gamma) = \frac{G^*}{2} \rho [1 - \cos(i)]$$

### VI.1.5.b L'albédo

Le sol ne rediffuse qu'une fraction du rayonnement global qu'il reçoit : cette fraction  $a$ , appelée albédo, a fait l'objet d'un tableau de valeur (Tableau VI.2).

Surface	albédo	Surface	albédo
Neige fraîche	0,75 à 0,80	Forêt en été (feuilles caduques)	0,10 à 0,20
Forêt de conifères	0,07 à 0,15	Surface rocheuse variée	0,20

Forêt en automne	0,26	Surface construite de bâtiments sombres	0,27
Prairie verte	0,26	Surface construite de bâtiments clairs	0,60
Prairie sèche	0,20	Terrasses de bitume et graviers	0,13
Feuilles mortes	0,30	Terre cultivée nue	0,08 à 0,25
Sable clair	0,25 à 0,45	Toits noirs vieillis	0,10
Chemin de terre	0,04	Chaux blanche	0,75
Béton vieilli	0,22	Béton	0,50

**Tableau VI.2 Albédo moyen de diverses surfaces.**

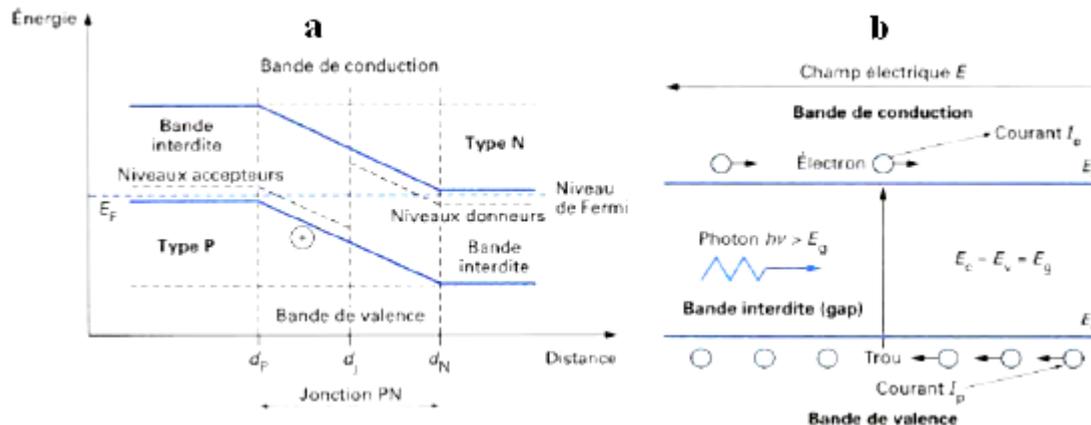
## VI.2 Le photovoltaïque [L15]

### VI.2.1 Historique

La première observation de l'effet photovoltaïque a été faite par Becquerel en 1839, lorsque il a fait exposer des électrodes de cuivre dans un électrolyte a des radiations, il reste inexploité jus' qua la découverte du transistor par Shockley, Bardeen et Brattain en 1949 et ca sera le début de l'aire des semi-conducteurs. Le choc pétrolier de 1973 la remit sur le devant de la scène est relance la recherche mais le cout fait obstacle jusqu'a l'arriver de la technologie du silicium polycristalline et d'autre matériaux.

### VI.2.2 Effet photovoltaïque

Nous ne rappelons pas ici le principe et les équations fondamentales de la jonction PN décrits largement par ailleurs pour les semi-conducteurs. Nous nous limitons au rappel du principe et des équations nécessaires au fonctionnement de la cellule photovoltaïque car la cellule photovoltaïque n'est qu'une jonction PN exposé a de la lumière du jour.



**Fig. VI.4 Diagramme de bandes d'énergie (a) et mouvement des électrons et des trous(b).**

#### VI.2.2.a Jonction PN

Elle résulte de la juxtaposition dans un même matériau semi-conducteur de deux zones, l'une de type P (majoritaire en trous, minoritaire en électrons) et l'autre de type N (majoritaire en électrons, minoritaire en trous). Dès la juxtaposition, des courants de diffusion de trous et d'électrons se développent autour de la jonction et créent, au voisinage immédiat de celle-ci, une barrière de potentiel qui s'oppose aux courants de diffusion des porteurs majoritaires de chaque zone.

### VI.2.2.b La cellule le jour

En traversant la cellule photovoltaïque, les photons arrachent des électrons aux atomes de silicium des deux couches  $n$  et  $p$ . Les électrons libérés se déplacent alors dans toutes les directions. Lorsqu'ils approchent de la zone de jonction, leur mouvement est fortement soumis au champ électrique interne qui va les catapulter vers l'anode. En appliquant un contact électrique sur ces électrodes conductrices, les électrons de la couche  $n$  vont rejoindre les trous de la couche  $p$ . Puis les électrons empruntent un circuit pour retourner à la couche  $n$ . Ce déplacement d'électrons n'est autre que de l'électricité.

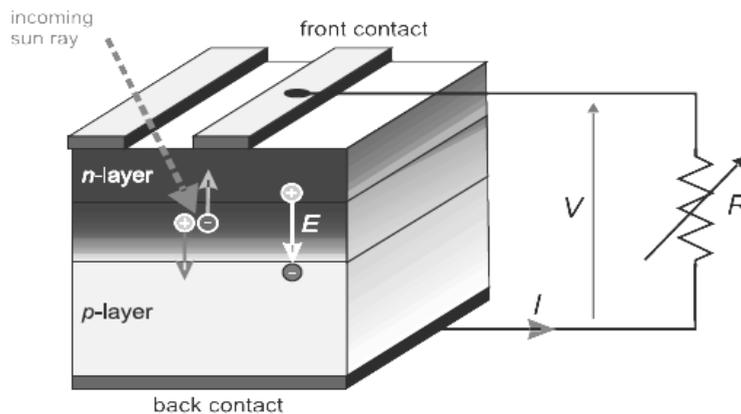


Fig. VI.5 Principe de conversion d'énergie photovoltaïque dans un semi-conducteur.

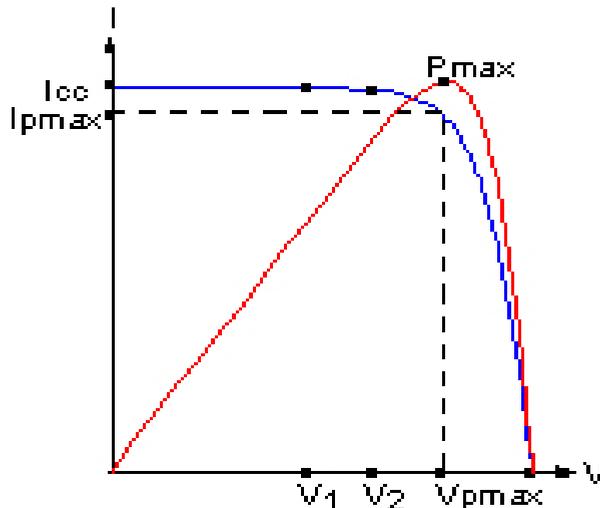
### VI.2.2.c Cellules photovoltaïques

Élaborée à partir de silicium à l'état cristallin, matériau semi-conducteur, la cellule est épaisse d'une fraction de millimètre (0,2 à 0,3). Elle se compose de 5 couches (de haut en bas): la couche antireflet, les couches de conduction électrique (la cathode et l'anode) et les couches dopées pour générer un champ électrique interne et plus il y a de photons qui traversent la cellule, plus la quantité d'électricité produite n'est importante. De plus les cellules sont connectées entre elles en modules photovoltaïques, lesquels sont couplés à un régulateur, à un récepteur de courant et à des batteries. Ces dernières permettent de fournir, la nuit, de l'électricité qu'elles ont stockée pendant la journée ou une autre alternative que je vais présenter dans ce travail.

### VI.2.3 Propriété électrique

#### VI.2.3.a Caractéristique $I(V)$ du panneau solaire photovoltaïque

Le panneau solaire photovoltaïque étant une association de cellules solaires individuelles, sa caractéristique  $I(V)$  est directement liée à la caractéristique de la cellule solaire de base. De même que pour la cellule, la tension qui est présente lorsqu'il ne circule aucun courant est appelée tension en circuit ouvert ( $V_{co}$ ). À l'opposé, le courant présent lorsqu'il n'y a aucune tension, est appelée courant de court-circuit ( $I_{cc}$ ). Dans ces deux situations, aucune puissance n'est extraite du panneau photovoltaïque. La meilleure combinaison s'appelle le point de puissance maximale du panneau solaire photovoltaïque. La tension et le courant correspondants sont appelés tension à puissance maximale ( $V_{pmax}$ ) et courant à puissance maximale ( $I_{pmax}$ ). Le point de puissance maximale sert à déterminer le rendement nominal du panneau solaire et la puissance en ce point est exprimée en  $W_c$  (watt crête).



**Fig. VI.6 Caractéristique I(V) du panneau solaire photovoltaïque.**

Les valeurs suivantes caractérisent le fonctionnement d'une cellule solaire.

Le facteur de forme

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{co}}$$

Le rendement

$$\eta = \frac{IV}{G SP}$$

Le rendement maximal

$$\eta_m = FF \frac{I_{cc} V_{co}}{G SP}$$

**G** : densités du flux solaire  $W/m^2$ , **SP** : Surface des panneaux solaires  $m^2$ ,  **$I_m V_m$**  : courant et tension de puissance maximale,  **$IV$**  : courant et tension de fonctionnement,  **$I_{cc}$**  : courant de court circuit,  **$V_{co}$**  : tension de circuit ouvert.

### VI.2.3.b Association de cellules photovoltaïques en parallèle et en séries

Dans un groupement en série, les cellules sont traversées par le même courant et la caractéristique résultante du groupement en série est obtenue par addition des tensions à courant donné. Les propriétés du groupement en parallèle des cellules sont duales de celles du groupement en série. Ainsi, dans un groupement de cellules connectées en parallèle, les cellules sont soumises à la même tension et la caractéristique résultante du groupement est obtenue par addition des courants à tension donnée.

### VI.2.3.c Circuit électrique équivalent

En reliant une charge électrique variable on peut déterminer la caractéristique I-V de la cellule et sa variation en fonction de l'irradiation solaire et la température. Les photopiles n'imposent pas un courant ou une tension fixe mais c'est la charge qui va le déterminer dans une courbe I(V) qui dépend de la température et du flux le point de fonctionnement. C'est cette courbe qui peut être modélisée selon l'équation.

$$I = I_{ph} - I_0 \left( e^{\frac{V + R_s I}{nkT/q}} - 1 \right) - \frac{(V + R_s I)}{R_{sh}}$$

**$I_0$**  courant de la saturation de la diode.  **$I_{ph}$**  courant photo générée. **k** constante Boltzmann  $1.381 \cdot 10^{-23}$  J/K. **n** exposant d'avalanche. **q** charge élémentaire  $1.602 \cdot 10^{-19}$  C.  **$R_{sh}$**  résistance parallèle (ou shunt).  **$R_s$**  résistance série. **T** température absolue dans °K.

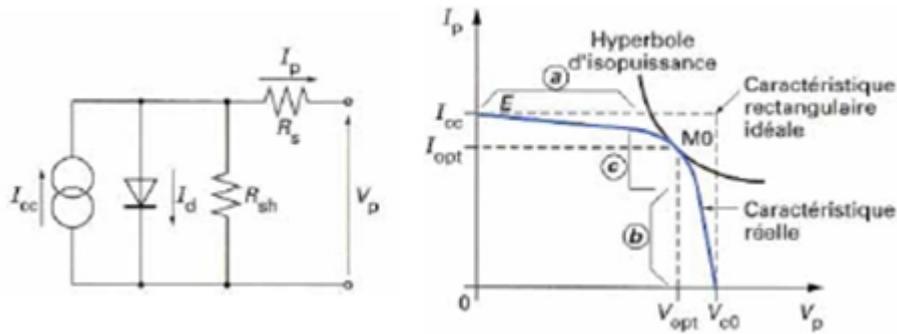


Fig. VI.7 Circuit du réseau électrique équivalent et la caractéristique I-V.

### VI.2.3.d Influences de la température

Une élévation de la température (de jonction) des cellules solaires fait diminuer la largeur des bandes interdites, provoque un important accroissement de leur courant à l'obscurité et facilite une légère augmentation de la création de paires électron-trou. Le courant du panneau solaire étant égal à la soustraction du photocourant et du courant de diode à l'obscurité, il y'a une légère augmentation du courant  $I_{cc}$  accompagnée d'une forte diminution de la tension  $V_{co}$  et donc un décalage du point Pmax vers les puissances inférieures. La température est un facteur important dans le comportement des cellules solaire car par ce que une si elle exposer a une radiation de  $1 \text{ kW/m}^2$  elle transforme 12 % en électricité, 6 a 8% réfléchi et 80 % dissipé en chaleur qui va augmenter sa température.

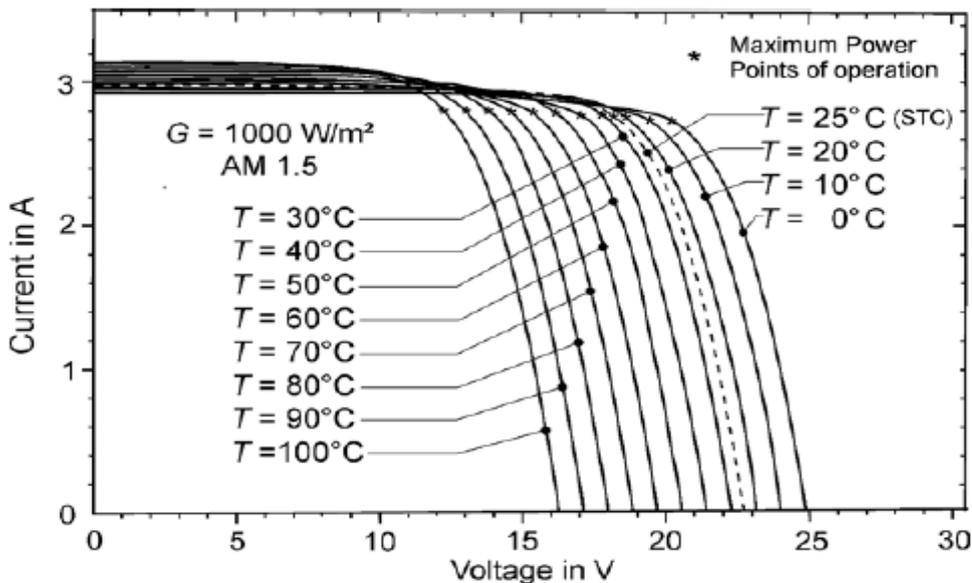


Fig. VI.8 Caractéristiques I-V d'un silicium multi-cristallin avec variation de température.

### VI.2.3.e Influences du flux

Une baisse de l'ensoleillement provoque une diminution de la création de paires électron-trou avec un courant à l'obscurité inchangé. Le courant du panneau solaire étant égal à la soustraction du photocourant et du courant de diode à l'obscurité, il y'a une baisse du courant solaire  $I_{cc}$  proportionnelle à la variation de l'ensoleillement accompagnée d'une très légère diminution de la tension  $V_{co}$  et donc un décalage du point Pmax du panneau solaire vers les puissances inférieures.

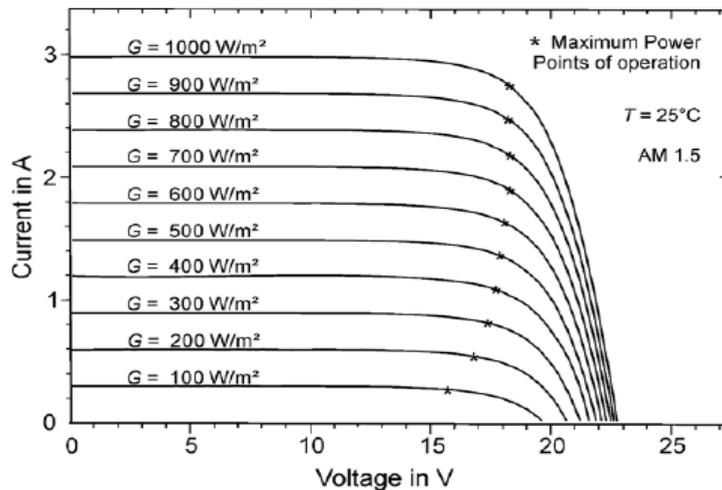


Fig. VI.9 Caractéristiques I-V d'un silicium multi-cristallin avec variation de l'irradiation.

## VI.2.4 Le générateur photovoltaïque et son Dimensionnement

### VI.2.4 .a Le générateur photovoltaïque

Un panneau solaire photovoltaïque produisant du courant continu (DC) que les batteries peuvent stocker et restituer sous cette forme, pour utiliser des appareils électriques destinataires fonctionnant avec du courant alternatif (AC) au sein d'un générateur photovoltaïque, il faut employer un convertisseur DC / AC (onduleur). Les équipements destinataires sont eux les appareils électriques que l'on souhaite alimenter à toute heure du jour ou de la nuit avec le générateur photovoltaïque et qui, sauf impératif sérieux, doivent être très économes énergétiquement. Le système photovoltaïque est lui l'ensemble du générateur photovoltaïque (panneau solaire, batterie, régulateur de charge décharge, câblage) et des équipements destinataires. L'installation d'un générateur solaire photovoltaïque élémentaire est très simple à réaliser. Il suffit de fixer les panneaux solaires préalablement occultés sur leur châssis orienté au sud (si hémisphère nord), de relier le régulateur de charge et les équipements destinataires (éteints) à la batterie, de coupler les modules au régulateur et de les découvrir.

### VI.2.4 .b Les pertes

Les pertes sont inhérentes à tout processus de conversion d'énergie. Les systèmes photovoltaïques doivent fournir toute l'énergie y compris celle qui est perdue. Ces pertes ont plusieurs origines,

- pertes par accumulation de poussière sur le panneau...
- pertes (chutes de tension) dans le câblage et les équipements de conditionnement de l'énergie.
- pertes dues aux batteries.

Une bonne estimation des pertes est de l'ordre de 20%.

Section du câble	mm <sup>2</sup>	1.5	2.5	4	6	10	15	25
résistances	m /m	13.3	8	5	3.3	2	1.3	0.8

Tableau VI.3 Perte ohmique des câbles.

### VI.2.4.c Orientation

Mis à part le taux d'utilisation du capteur, l'ensoleillement et la température extérieure, la productivité d'un capteur solaire dépend de deux paramètres: son orientation et son

inclinaison. En effet, un capteur produit un maximum d'énergie lorsqu'il est perpendiculaire aux rayons du soleil. L'objectif est donc d'installer les capteurs pour qu'ils soient le plus longtemps possible dans cette configuration. La meilleure orientation est plein sud, pour produire le plus d'énergie possible, quelque soit le système. A une latitude  $lat^\circ$  si on veut favoriser le captage d'énergie en hiver, le panneau doit être orienté de manière à saisir les rayons du soleil rasants de cette saison, l'orientation la plus favorable est alors de  $(lat+10^\circ)$  sur l'horizontale. A l'inverse si on veut favoriser l'efficacité en été, le capteur doit être davantage couché sur le sol, pour saisir les rayons d'un soleil presque à la verticale. La bonne orientation est alors de  $(lat-10^\circ)$  sur l'horizontale. Il faut donc favoriser le captage de l'énergie en été, quand elle est le plus abondante. On l'absence de donner métrologique l'inclinaison maximale est de  $i = lat + 10^\circ$ .

#### **VI.2.4 .d Le dimensionnement d'un générateur photovoltaïque**

Le dimensionnement d'un générateur photovoltaïque est la recherche de l'équilibre entre la demande énergétique et la puissance à installer tant du point de vue des modules que des batteries. La bonne optimisation de cette combinaison vise à définir le générateur le plus économique à l'acquisition et à l'entretien. Le générateur solaire ainsi préconisé est donc étroitement lié aux valeurs d'entrée (données d'ensoleillement, demande énergétique) et l'autonomie du générateur peut être affectée, par exemple par une augmentation de la consommation lors des périodes critiques. Le pré dimensionnement statique aboutit à choisir le plus souvent un générateur photovoltaïque sur dimensionné, et ceci d'autant plus que les puissances sont importantes. Bien sûr, il y'aura toujours un excédant de production et les batteries ne seront pas sollicitées, ce qui diminue l'intérêt de batteries résistantes aux cyclages et aux décharges profondes.

#### **VI.2.5 Les centrales solaires photovoltaïques**

Une centrale solaire photovoltaïque est constituée d'un ensemble de modules solaires photovoltaïques.

##### **VI.2.5.a Principe de fonctionnement**

La puissance d'une centrale solaire photovoltaïque est proportionnelle à la surface de modules installée. Les avantages et inconvénients d'une centrale solaire photovoltaïque sont les même à grande échelle que pour un panneau ou une cellule photovoltaïque.

*Avantages* : Haute fiabilité, pas de pièce mobile (sauf sur des système de suiveurs solaire, le mouvement est cependant très lent), Système silencieux, Entretien réduit, peu de coût de fonctionnement

*Inconvénients* : Production d'électricité uniquement le jour, Coût de fabrication élevé, Rendement faible

##### **VI.2.5.b Réalisations industrielles, projets et prototypes**

Le 22 septembre 2008 à Martillac, près de bordeaux, la première centrale solaire photovoltaïque française dotée de "suiveurs" permettant aux panneaux photovoltaïques d'accompagner la course du soleil a été inaugurée. Conçue, développée et installée par Exosun, cette centrale solaire est équipée de 126 suiveurs solaires soit une puissance installée de 100 kilowatt crête (kWc) sur un terrain de 3500 m<sup>2</sup>. Grâce aux "suiveurs solaires", ou "trackers", qui portent chacun 6 m<sup>2</sup> de modules photovoltaïques à technologie poly cristalline, la production de cette centrale est augmentée de 30% en moyenne par rapport à des systèmes

fixes inclinés, équipés des mêmes modules. Puissance de 100 kWc installée Production des besoins électriques d'une trentaine d'habitations Coût global de 800 000 € financé par EDF EN, le Conseil Régional d'Aquitaine, et l'ADEME. En tant que site pilote, les coûts du projet ne reflètent pas la réalité commerciale.



**Fig. VI.10 La centrale solaire photovoltaïque à "suiveurs solaires" de Martillac (France, Gironde).**

#### **Centrale solaire photovoltaïque de Pocking (Allemagne)**

La ville de Pocking, en Basse-Bavière, a assisté fin avril 2006 au branchement de la plus grande centrale solaire d'un seul tenant. Cette installation qui compte 62 500 modules solaires produit plus de 10 mégawatts, de quoi alimenter 3300 foyers en électricité. Coût total de 40 Millions d'euros. D'après la Fédération nationale de l'industrie solaire allemande (BSW) des installations d'énergie solaire d'une puissance totale dépassant les 600 Mégawatts ont été branchées sur le réseau allemand en 2005.

### **VI.3 Centrale solaire thermique**

Une **centrale solaire thermique** (ou centrale solaire thermodynamique ou encore héliothermodynamique) est une centrale qui concentre les rayons du soleil à l'aide de miroirs afin de chauffer un fluide caloporteur qui permet en général de produire de l'électricité. La concentration du rayonnement solaire sur un seul foyer permet d'atteindre des températures élevées. Ce principe met en œuvre soit des capteurs de forme parabolique ou cylindro-parabolique, soit des centrales dite « à tour », pour lesquelles une multitude de miroirs orientables, appelés héliostats, concentrent l'énergie solaire sur une chaudière unique située sur une tour. Cela rend possible le réchauffement de fluides caloporteurs, en général de l'huile ou des sels fondus, dans une gamme de température allant de 250 à 2000 °C, avec un rendement supérieur à 70% (rapport chaleur utile/énergie incidente). Cette chaleur primaire peut ensuite être convertie en vecteurs énergétiques comme l'électricité ou l'hydrogène, ou être utilisée directement dans des procédés industriels. La seule contrainte de cette technologie est qu'elle ne peut valoriser que le rayonnement direct du soleil. Un ensoleillement de 1800 (Odeillo) à 2000 kWh/m<sup>2</sup>/an est le seuil minimum estimé nécessaire pour obtenir un rendement suffisant (Almería en Espagne est à 2014 kWh/m<sup>2</sup>/an). De plus il faut une atmosphère « transparente » non chargée de particules qui dévient ou absorbent les rayons solaires.

	Centrales solaires cylindro-parabolique	Centrales solaires à tour	Paraboles solaires Dish-Stirling
Description	Auges paraboliques d'un rayon de courbure de 2 à 2,5 m et d'une longueur de 20 m Concentration sur un tube à fluide caloporteur. Turbine à vapeur Amélioration : réflecteurs linéaires de Fresnel	Concentrateur à tour avec héliostats renvoyant le rayonnement sur le concentrateur Fluide : sel fondu, air ou sodium Turbine à vapeur ou cycle combiné Amélioration : système multi-tours	Miroir parabolique de diamètre 10 m Concentration sur un moteur Stirling à combustion externe dont la source chaude est du sodium, le gaz moteur de l'hélium ou de l'hydrogène.
Concentration	60 à 400	700 à 1 200	6 000 à 10 000
Température de travail	270 à 450 °C	400 à 1 000 °C	600 à 1 200 °C
Rendement annuel net	10 – 14 %	12 – 15 %	18 – 21 %
Coût d'investissement	2,8 à 3,5 €/We	3 à 4 €/We	10 à 14 €/We
Unité de capacité maximum installée	80 MWe (SEGS IX)	10 MWe (Solar Two)	25 kWe (SES Boeing)
Commercialisation	Commercialisé	Prototype	En cours
Application	Production centralisée d'électricité, chaleur industrielle	Production centralisée d'électricité, chaleur industrielle HT	Petites unités décentralisées

**Tableau VI.4 Caractéristique Technologies solaires à concentration.**

## **VI.4 Produire de l'hydrogène à partir de l'énergie solaire [L3] [L8] [L12]**

Plusieurs mode de production de l'hydrogène a l'aide de l'énergie solaire sont disponible certaine simple et d'autre compliquer faisant appelé a des technologies avancer, dans ce paragraphe on va expliquer quelque une de ces méthodes

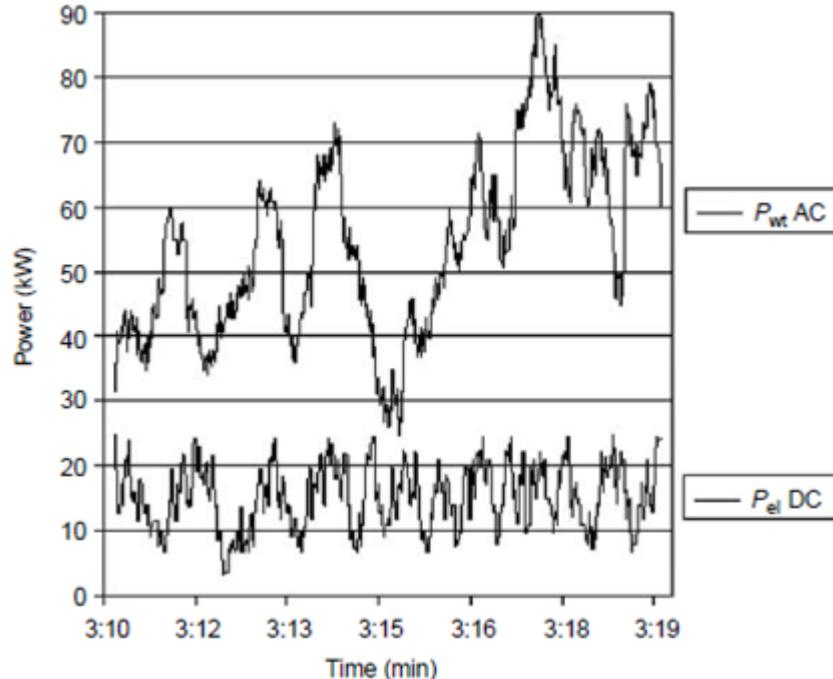
### **VI.4.1 Produire de l'hydrogène à partir de l'énergie solaire**

C'est une méthode simple à partir de l'électricité produit par les panneaux photovoltaïques on pratique l'électrolyse de l'eau, les technologies de l'électrolyse sont expliquer dans un chapitre spéciale (Chapitre III), pour le panneau photovoltaïque une installation simple on respectant seulement que la tension soit supérieure a 2.2 Volt pour permettre la décomposition de l'eau, inferieur elle ne peut que détérioré les équipements par corrosion.

### **VI.4.2 Produire de l'hydrogène à partir de l'énergie éolienne**

A l'inverse de l'énergie solaire qui varie périodiquement le jour et la nuit, l'énergie éolienne est une énergie intermittente et incontrôlable qui à besoin de une grande capacité de stockage pour réguler cette variation d'où l'intérêt de l'hydrogène, un seconde problème rencontre dans la connexion au réseau ou on doit faire correspondre les fréquences bien sur ces problème sont résolut a l'aide de circuit électronique mais aussi un système d'électrolyseur, stockage d'hydrogène et pile a combustible peut faire l'affaire. L'électrolyse de l'eau a l'aide de l'énergie éolienne na rien de particulier sauf la nécessité d'un convertisseur AC/DC qui peut consommer une part de l'énergie et diminuer le rendement du système Fig. VI.42, Fig. VI.41. Un autre constat est l'importance des pertes électriques générées par un tel système. En moyenne, on observe un excédent électrique (part d'électricité éolienne non utilisable par le système électrolytique) de l'ordre de 25%. Bien que non

forcément pénalisant, ce résultat démontre qu'il serait pertinent lors de la mise en œuvre de tels systèmes de trouver une solution secondaire d'utilisation de cette électricité (pompage/turbinage, charge de batteries...).



**Fig. VI.11** Différence entre la puissance produit par l'éolienne  $P_{wt}$  et celle consommer par l'électrolyseur  $P_{el}$ .

#### VI.4.3 Le projet de gaz Natural

La multinationale espagnole "Gaz Natural" a signé un contrat pour installer une unité de production d'hydrogène à Sotavento, un parc éolien galicien expérimental. Ce nouveau projet répond aux besoins d'intégrer chaque fois de plus grandes quantités d'énergie dans le réseau électrique, et en particulier, de résoudre la fluctuation de la production éolienne.

Le projet pilote de Gas Natural consiste à connecter un électrolyseur à une éolienne du parc. L'énergie électrique produite par l'éolienne sera transmise à l'électrolyseur quand le réseau n'aura pas besoin de cette énergie Fig. VI.40. La capacité de production de l'hydrogène pourra atteindre l'équivalent de  $60\text{ m}^3$  de pression atmosphérique par heure. Le gaz sera stocké dans des citernes de  $20\text{ m}^3$  et constituera le combustible d'un groupe électrogène de 55 kW. Cette puissance ne remplacera pas la production d'une éolienne, cependant le système permet de tester en conditions réelles une nouvelle technique hybride éolico-hydrogène.

Antoni Juliá, responsable du projet, explique que l'éolienne choisie transmettra l'électricité vers l'électrolyseur dans deux conditions. Dans le cas où il y aura surproduction, pour éviter de dévier l'énergie dans la programmation des parcs, et dans le cas où la production locale sera trop importante pour qu'elle soit entièrement absorbée par le réseau. Le contrat étant signé avec la compagnie canadienne Hydrogenics Corporation, le projet est en cours de réalisation. L'investissement global atteint 900.000 euros, dont 258.000 euros de subventions de la région galicienne.

Eolienne

Compresseur

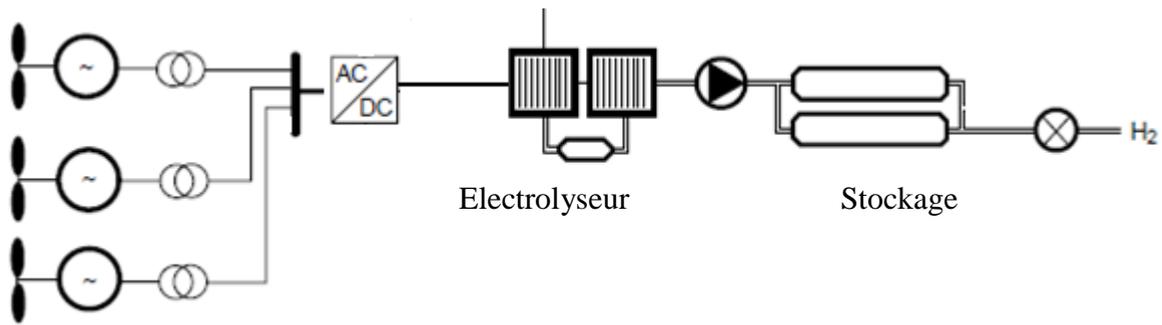


Fig. IVI.12 Schémas du raccordement de l'éolienne avec le réseau et l'électrolyseur.

#### VI.4 .4 Production par photo électrolyse [L3]

Dans le cadre du développement de nouveaux procédés de production d'hydrogène à partir de ressources renouvelables, la photo-électrolyse de l'eau est une solution d'avenir. Le principe réside dans l'utilisation du rayonnement solaire comme source d'énergie et de l'eau comme source de protons et d'électrons pour produire de l'hydrogène et de l'oxygène.

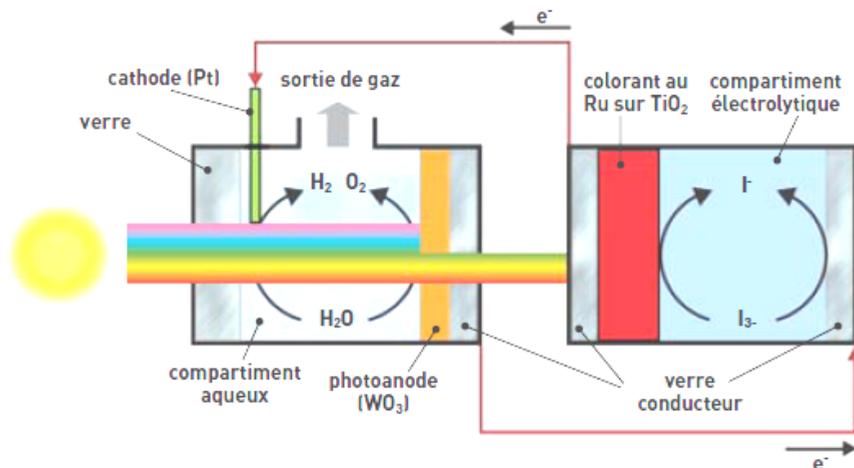


Fig. VI.13 Schémas d'une cellule photo électrochimique à deux étapes avec un rendement de 4.5 %.

En 1967, Kenichi Honda professeur à Tokyo University et Akira Fujishima un étudiant en poste graduation on découvre la réaction photo catalytique, elle résulte de l'exposition au UV du dioxyde de titane en décomposant l'eau en oxygène et hydrogène.

#### VI.4 .3.a Principe

Le système composé de deux cellules photo catalytiques en série. La première contient un film nanocristallin semi-conducteur (oxyde métallique) qui va absorber la partie hautement énergétique du spectre solaire : UV et lumière bleue visible. Cette absorption va créer une paire électrons-trous qui va générer un potentiel électrique dans cette cellule. L'autre partie du spectre solaire, les lumières verte à rouge, traverse la première cellule sans encombre mais est absorbée à son tour par la suivante, appelée cellule de Graetzel. Celle-ci génère un potentiel électrique, pratiquement quelle que soit la lumière incidente. Ces deux cellules, sont reliées électriquement et la différence de potentiel obtenue fournit une énergie suffisante pour permettre l'électrolyse de l'eau (séparation des atomes d'hydrogène et d'oxygène). Le principe de fonctionnement du système est présenté sur la Fig. VI.15. Le point le plus important de ce système est la capacité des oxydes métalliques à réagir avec la lumière

incidente. Des films de haute technologie sont actuellement développés et d'autres recherches sont en cours sur l'ensemble du système.

### VI.4 .3.b Les matériaux

A l'heure actuelle, les technologies utilisant des matériaux à base d'oxydes métalliques nano-structurés ont des performances limitées en terme de conversion énergétique et de production d'hydrogène. Dans ce contexte, l'élaboration de catalyseurs et de photo-sensibilisateurs performants devient indispensable pour la conception de systèmes de production de masse rentables et par conséquent industrialisables. Ces systèmes seront constitués d'un catalyseur chimique permettant la réduction des protons, d'un photo-sensibilisateur pour la séparation de charge induite par le rayonnement solaire et un catalyseur d'oxydation de l'eau. L'oxydation de l'eau en oxygène est une réaction lente qui nécessite l'application d'un important sur-potentiel pour atteindre des densités de courants acceptables. Ce problème est crucial pour la photo électrolyse de l'eau: en effet un grand sur-potentiel signifie plus de cellules solaires en série pour obtenir une efficacité de conversion d'énergie solaire en énergie chimique suffisamment élevée. L'utilisation d'une photo anode permet de résoudre ce problème. Un bon candidat potentiel pour construire une photo anode est l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): ce matériau est bon marché, stable et il a une largeur de bande interdite suffisamment faible pour absorber une partie de la lumière visible.

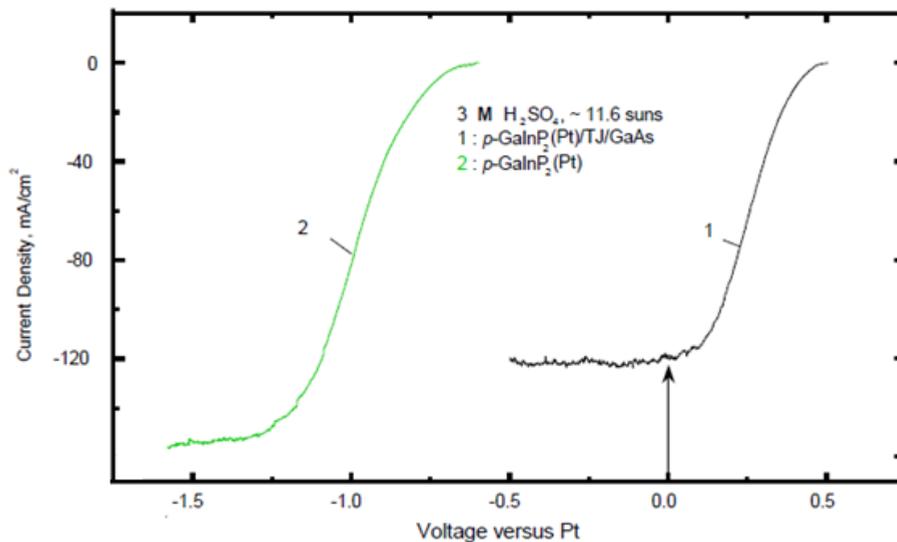


Fig. VI.14 La caractéristique I-V d'une cellule de photo électrolyse pour deux types de matériaux.

### VI.4 .5 Le projet hydrosol II

Un réacteur expérimental exploitant l'énergie solaire pour produire de l'hydrogène par l'hydrolyse de l'eau a été mis en service le 31 mars 2008 sur la plate-forme de recherche solaire d'Almeria en Espagne. Cette inauguration marque le lancement de la deuxième phase du projet "Hydrosol" mené depuis 2004 par le Centre de recherche aérospatiale allemand (DLR) en coopération avec l'organisme de recherche énergétique espagnol CIEMAT. Baptisé "Hydrosol II", le nouveau réacteur optimisé et automatisé est dix fois plus puissant que son prédécesseur "Hydrosol I" ( $100\text{kW}_{\text{th}}$  contre  $10\text{kW}_{\text{th}}$ ). La réalisation de ce prototype constitue une étape importante vers la conception d'une future installation industrielle. Le projet pilote, qui se caractérise par un cycle thermochimique particulièrement efficace (jusqu'à 50% de rendement), poserait ainsi les fondements d'une future et durable économie de l'hydrogène.

Un cycle thermochimique permet de produire de l'hydrogène à des températures basses (< 1400°).



**Fig. VI.15** Vue aérienne de la plateforme solaire d'Almeria (Espagne).

Le composant clef des réacteurs d'hydrolyse "Hydrosol" est une structure alvéolaire en céramique, proche de celle des pots catalytiques qui équipent les véhicules. Cette structure a été conçue pour capter de manière optimale le rayonnement solaire et a été recouverte d'un matériau capable de se lier facilement aux atomes d'oxygènes. Le DLR a déjà pu tester les réacteurs dans son four solaire expérimental (sur le site de Cologne-Porz) : les experts y ont démontré la faisabilité d'une production continue d'hydrogène en réalisant avec succès 50 cycles de production à des températures relativement basses (de 800 à 1200 °C) qui rendent la technique maîtrisable du point de vue des matériaux. En effet, contrairement à l'hydrolyse thermique directe qui nécessite des températures de plusieurs milliers de degrés, le procédé innovant du projet Hydrosol repose sur une combinaison de différentes réactions chimiques qui ont lieu à des températures inférieures à 1400 °C.

## **VI.5 conclusion**

Les énergies renouvelables sont la solution des problèmes énergétiques et environnementaux de l'humanité mais ils ont certaine caractéristique surtout une répartition géographique qui permet d'un cote à la population locale de se fixer et trouver une source d'énergie mais le transport de cette énergie vers des zones de grand besoin énergétiques et aussi l'irrégularité temporelle font qu'on à besoin d'un système de stockage et de transport, l'hydrogène semble être le candidat idéale et un partenaire de choix qui vas permettre aux énergies renouvelables de ce développer même dans des régions isoler (grand Sahara pour le solaire et en mer pour l'éolienne).

## Chapitre VII

### Purification de l'hydrogène

La pureté de l'hydrogène dépend du mode de production et sera améliorée en fonction de l'application souhaitée et aussi du mode de stockage et de transport, il aura autant d'étape de purification qu'il y a de polluant.

#### **VII .1 Refroidissement du gaz [L4] [L3] [L9]**

Le refroidissement du gaz est rendu nécessaire pour les raisons suivantes.

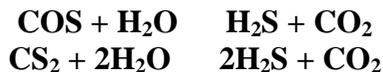
- Le traitement du gaz se fait à des températures modérées,
- Des problèmes de corrosion des équipements en contact avec le gaz. Cette corrosion est d'autant plus forte que la température est élevée, d'où l'intérêt de refroidir le gaz.
- Pour élever le Rendement thermique du procédé, le gaz quitte le procédé à une température élevée (gazéifieur 500 °C (lits fixes) et 1 600 °C (lits entraînés)). Dans ce dernier cas, la chaleur sensible du gaz peut représenter jusqu'à 15 % de l'énergie initialement introduite sous forme de combustible. La récupération de cette énergie a un impact sensible sur le rendement global de l'unité.
- Solidification de certaine impureté qui peut être à l'état liquide ou gaz à des températures élevées tel que l'eau ou des cendres.

#### **VII .2 La Désulfuration et la dénitrification**

##### **VII .2.1 La Désulfuration**

La désulfuration du gaz est nécessaire pour éviter une corrosion accélérée des aubes de la turbine à combustion suite à l'attaque de composés soufrés, la sensibilité des catalyseurs au soufre est composée soufre, l'empoisonnement des électrodes des PAC et leur effet sur l'environnement. Dans le gaz, le soufre est présent sous la forme de sulfure d'hydrogène H<sub>2</sub>S et, sous la forme d'oxysulfure de carbone COS, CS<sub>2</sub>, et des mercaptans légers RSH.

La première étape de désulfuration est la transformation des composés soufrés en H<sub>2</sub>S par l'injection de la vapeur d'eau suivant la réaction.



Le H<sub>2</sub>S peut être éliminé par lavage à l'aide de solution alcaline suivant les réactions



Il permet par ailleurs de piéger les chlorures (HCl) et fluorures d'hydrogène (HF) ainsi que l'acide cyanhydrique (HCN) et l'ammoniac (NH<sub>3</sub>).

##### **VII .2.2 Dénitrification**

Les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) sont considérés comme un polluant majeur par ses effets sur les écosystèmes et la santé humaine. Ils sont produits lors de la combustion dans les équipements (fours, chaudières, etc.) et les machines (turbine à gaz, moteurs...) thermiques. Les oxydes d'azote se forment au cours de la combustion, on remarque que deux procédés de production de l'hydrogène sont susceptibles de produire des NO<sub>x</sub> soit la gazéification de la biomasse ou les procédés aux hydrocarbures. Leur impact important sur l'environnement :

- ils contribuent à la formation des pluies acides préjudiciables aux écosystèmes,
- ils participent à la pollution photochimique et à la formation d'ozone troposphérique,
- ils favorisent les affections pulmonaires.

La réduction à la source de la quantité de  $\text{NO}_x$  formée découle de ce qui a été dit sur les processus de formation. On s'efforcera de diminuer :

- les températures maximales du milieu réactionnel,
- localement, la présence d'oxygène en excès.

## VII .3 Le Dépoussiérage de l'hydrogène [L4] [L3] [L9]

### VII .3.1 Séparateur à effet centrifuge

Dans un séparateur à effet centrifuge, on va imprimer, au gaz chargé en poussières ou en vésicules à éliminer, un mouvement de rotation Fig. VII.1. L'effet de la force centrifuge va alors faire déplacer les particules ou vésicules vers la paroi où elles seront collectées. Les cyclones sont parmi les équipements les moins onéreux et les plus robustes et peuvent opérer dans une gamme d'applications et de conditions de température et de pression variée. Toutefois, il ne faut pas attendre à des performances extraordinaires. Si des particules ou des vésicules de plus 10  $\mu\text{m}$  sont usuellement captées avec des rendements de 99 %, ces appareils sont à performances moyennes. Une autre limitation sérieuse est la non-capacité de ces appareils à opérer sur une large plage de débit.

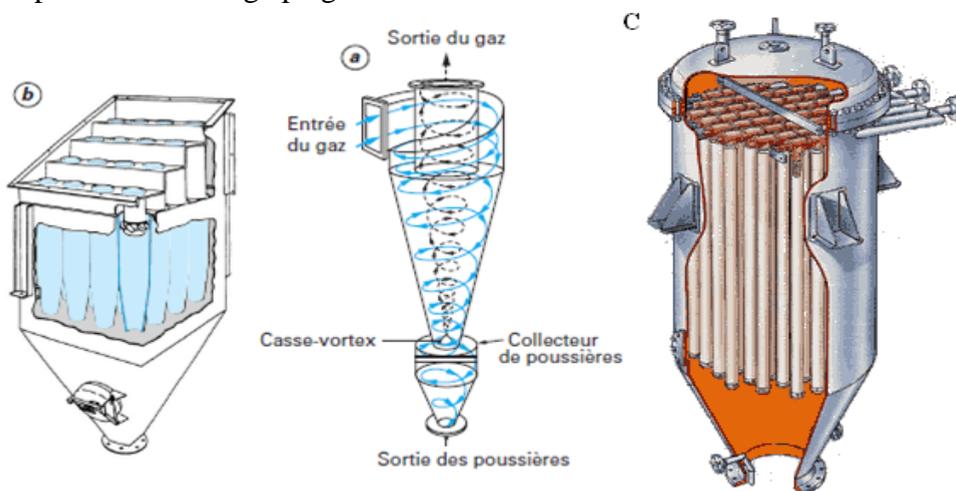


Fig. VII.1 Cyclone dépoussiéreur, a)principe, b) multi cyclone, c) Filtres céramique.

### VII .3.2 Les filtre céramique

Les systèmes classiques de dépoussiérage (cyclone, filtre à manche, etc.) ne permettent généralement pas d'atteindre la qualité de filtration requise par les turbines à combustion. Un lavage humide doit alors obligatoirement compléter le dépoussiérage, entraînant des pertes thermiques importantes et la nécessité de traiter des volumes importants d'effluents souillés. Au contraire, les filtres céramiques (Fig. VII.1) ont aujourd'hui atteint leur maturité industrielle, profitant d'importants programmes de recherche. La filtration est généralement effectuée à température moyenne (environ 250 à 300 °C). La technologie permet aujourd'hui d'atteindre environ 750 °C, et des essais sont en cours à plus haute température (850 à 900 °C environ). Les filtres céramiques existent sous diverses formes. Les plus développés, désignés par filtre bougie ou filtre chandelle (candle filter), sont constitués de cylindres creux et poreux généralement de 1 à 1,5 m de long et d'environ 6 cm de diamètre.

Les matériaux filtrants utilisés sont principalement des oxydes ou des silicates d'aluminium, des carbures et nitrures de silicium, frittés ou associés par un liant. Des matériaux composites font également l'objet d'expérimentations. Dans une enceinte pressurisée, on dispose en parallèle le nombre de filtres élémentaires nécessaires pour avoir la surface filtrante adéquate. Le gaz poussiéreux traverse les filtres de l'extérieur vers l'intérieur. Un décolmatage doit être réalisé périodiquement en soufflant une brève décharge de gaz à contre-courant. Les particules décollées tombent dans une trémie située dans le bas de l'enceinte pressurisée.

## VII .4 La purification de l'hydrogène [L4] [L3] [L9]

Il s'agit de l'élimination des gaz issus de la production de l'hydrogène.

### VII .4.1 Cryogénique

L'hydrogène à une température d'ébullition de 20,4 °K sous 1 atm, seul l'hélium a une température d'ébullition plus faible. À cette température la plupart des autres gaz sont solides Tableau VII.1. Cette propriété est à l'origine d'une épuration de l'hydrogène, avant sa liquéfaction, elle peut surtout séparer l'hydrogène des hydrocarbures.

Gaz	Masse molaire g/mol	Température °K			Pression critique bar
		fusion	ébullition	critique	
Hélium	4.003		4.2	5.2	2.3
Argon	39.948	83.8	87.3	150.9	49
Hydrogène	2.016	14	20.4	33.2	13
Azote	28.013	63.2	77.3	126.2	34
Oxygène	31.999	54.4	90.2	154.6	50.4
CO	28.010	68.1	81.6	132.9	35
Méthane	16.043	90.7	111.6	190.5	46

**Tableau VII.1 Propriété de quelque gaz.**

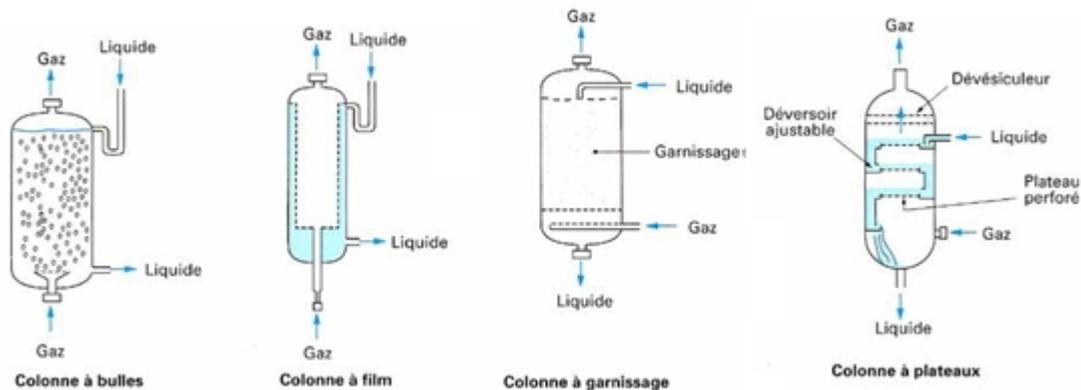
Dans certains cas, qui concernent souvent des mélanges constitués d'hydrogène, gaz léger, et d'un ensemble de constituants plus lourds, le traitement commence par des étapes de refroidissement au cours desquelles on soutire les fractions condensées. Cette condensation peut être à contact ou à reflux. Les liquides recueillis à un ou plusieurs niveaux de températures sont détendus dans une vanne et vaporisés en retour pour apporter le froid nécessaire à leur condensation. La fraction gazeuse restante est détendue partiellement dans une turbine avant d'être, elle aussi, réchauffée en retour. Cette détente avec production d'énergie (on dit «avec travail extérieur») constitue un appoint frigorifique qui vient en complément de l'effet Joule-Thomson. Cette fraction gazeuse contient l'essentiel de l'hydrogène de départ. Il arrive cependant que l'on soit amené à consentir une petite perte complémentaire d'hydrogène que l'on injecte dans les condensats, favorisant ainsi leur vaporisation par abaissement de leur pression partielle dans le mélange. L'hydrogène obtenu contient encore quelques pour-cent d'impuretés, si celles-ci ne sont pas acceptables dans le produit final, on prolonge le traitement soit par distillation, soit par adsorption.

### VII .4.2 Séparation par distillation

Le principe est bien connu : il s'agit de mettre en contact dans une colonne à distiller, à contre-courant, une phase liquide descendante et une phase vapeur montante. Le contact est réalisé Fig. VII.2 :

- par barbotage (bulles à travers un liquide sur des plateaux),
- par chute de gouttelettes (écoulement du liquide en pluie),

— par léchage, par le gaz, de parois mouillées par le liquide qui ruisselle (colonne à garnissage en vrac ou structuré).



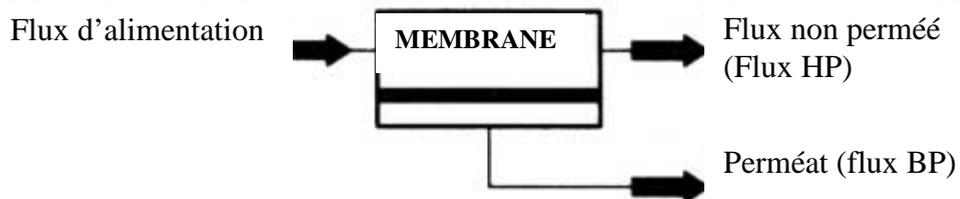
**Fig. VII.2 Les technique de mise en contact des deux phases liquide et gaz.**

### VII .4.3 Techniques de séparation des gaz par membranes

Il est possible de fractionner un mélange gazeux en mettant à profit l'inégale diffusivité de ses constituants à travers une membrane convenablement choisie. Selon la nature et la structure de la membrane, plusieurs procédés de séparation peuvent être envisagés dont les principaux sont la diffusion gazeuse et la perméation gazeuse.

Chacune de ces techniques utilise comme force motrice un gradient de pression à travers une membrane. L'écoulement est continu et tangentiel : comme cela est explicité sur la Fig. VII.3, le mélange de gaz à traiter, flux entrant ou flux HP (haute pression), se divise au niveau de la membrane en deux flux de compositions différentes :

- le flux perméé (qui passe à travers la membrane) ou flux BP (basse pression) ;
- le flux non perméé (qui est retenu par la membrane) ou flux MP (moyenne pression).



**Fig. VII.3 Principe de la séparation par membrane.**

Les qualités requises pour les membranes concernent principalement :

- leur sélectivité, qui traduit le passage préférentiel d'une espèce par rapport à l'autre, donc qui doit être la plus élevée possible pour minimiser le nombre d'étages,
- leur perméabilité, qui caractérise le flux de gaz traversant la membrane,
- leurs propriétés chimiques et mécaniques, qui doivent être compatibles avec les fluides et les conditions opératoires du procédé.

### VII .4.4 Adsorption PSA (Pressure Swing Adsorption)

Dans l'application à la séparation des gaz, l'utilisation industrielle des procédés mettant en œuvre l'adsorption (**PSA** pour *Pressure Swing Adsorption* remonte au début des années 80. Ces procédés sont souvent concurrents de la condensation fractionnée et de la distillation à basse température, mais sont aussi utilisés en combinaison avec celles-ci. Aujourd'hui, ils sont parfois concurrencés par la perméation. La capacité d'un adsorbant augmente généralement avec la pression partielle du composant et avec l'abaissement de la température. On peut classer les gaz comme dans Tableau VII.2, le gaz est purifié dans une unité d'adsorption sous pression de 20 atm.



**Fig. VII.4 Schémas et la figure d'une unité de PSA.**

L'élément de base du PSA est une colonne remplie d'un adsorbant (charbon actif, zéolithe, gel de silice) qui piège les constituants les plus lourds en fonction de leur capacité d'adsorption, du moins adsorbé au plus adsorbé :

facile	Moyenne	Difficile	Non distinct
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	He
C <sub>5</sub> +	CO <sub>2</sub>	Ar	
H <sub>2</sub> S	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		
NH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		
BTX	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		
H <sub>2</sub> O			

**Tableau VII.2 Classification de la faciliter des séparations de différent molécule.**

*Note:* BTX 5 benzènes, toluène et xylènes.

Cette colonne est régénérée cycliquement par abaissement de pression, en utilisant plusieurs colonnes en parallèle Fig. VII.7, il est possible de produire l'hydrogène à débit constant. À la sortie du PSA, l'hydrogène contient moins de 10 ppm d'impuretés. Le gaz résiduaire du PSA est brûlé dans la chaudière du reformeur.

#### VII .4.5 Séparation par perméation

Cette technique, de mise en œuvre récente, utilise des membranes dites semi-perméables, qui ont la propriété d'être traversées plus facilement par certaines molécules que par d'autres (perméation sélective). La sélectivité n'est pas uniquement fonction de la taille des molécules, qui joue cependant un rôle majeur quand les tailles sont très différentes : cas de l'obtention d'hydrogène pur à partir de mélanges contenant N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, Ar, etc. L'hydrogène qui a traversé la membrane constitue le perméat sa pureté peut atteindre 99,9 %. La fig. VII.8 montre des éléments constitutifs du cœur de l'équipement pour la réalisation d'un procédé mis en œuvre par L'Air Liquide. Ces éléments sont constitués de millions de fibres creuses en polyaramide, fines comme des cheveux. Les gaz « rapides » diffusent de façon préférentielle à travers la membrane, s'écoulent à l'intérieur de la fibre creuse et sont collectés pour constituer le perméat. Les gaz « lents » s'écoulent autour des parois des fibres et constituent le résidu. Les fibres en grandes longueurs sont tressées et enroulées sur un noyau ; leurs extrémités sont enrobées dans un manchon en résine époxyde qui est ensuite tronçonné, réalisant ainsi la plaque tubulaire qui permet de collecter le perméat. Le gaz à traiter s'écoule à l'extérieur des fibres comme le ferait le fluide, côté virole, d'un échangeur tubulaire : le gaz brut entre à une

extrémité de la virole, le résidu sort à l'autre extrémité. Le classement des gaz (pour ce type de membrane), du plus « rapide » au plus « lent », est le suivant :

$\text{He} > \text{H}_2 > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 > \text{CO}_2 > \text{H}_2\text{S} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CO} > \text{Ar} > \text{N}_2 > \text{CH}_4 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{C}_3\text{H}_8$

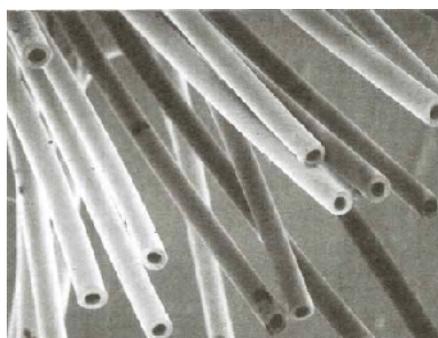


Fig. VII.5 Fibre creuse en polyamide.

#### VII .4.6 Séparation par Membrane

C'est une fine membrane métal-alliages par exemple Pd-Ag actuellement utilisés épais de 25 microns et doivent être exploités à des températures élevées, ce qui les rend trop coûteux en matériel et les coûts d'exploitation. Les travaux antérieurs ont montré que l'alliage Pd-terre Rare est 3 fois plus perméable à l'hydrogène et à des propriétés mécaniques supérieures. Les recherches se tournent vers les nouvelles alliages à base de Pd ou Céramiques, Céramique /métal, Zéolithe avec des propriétés supérieures de purification, de la tolérance raisonnable aux impuretés comme le soufre, et un objectif de température de fonctionnement d'environ 250 °C, qui sont en mesure d'être déposés comme des films minces sur une gamme de substrats poreux.

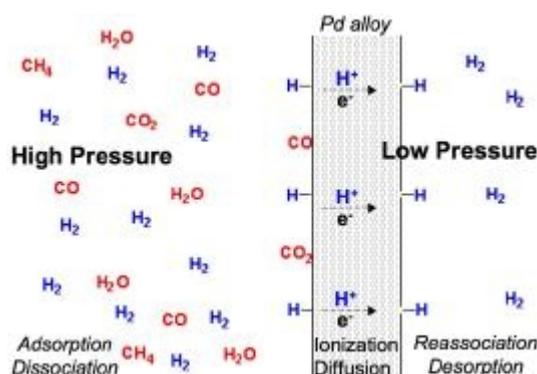


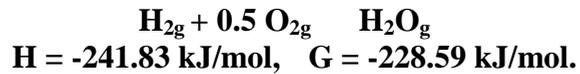
Fig. VII.6 Schémas de la purification à l'aide des membranes.

facteur	PSA	Membrane	Cryogénie
Min H <sub>2</sub> entrant %	50	15	15
Pression psi	150-1000	200-2000	200-1200
Purte H <sub>2</sub>	> 99.9	98 max	97 max
H <sub>2</sub> recupere	> 90	> 97	> 98
Renvoi CO CO <sub>2</sub>	oui	no	no
Pression H <sub>2</sub> produit	= entre	< entre	= entre
Prétraitement des gaz	No	Oui	Oui
flexibilité	Très haut	Haut	Moyenne
La fiabilité	Haut	Haut	Moyenne
Récupération des produits	No	Possible	Oui
Faciliter d'expansion	Moyenne	Haut	Bas

Tableau VII.3 Performance des différents procédés de purifications.

## VII.5 Utilisation par combustion

L'hydrogène est utilisé dans plusieurs domaines mais nous allons nous limiter à l'utilisation énergétique, la combustion de l'hydrogène est une réaction exothermique qui ne gêne que de l'eau suivant la réaction :



### VII.5.1 Production de chaleur dans les chaudières

Les fours ou chaudières représentent la voie de valorisation la plus simple. En effet, l'hydrogène est brûlé tel quel, en général sans traitement préalable. L'énergie de combustion est récupérée sous forme de chaleur. La production minimale permettant la valorisation en chaudière dans des conditions économiques acceptables.

### VII.5.2 Production d'électricité et cogénération

La cogénération est la production simultanée d'électricité et de chaleur. La production d'électricité est réalisable à partir de moteur à combustion interne ou moteur à gaz, de turbine à vapeur, de turbine à combustion et plus récemment à partir de piles à combustible. La production de la chaleur est réalisée par récupération de l'énergie thermique dégagée lors de la réaction de combustion du gaz.

### VII.5.3 Moteur à gaz

Les moteurs à gaz sont très utilisés pour la valorisation de l'hydrogène. Il est nécessaire de pratiquer une désulfuration ainsi qu'une déshydratation afin d'assurer au moteur une longévité suffisante. Le rendement de production de chaleur est de l'ordre de 55 %, les rendements électriques sont de l'ordre de 25 à 36 % selon les constructeurs ce qui porte le rendement global de l'unité de cogénération à des valeurs proches de 90 %. La cogénération en moteur à gaz est productrice de deux sources de chaleur bien distinctes. Une source basse température (BT) issue du refroidissement du circuit d'huile de lubrification du bloc moteur, qui permet d'avoir un courant d'eau chaude de 70 à 90 °C. Une source haute température (HT) de 350 à 500 °C qui est issue de la récupération de chaleur sur les gaz d'échappement.

### VII.5.4 Turbine à vapeur

Dans le cas de turbine à vapeur, l'hydrogène est d'abord brûlé dans une chaudière. Le traitement de l'hydrogène se limite donc à un filtre dévésiculeur en amont du surpresseur afin d'enlever les particules solides ou liquides. Un circuit vapeur sous pression (15 à 19 bar), chauffé par la chaudière, alimente une turbine à vapeur produisant elle-même de l'électricité et de la chaleur.

### VII.5.5 Turbines à combustion (TAC)

Les turbines à combustion sont constituées d'une chambre de combustion de l'hydrogène et d'un étage de décompression des gaz dans la turbine. L'air d'alimentation est comprimé à environ 4 bar par le compresseur associé à la turbine. Le rendement électrique est voisin de 27 % et le rendement thermique est d'environ 47 %, soit au total près de 75 % de récupération d'énergie. Les TAC acceptent jusqu'à 7 % d'H<sub>2</sub>S dans le biogaz et permettent donc une valorisation du biogaz sans traitement de désulfuration. Elles offrent aussi une maintenance réduite par rapport au moteur.

## VII.6 Les piles à combustibles PAC [L36-42]

Une pile à combustible permet de convertir directement de l'énergie chimique en énergie électrique. A la différence des moyens traditionnels de production de l'énergie, son rendement ne dépend pas du cycle de Carnot. Par ailleurs, le combustible est fourni en continu à la différence des piles traditionnelles (pile au Zinc). On peut ainsi obtenir du courant de façon continue. 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  $\text{NO}_x$ . 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, on préfère donc utiliser de l'hydrogène.

### VII.6.1 Principe

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

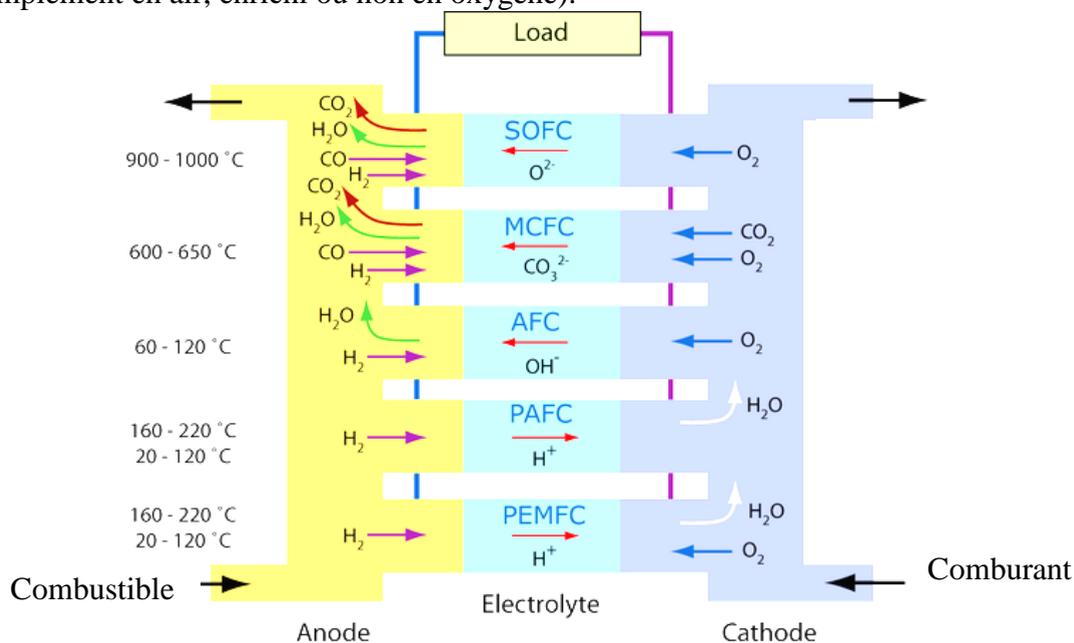


Fig. VII.7 Principe élémentaire des piles.

Le rendement de la pile est égal au rapport entre le travail électrique récupérable et de l'enthalpie de la réaction:

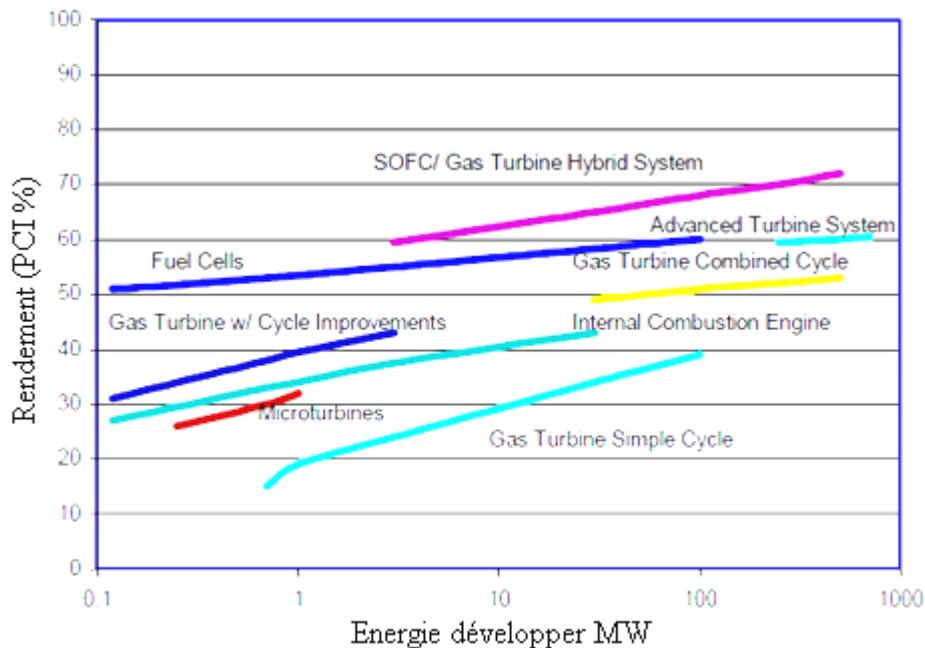
$$\eta = -\frac{W}{\Delta H}$$

Pour une pile  $\text{H}_2/\text{O}_2$  à 25°C, le rendement théorique est de 83% ou 95% selon que l'eau est liquide ou gazeuse. Dans la réalité, il existe toujours des phénomènes d'irréversibilité des réactions donc le rendement réel est inférieur à ce rendement thermodynamique idéal.

### VII.6.2 Les différents types de piles

On compte actuellement 6 types de pile à combustible: **AFC** (Alkaline fuel Cell), **PEMFC** (Polymer Exchange Membran Fuel Cell), **DMFC** (Direct Methanol Fuel Cell), **PAFC**

(Phosphoric Acid Fuel Cell), **MCFC** (Molten carbonate Fuel Cell), **SOFC** (Solid Oxid Fuel Cell).



**Fig. VII.8 Les performances de différents générateurs**

### VII.6.3 AFC (Alkaline fuel cell)

La pile AFC est utilisée depuis les années 50, elle se trouvait à bord des premiers vols spatiaux habités. Depuis, elles ont été utilisées dans les applications spatiales (Apollo), automobiles et militaires (sous-marins et véhicules armés).

La pile AFC a un électrolyte de type alcalin, en général de la potasse (ou hydroxyde de potassium) KOH (30 à 45% en masse, soit 8 à 12 moles/litre). Il s'agit donc d'un électrolyte liquide. Sa température de fonctionnement varie autour de 80-90°C. L'électrolyte peut être soit de la potasse circulante, soit immobile (membrane, imprégnée de potasse). Cependant, les ions hydroxyde de l'électrolyte sont susceptibles de réagir avec le dioxyde de carbone (de l'air ou présent dans l'hydrogène) ce qui réduit la conductivité de l'électrolyte. D'où la nécessité de travailler avec de l'oxygène et de l'hydrogène purs (même problème avec l'électrolyse alcaline).

### VII.6.4 Les PEMFC (Proton Exchange Membrane fuel Cell)

Les PEMFC sont actuellement le type de pile le plus étudié. Leurs applications sont multiples autant dans le domaine automobile que dans le domaine stationnaire et portable. Si elles sont si populaires par rapport aux autres types de piles, c'est qu'elles présentent plusieurs avantages: elles ne sont pas sensibles au CO<sub>2</sub> (comme l'est l'AFC), leur faible température de fonctionnement, permettant un démarrage rapide, moins de chaleur à évacuer et couvrent un large spectre de puissance. Cependant, elles présentent encore des problèmes qui doivent être réglés: elles sont très sensibles au CO, leur faible température de fonctionnement ne permet pas de bien valoriser la chaleur et le catalyseur (Platine) coûte cher, de même que les plaques bipolaires et la membrane (Nafion) qui est utilisée dans l'électrolyse PEM.

### VII.6.5 PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)

Les PAFC sont l'un des types de pile sur lequel on a aujourd'hui le plus d'expérience car de nombreux modules sont ou ont été testés depuis le début des années 90. Elles trouvent une application dans la cogénération de moyenne puissance (200 kWel). L'électrolyte de ces piles

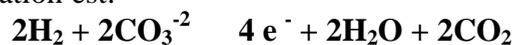
est de l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). A la différence des piles AFC, l'électrolyte n'est pas circulant, mais maintenu grâce à une matrice poreuse. Le  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est intéressant car il ne réagit pas avec le  $\text{CO}_2$ , ce qui permet l'utilisation de gaz issus du reformage.

### VII.6.6 MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)

Les MCFC ou piles à carbonates fondus ( $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  62-38%) font partie avec les SOFC des piles "haute température 600-700°C ". Elles trouvent leur application dans la cogénération de moyenne à forte puissance, voire de production uniquement d'électricité. Leur développement a commencé plus récemment, elles sont donc considérées comme des piles de seconde génération.

#### VII.6.6.a Les réactions aux électrodes

Dans ce type de pile, les ions traversant l'électrolyte sont les ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$ . A l'anode, la réaction d'oxydation est:



Dans le cas où l'hydrogène est produit par reformage à partir d'un autre dérivé hydrocarboné, du monoxyde de carbone est aussi présent dans le reformat, cette réaction prend alors la forme suivante:

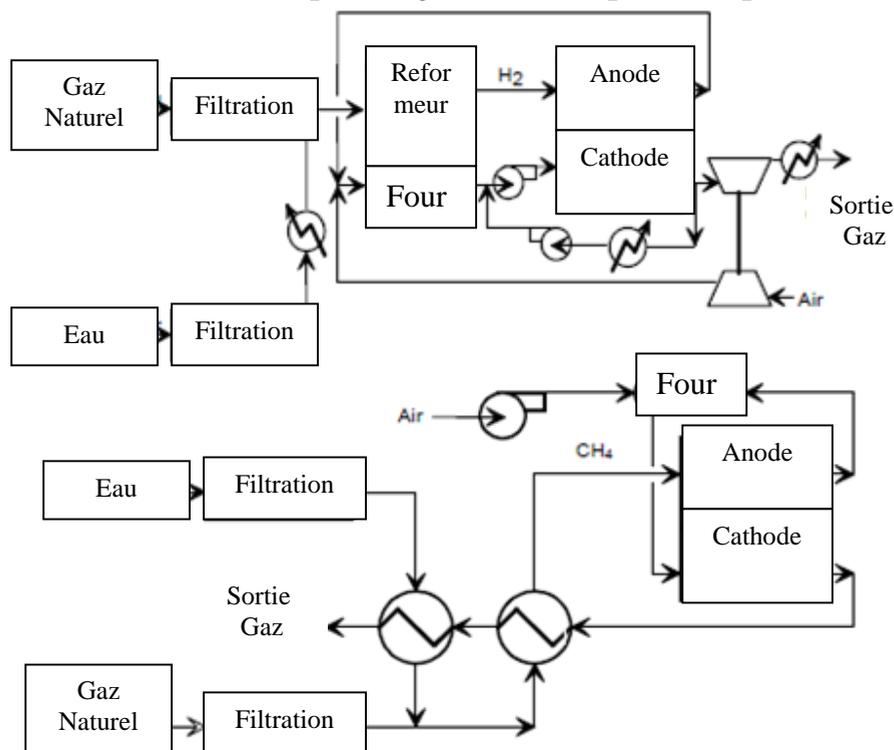
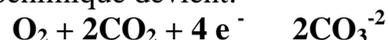
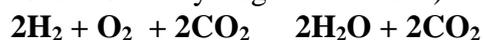


Fig. VII.9 Principe du reformage interne (bas) et externe (haut).

A la cathode, la réaction électrochimique devient:



La réaction bilan devient (dans le cas de l'hydrogène à l'anode):



Les ions carbonate mais aussi le  $\text{CO}_2$  prennent part aux réactions, ce qui explique pourquoi ce type de pile peut être alimenté avec des carburants comme le méthane, mais aussi le méthanol, le biogaz, voire le charbon gazéifié. Par ailleurs, le  $\text{CO}_2$  produit à l'anode doit être recyclé pour être utilisé à la cathode. On a principalement deux méthodes pour amener le  $\text{CO}_2$  à la

cathode. Brûler les gaz de l'anode avec un excès d'air, utiliser un "product exchange device" pour séparer le CO<sub>2</sub> des gaz de l'anode et le transférer à la cathode.

### VII.6.6.b Le reformage

En général, le reformage qui permet d'obtenir le mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone alimentant la pile est externe. Dans le cas de la MCFC, on peut également avoir d'autres configurations: celle du reformage interne qui est particulièrement appropriée pour les piles haute température. Avec la technique du Reformage Interne, on utilise la chaleur directement dans la pile au niveau des réactions électrochimiques. Par rapport aux autres piles, les MCFC ont de nombreux avantages, en particulier: un rendement électrique élevé (60%), l'utilisation de la chaleur produite pour de la cogénération, voire le reformage interne ou un couplage avec une turbine, la possibilité d'utiliser des carburants comme le méthane, le méthanol, l'éthanol ou le charbon gazéifié..., l'utilisation de métaux non précieux pour les électrodes. Les difficultés majeures de ce type de pile sont d'ordre technologique. En effet fonctionnant dans un milieu très corrosif à température assez élevée, on rencontre des problèmes de corrosion de l'oxyde de nickel par l'électrolyte. Des métaux plus résistants sont recherchés pour remplacer l'oxyde de nickel. Il se pose également des problèmes d'étanchéité des cellules sur ce type de pile.

### VII.6.7 SOFC (Solid Oxid Fuel Cell)

Les SOFC sont également des piles "haute température", tout comme les MCFC. Cependant, à la différence de celles ci, elles semblent promises à un plus large spectre d'applications: application stationnaire domestique, cogénération, production centralisée de courant, voire APU dans l'automobile. Elles sont potentiellement plus intéressantes par leur rendement électrique élevé (50 % à 70 %), une moindre sensibilité au type de combustible, le remplacement des métaux précieux aux électrodes par d'autres moins chers, l'utilisation de la chaleur produite. Mais ces hautes températures apportent de nouvelles exigences pour les matériaux tout comme une baisse de la **fem** théorique.

Pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
<b>Electrolyte</b>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>		H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
<b>Température °C</b>	60-80	60-100		180-220	600-660	700-1000
<b>Pression</b>	1-10	1-5	-	1-8	1-3	1
<b>Stack</b>	60-70 %	50-70 %	20-30 %	55 %	55 %	60-65 %
<b>Système</b>	62 %	30-50 %	-	40 %	47 %	55-60 %
<b>Combustible</b>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CO	Méthanol	H <sub>2</sub> CO	H <sub>2</sub> CO	H <sub>2</sub> CO
<b>Oxydants</b>	O <sub>2</sub> (pur)	Air		Air	Air	Air
<b>CO</b>	Poison	Poison 50 ppm		Poison <0.5%	inerte	inerte
<b>CH<sub>4</sub></b>	Poison	Diluent		Diluent	Diluent	inerte
<b>CO<sub>2</sub> &amp; H<sub>2</sub>O</b>	Poison	Diluent		Diluent	Diluent	Diluent
<b>Sulfure</b>	Poison	-		Poison (<50 ppm)	Poison (<0.5 ppm)	Poison (<1.0 ppm)

**Tableau VII.4 Caractéristique des combustibles de différents PAC.**

## VII.7 Conclusion

Le dépoussiérage et la purification de l'hydrogène dépend de plusieurs facteurs, les éléments présents dépendent du procédé de production, mais ce qu'il faut enlever sera en fonction du mode de conditionnement et de son utilisation, pour les  $\text{SO}_x$  et  $\text{NO}_x$  ils sont indésirables pour plusieurs raisons notamment pour leur réaction avec les électrodes des PAC mais ce n'est pas la principale raison car leurs effets sur l'environnement sont catastrophiques, les pluies acides et les composés cancérogènes et toxiques. Le  $\text{CO}_2$  ne doit pas seulement être éliminé mais aussi collecté et traité (séquestration par exemple). Les  $\text{CO}$  et  $\text{CH}_4$  sont plutôt valorisés, si on les garde avec l'hydrogène ce sont des combustibles, ils sont transformés en hydrogène par des réacteurs de conversion ou séparés et utilisés comme combustibles dans les procédés. Le problème majeur dans la purification est le coût des installations pour créer des petites unités de production d'hydrogène il faut soit avoir un procédé propre (électrolyse par exemple) ou une utilisation n'exigeant pas un hydrogène pur (combustion directe).

## Chapitre VIII

### Etude économique

Après avoir donné les méthodes de production et les modes d'utilisation il est important d'avoir une idée sur le coût et le rendement car il peut être un facteur limitant le développement de toute nouvelle technologie [L12] [A18].

#### VIII.1 Les Modes de productions

##### VIII.1.1 Production à partir des énergies fossiles

Une installation de SMR nous fournit l'hydrogène le moins cher du marché mais c'est surtout à cause du prix du gaz naturel car le prix va être trois fois celui du gaz utilisé, normalement il n'y aura pas de difficulté avec une alimentation en biogaz mais il faut avoir une alimentation en continu, des tentatives de diminution du coût ont été entreprises par la POX mais des installations complémentaires telles que le fractionnement d'air car l'oxydation se fait avec de l'oxygène seulement font augmenter le coût à nouveau Tableau VIII.1.

Coût de production par MWh d'hydrogène d'une unité de Capacité 180 MW			
POX		SMR	unité
Charge	Résidu sous vide 160 kg	Gaz naturel désulfuré 1.38 MWh	
<b>Investissement</b>		0.55	0.26
<b>Coût fixe</b>		4.88	1.83
<b>Consommation</b>	Electricité	0.088	0.0066
	Vapeur	138.8	270
	Combustible	0.208	0.17
	Catalyseur	0.36	0.36
<b>Rendement</b>		55	65
<b>Emissions de CO<sub>2</sub></b>		447	328

**Tableau VIII.1 Les charges de la production par POX ou SMR.**

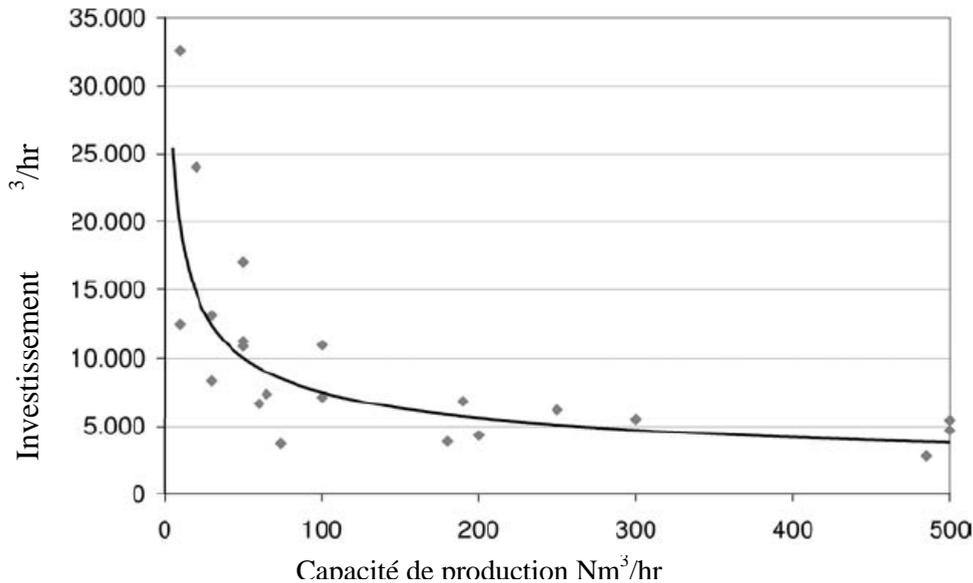
##### VIII.1.2 Electrolyse de l'eau

L'électrolyseur proprement dit coûte entre 300-2000 €/KW (Fig. VIII.1) mais il est plutôt à caractère industriel il peut fournir un hydrogène sous pression, ce prix peut être réduit par l'utilisation des électrolyseurs des piscines moins cher bien sûr ils ne sont pas adaptés mais si un marché important existe je pense que les fabricants vont faire un effort. Le facteur important dans l'électrolyse est l'énergie sous ces deux formes électriques et thermiques, l'énergie électrique est la plus importante c'est à elle de fixer le prix, mais l'énergie thermique elle est toujours moins chère et fait diminuer la consommation électrique, cet énergie peut être d'origine renouvelable solaire, éolienne ou même géothermique, l'éolienne ou le photovoltaïque a l'avantage de pouvoir créer de petites installations mais le solaire thermique et le géothermique demande des investissements plus importants avec un rendement meilleur.

##### VIII.1.3 Le bio hydrogène

La bio photolyse n'est qu'au stade expérimental et elle est limitée par son faible rendement donc nécessite encore des investissements en recherche, la fermentation elle est plus rentable et bénéficiera des acquis technologiques dans ce domaine sur tout si la charge

utiliser et de la biomasse ou des boues d'épuration mais dans ces cas le méthane ou le éthanol serait plus rentable que l'hydrogène.



**Fig. VIII.1** Cout de l'électrolyseur avec différent capacité (2002).

### VIII.1.4 Le nucléaire

La nécessité de développer une nouvelle génération de réacteur nucléaire s'impose avec les accidents et la méfiance publique, la hausse des prix des carburant fait tourner les consommateurs vers l'électricité donc vers le nucléaire (France) ou vers les énergies renouvelables (Allemagne), si la production de l'hydrogène devient une partie intégrante d'un recteurs il vas bénéficier d'un faible coût de l'électricité et de la chaleur d'autant plus qu'il ne nécessite pas de purification.

Méthode	Rendement %	\$/MWh
SMR gaz Natural	65%	25,2-39,6
SMR Bio méthane	65%	
Gazéification du charbon	63%	28,8-39,6
Gazéification de la Biomasse	40 – 50 %	36-64,8
L'éolien On-shore	30-45%*70-90%	61,2-82,8
L'éolien Off-shore	30-45%*70-90%	79,2-108
Solaire thermique électrolyses	13-15%*70-90%	97,2-126
Solaire PV/électrolyses	10-15%*70-90%	169,2-270
Electrolyses Nucléaire	45-55%	54-72

**Tableau VIII.2** Les modes de production de l'hydrogène et leurs couts.

### VIII.2 Rendement de l'hydrogène

L'hydrogène n'existe pas il faut le produire a partir d'une source d'énergie et d'hydrogène puis sont stockage, sont transport et enfin sont utilisation, tout ces opération ont un rendement et l'accumulation de tous ces rendement donne une idée sur l'utilisation de l'hydrogène comme moyen de stockage de l'hydrogène on voici dans le Tableau VIII.3 un résumer des rendements des différents opérations que subit l'hydrogène d'origine renouvelable produit par électrolyse puis compare au autre modes de stockage (Tableau VIII.4).

<b>Electricité</b>	Eolienne 30-45	Solaire PV 10-15	Solaire Thermique 13-15	Hydraulique 80-90
<b>Production</b>	Electrolyse 70-80			
<b>Stockage</b>	Liquéfaction 61 (15.2 KWh/Kg)		Compression 90 (1.37 KWh/Kg)	
<b>Utilisation</b>	PAC 50-70	Moteur thermique 30-40	Turbine 24 -37	

**Tableau VIII.3 Rendement % des différentes étapes de la production par électrolyse.**

Type de batterie	Les cycles (avec 80% décharge)	Coût (\$/kWh)	Recyclage	Energies specific (Wh/kg)	Densité énergie (Wh/l)
Acide plomb	600–900	150-200	Oui	45-50	100-130
Nickel cadmium	700–1200	300-500	Oui	55	100-150
Hydride nickel métal	<1200	300-700	Oui	63	150-200
Lithium ion	400–1200	150-220	Non	100	100-200
Hydrures chimique	-	8	-	1600	1400
Métal complexe hydrures	-	16	-	800	600
Hydrogène liquide	-	6	Oui	2000	1600
700 bar gaz	-	16	Oui	1900	1300

**Tableau VIII.4 Comparaison de l'hydrogène avec les autres modes de stockage.**

### VIII.3 Conclusion

L'hydrogène est un produit chimique très demandé dans l'industrie pour la production de l'ammoniac ou dans le raffinage donc tout investissement est rentable avec une condition est que l'hydrogène doit être produit sur sites (Kourou en Guyane et les raffineries) par une unité de reforming, le gaz naturel va être de plus en plus exclu de la production avec la diminution des réserves de pétrole donc une augmentation du prix de l'hydrogène soit avec des charges plus cher GN ou des installations plus coûteuses (POX) s'est à cette phase que l'hydrogène solaire fera son entrée surtout le thermique avec un rendement plus important, coté transport la liquéfaction sera réservée pour les applications spatiales très cher, s'est le transport par pipeline ou gaz comprimé qui est plus rentable.

# Chapitre IX

## Estimation de la production de l'hydrogène sur des sites Algériens

Dans ce chapitre nous allons estimer la quantité d'hydrogène produit par électrolyse à l'aide d'une électricité d'origine photovoltaïque, pour cela nous allons modéliser tout les éléments du système de production puis tenter de simuler le fonctionnement et enfin trouver une application à cet hydrogène.

### IX.1 Modélisation du panneau photovoltaïque [A1]

La modélisation de panneaux photovoltaïque a fait l'objet de plusieurs études mais pour ce travail je vais choisir un modèle simple qui fait apparaître les propriétés essentielles et la caractéristique I-V et qui ne complique pas les calculs.

#### IX.1.1 Le panneau PHOTOWATT

Le panneau que je vais modéliser est un panneau commercialisé par PHOTOWATT sous la désignation **PW6-110** fabriqué à partir de 6x12 cellules poly cristallines de 150mm x150mm avec une couche antireflet en nitrure de silicium.

<b>PW6-110</b>		Configuration 12V
Puissance typique	<b>W</b>	110
Puissance minimale	<b>W</b>	106
Tension à la puissance typique	<b>V</b>	17.2
Intensité à la puissance typique	<b>A</b>	6.4
Intensité de court circuit	<b>A</b>	6.9
Tension de circuit ouvert	<b>V</b>	21.7
Tension maximum du circuit	<b>W</b>	770 V DC
Coefficient de température		=+2.085 mA/°C, = -79mV/°C P/P = -0.43 % / °C
<b>Spécification de puissances à 1000 W/m<sup>2</sup> 25 °C AM 1.5</b>		

**Tableau IX.1 Caractéristique du panneau PW6-110**

#### IX.1.2 Le modèle

Le modèle que j'ai choisi est le suivant avec 4 variables  $I_{ph}, n, I_s, R_{sh}$

$$I = I_{ph} - I_s \left( \exp^{\frac{U}{nkT/q}} - 1 \right) - \frac{U}{R_{sh}}$$

A partir des courbes fournies par le constructeur (Annexe A) on a pu déterminer les constantes du modèle et leur variation en fonction du flux solaire est la température, pour simplifier on fait quelque approximation. On remarque que si  $U=0$  alors  $I_{ph} = I_{cc}$  et dans les courbes  $I_{cc}$  ne varie qu'en fonction du flux solaire mais reste pratiquement constante pour la température, si on trace la variation de  $I_{cc}$  en fonction de flux on a une droite

$$I_{cc} = 7.724 \text{ W} - 0.00802 \text{ avec } W \text{ le flux } \text{KW/m}^2$$

Maintenant on partage les caractéristiques I-U en deux parties Fig. IX.1, **1)** La première partie (**I**) ou  $V < V_{co}/2$  une droite dont la pente ne varie pratiquement pas ni avec la température ni avec le flux on peut la déterminer graphiquement elle vaut 0.0175. **2)** La seconde partie (**II**) ou  $V > V_{co}/2$  représente le terme exponentiel pour le déterminer on trace

$$\ln(I_{cc} - I - 0.0175U) = f(U)$$

On obtient une droite

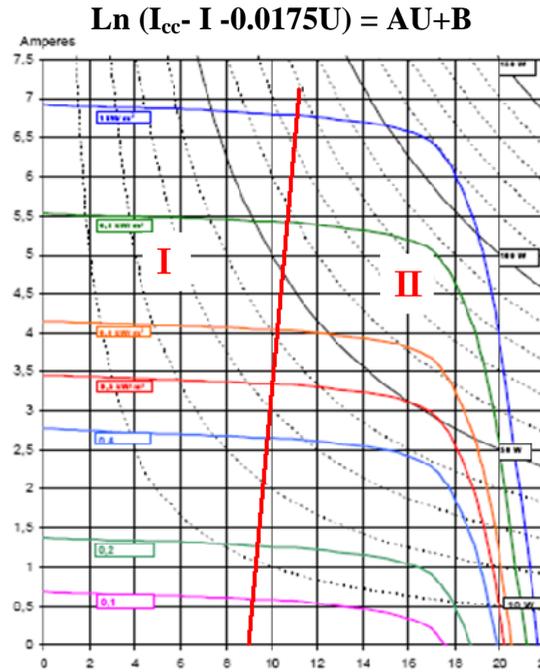


Fig. IX.1 La caractéristique I-U du panneau PW6-110.

Si on identifie cette équation au modèle on aura

$$\ln(I_{cc} - I - 0.0175U) = (q/nkT)U + \ln(I_s)$$

On constate que la pente est constante et n vaut 61

Mais le second terme  $\ln(I_s)$  varie seulement avec la température

$$I_s = \exp(-31.31 + 0.06566 \cdot T)$$

Tous les paramètres du modèle identifié on peut tracer la caractéristique I-V et sa variation en fonction du flux et la température Fig. IX.2, Fig. IX. 3.

$$I = I_{ph} - I_s \left( \exp^{\frac{U}{R_{sh} n k T / q}} - 1 \right) - \frac{U}{R_{sh}}$$

$$I_s = \exp(-31.31 + 0.06566 \cdot T)$$

$$I_{ph} = 7.724 \cdot W - 0.00802$$

$$R_{sh} = 57.14 \Omega, n = 61$$

T température des cellules en Kelvin, W flux solaire KWh/m<sup>2</sup>

Le rendement du panneau est calculé par la formule suivante

$$R_{pv} = \frac{IU}{P}$$

Ou P est la puissance reçus sous forme de flux solaire, I et U sont le courant et la tension de fonctionnement W est en KWh c'est l'énergie cumulé sur 1 m<sup>2</sup> pendant 1 heure

$$P = \frac{W \cdot S}{1 \text{ heure}}$$

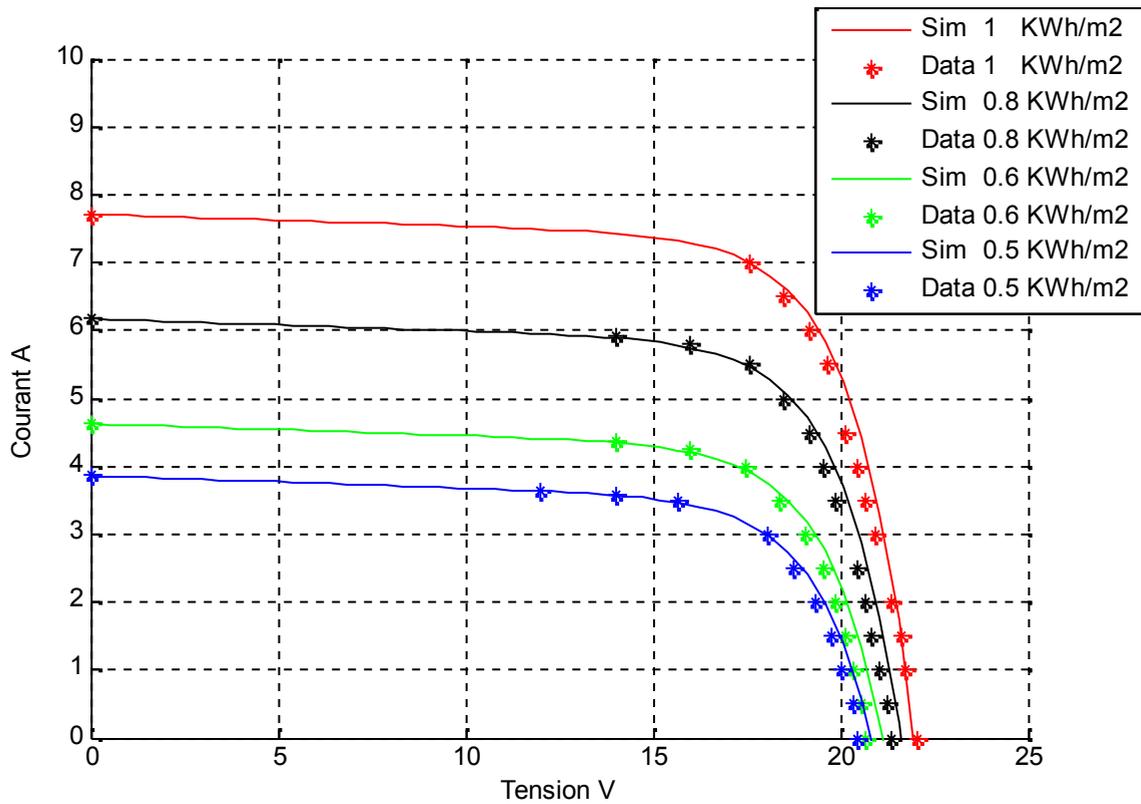
$$P = \frac{W \cdot N_p \cdot N_s \cdot S_p}{3600 \text{ s}}$$

Comme 1 KWh = 3600 KJ

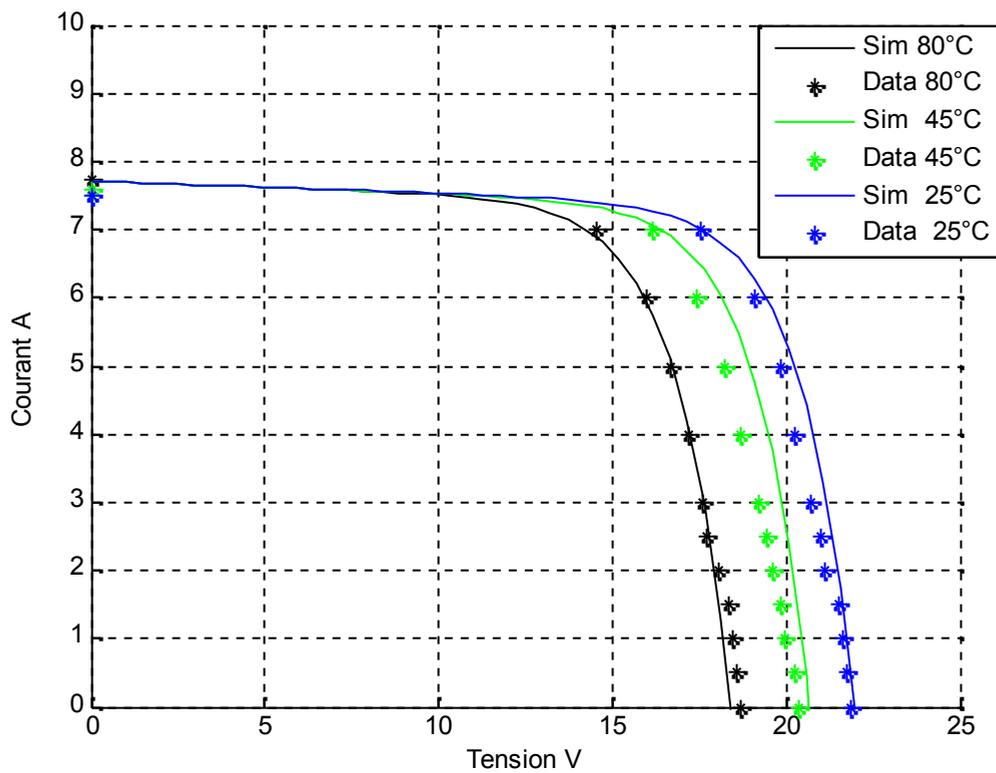
$$P = W \cdot N_p \cdot N_s \cdot S_p$$

$$R_{pv} = \frac{IU}{W \cdot N_p \cdot N_s \cdot S_p}$$

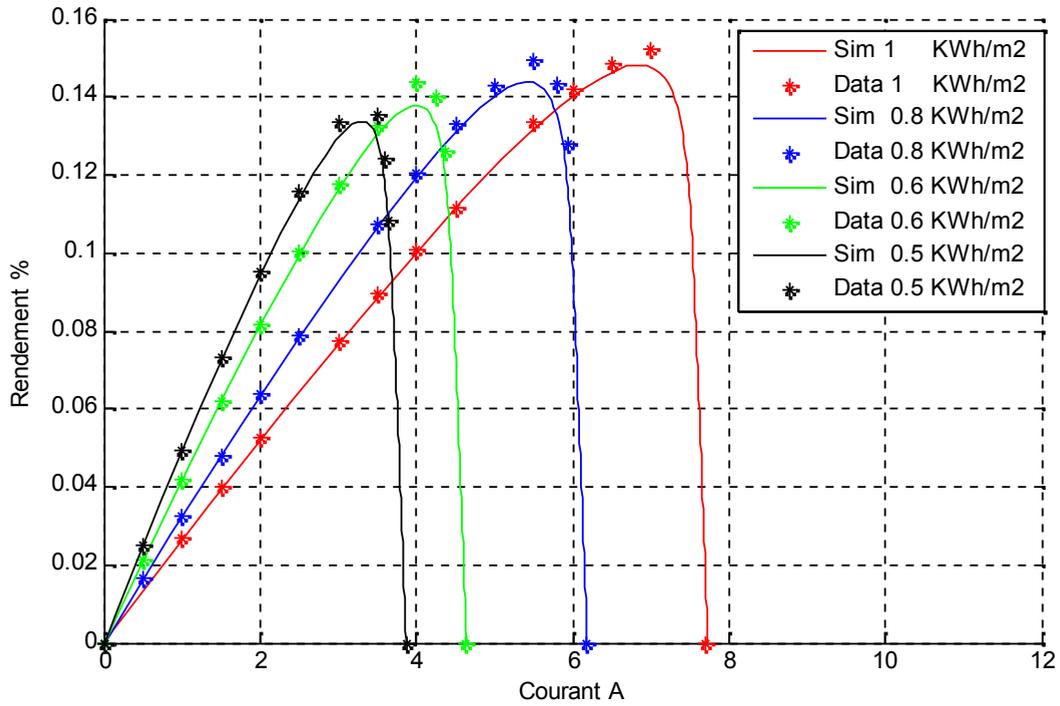
Dans les deux figures suivantes on voit la variation du rendement d'une cellule photovoltaïque en fonction du flux solaire et de la température Fig. IX.4, Fig. IX. 5.



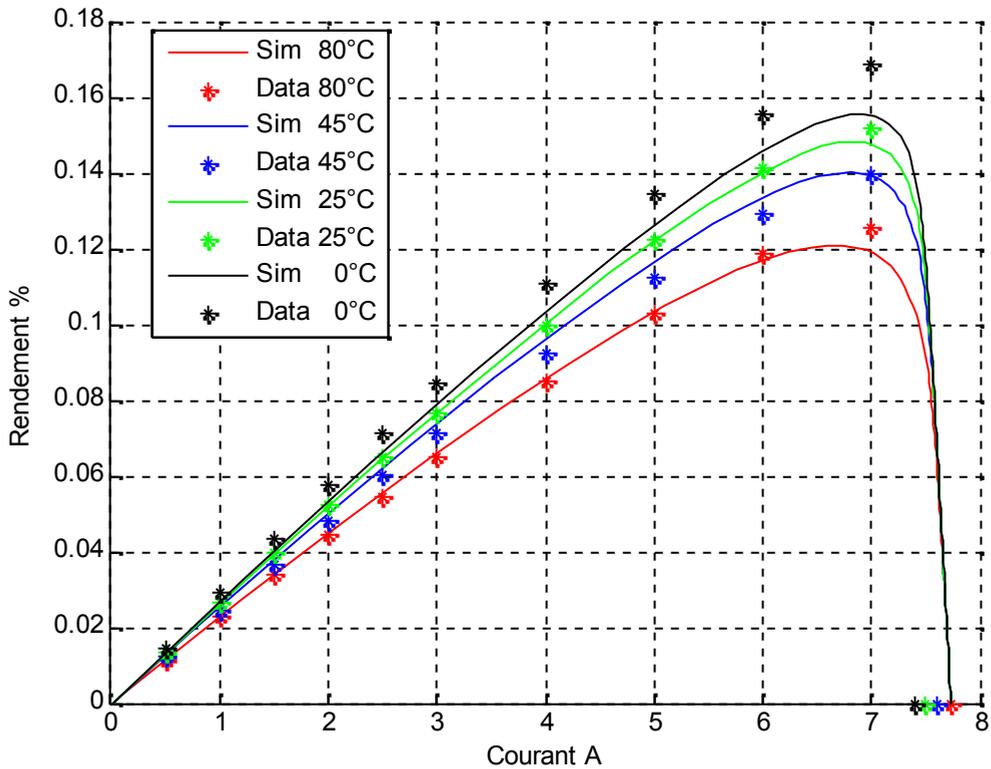
**Fig. IX.2** Variation de la courbe I-V réel et simulée en fonction du flux.



**Fig. IX.3** Variation de la courbe I-V réel et simuler en fonction de la température.



**Fig. IX.4** Variation du rendement simulé pour différent flux à 25°C.



**Fig. IX.5** Variation du rendement simulé pour différent température à 0.8 KWh/m<sup>2</sup>.

## IX.2 Modélisation de l'électrolyseur [A1]

### IX.2.1 L'électrolyseur « hydrogen système »

L'électrolyseur de 3,6 kW (Hydrogen Systems, Belgique) est constitué de 16 cellules en série de 300 cm<sup>2</sup>, de technologie alcaline avancée, de géométrie « zéro gap ». L'électrolyte est de l'hydroxyde de potassium concentré à 30 % massique. La pression maximale de fonctionnement est 10 bars. Le point nominal de l'électrolyseur est 29 V - 120 A à 72 °C. La production de gaz à 120 A est de 0,8 Nm<sup>3</sup>/h (rendement faradique de 99,7 %). Le périphérique de l'électrolyseur est constitué de 2 vases communicants, appelés séparateurs, car ils permettent la séparation des gaz produits et de l'électrolyte. Les séparateurs sont placés au dessus des cellules et sont remplis en partie par l'électrolyte liquide (KOH 30 %), l'électrolyte circule naturellement des séparateurs aux cellules, par effet « gas lift » : les gaz produits par les cellules montent dans les séparateurs et entraînent la circulation de l'électrolyte.

Les gaz sont évacués par des électrovannes vers le stockage. L'oxygène, à la sortie du séparateur, est refroidi dans un échangeur double paroi et passe ensuite dans un débrumiseur afin de condenser la vapeur d'eau résiduelle et de ramener l'eau dans le périphérique. L'oxygène est évacué vers l'atmosphère ou vers le stockage. Une dernière électrovanne, ouverte lorsque l'électrolyseur est alimenté, dirige le gaz vers un appareil de mesure de concentration de l'hydrogène dans l'oxygène via un détendeur et un régulateur de débit pour une mesure à basse pression et à faible débit. Le capteur de mesure de pureté de l'oxygène est en fait un catalyseur dont la température dépend de la quantité d'hydrogène. L'échelle maximale est 4 %, limite inférieure d'explosivité d'hydrogène dans l'oxygène. Cette mesure de sécurité va entraîner une fuite d'oxygène vers l'extérieur. Le rendement faradique de l'électrolyseur va donc dépendre du débit de mesure. De plus, cela va induire une perte de matière qui va se traduire par une consommation d'eau pure du système de stockage par l'hydrogène.

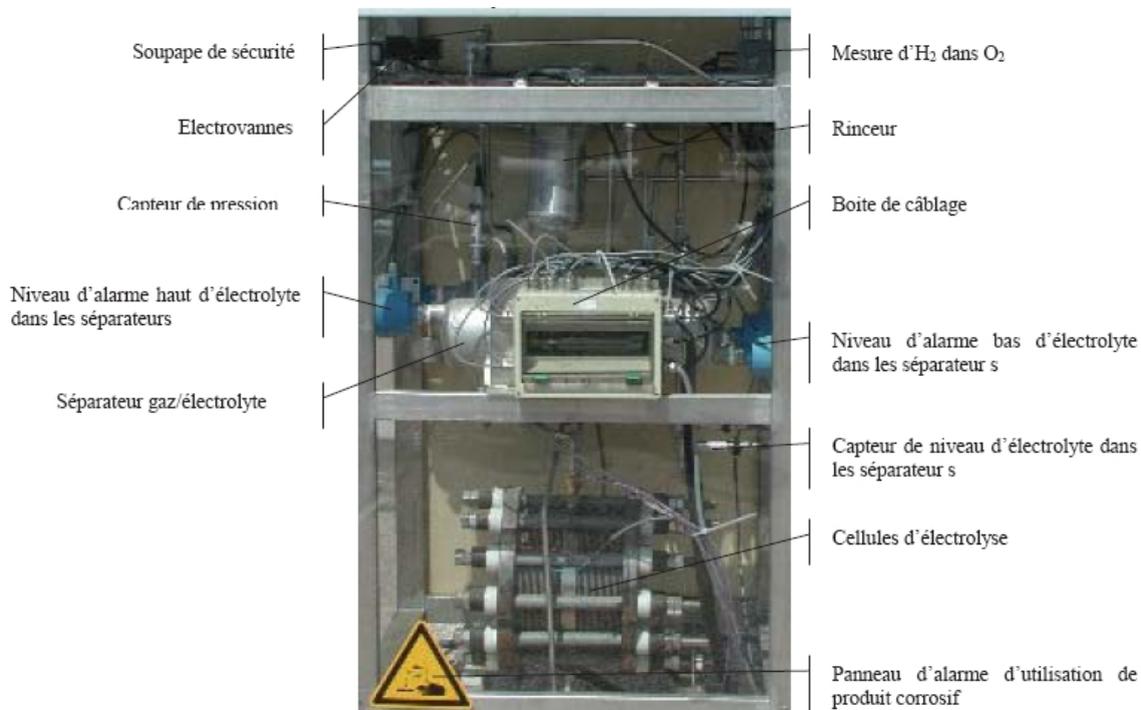


Fig. IX.6 Electrolyseur 3.6KW de « Hydrogen Système ».

L'hydrogène subit le même traitement, des soupapes de sécurité permettent de ne jamais dépasser 10 bars dans le système. L'électrolyseur consomme de l'eau distillée : l'électrolyte se concentre. L'eau pure entre dans le périphérique côté hydrogène, au niveau du rinceur, via une pompe à membrane de contrepression de 12 bars. La concentration de l'électrolyte doit être conservée entre 27 % et 32 %, plage de conductivité ionique maximale.

## IX.2.2 Le modèle

L'électrolyse est un phénomène très complexe ou on peut constater différents processus électrochimiques qui peuvent avoir un effet sur l'électrolyse, des modèles pour étudier les électrodes et le transfert de charge peuvent tenir compte de tous ces phénomènes mais un modèle pour étudier l'électrolyse de l'eau ne doit pas en tenir compte. D'après l'équation donnée théoriquement (chapitre III) on va tenter d'estimer les différents paramètres.

$$U = 1.229 + \frac{RT}{nF} \left[ -\ln(P_{O_2}^{0.5} P_{H_2}) - \frac{1}{\alpha(1-\alpha)} \ln(i_0) \right] + \frac{RT}{nF} \frac{1}{\alpha(1-\alpha)} \ln(i) + RSi$$

On exploite les résultats expérimentaux et la variation de la caractéristique  $i$ - $U$  en fonction de la température de l'électrolyseur et la pression des gaz dans [T1, T21] on trouve les résultats suivants

$$R = Q * \rho * \Omega$$

$$\rho = \frac{10^{-3}}{C(\lambda_H + \lambda_K + \lambda_{OH})} \left( \frac{1259.78}{T} - 3.227 \right) \Omega \cdot m$$

$i_0 = 5 * 10^{-3} A/cm^2, \alpha = 0.23, Q = 1.37 m^{-1}$

Avec la température en kelvin et la pression en Bar à voir les courbes dans les Fig. IX.7, IX.8 Le rendement d'un électrolyseur est le rapport entre la puissance électrique consommée et celle utilisée pour l'électrolyse de l'eau

$$R_e = \frac{Nc I \Delta H}{2F UI}$$

Où  $Nc$  le nombre de cellule en série dans l'électrolyseur,  $H$  enthalpie de l'électrolyse de l'eau  $H=285.84 \text{ kJ/mol}$ , et le rendement est décrit dans les Fig. IX.9 Fig. IX.10.

## IX.2.3 Equation de conservation de l'énergie

Un bilan de l'énergie de l'électrolyseur doit être établi de façon à comptabiliser l'énergie consommée et celle dissipée par différents processus, si on se limite à l'échauffement des gaz on aura cette équation

$$UI = \frac{\Delta H I}{2F} + Q_{H_2O} C_{p_{H_2O}} \Delta T + Q_{H_2} C_{p_{H_2}} \Delta T + Q_{O_2} C_{p_{O_2}} \Delta T$$

$C_p$  capacité calorifique de chaque constituant

$C_{p_{H_2O}} = 75.30 \text{ J/K mol}$ ,  $C_{p_{H_2}} = 28.84 \text{ J/K mol}$ ,  $C_{p_{O_2}} = 29.36 \text{ J/K mol}$

$Q$  débit de chaque constituant en mole par seconde

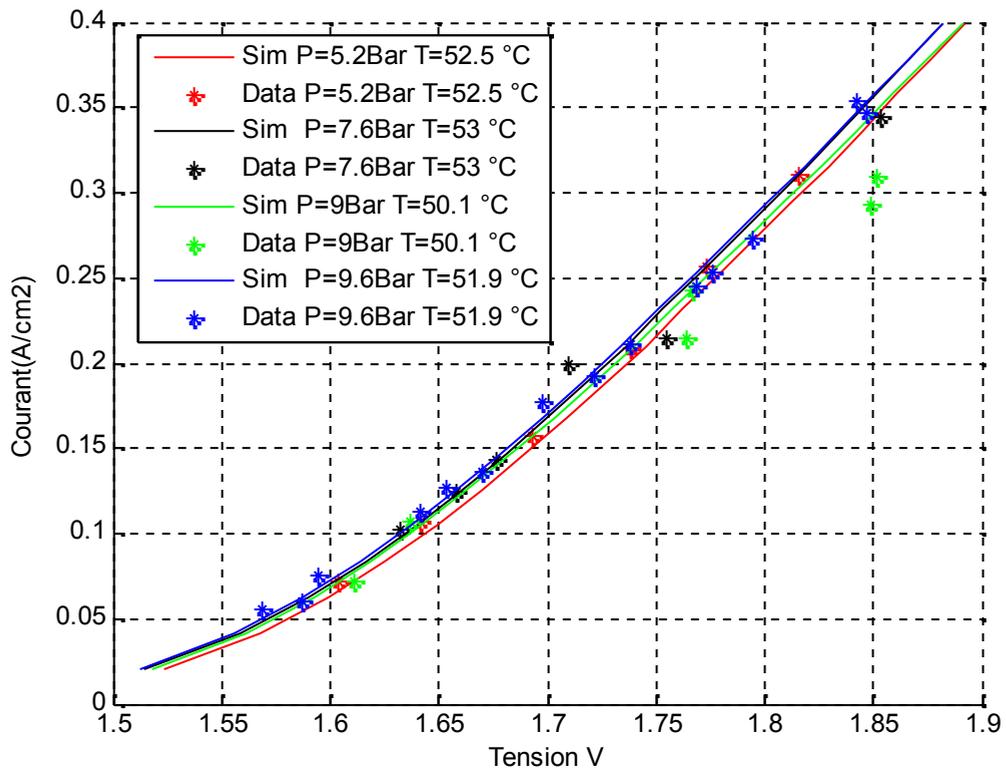
$T$  sont la différence de température des gaz entre la température de l'électrolyseur et  $25^\circ C$

La quantité d'hydrogène obtenu en mole/seconde et la suivante

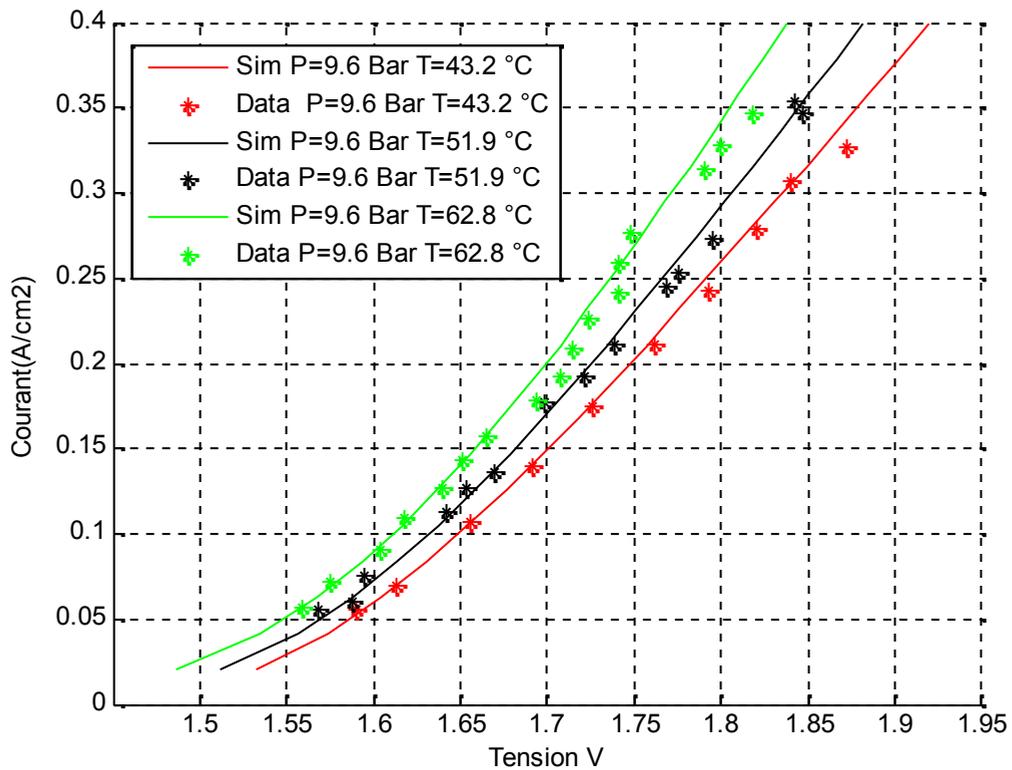
$$Q = \frac{Nc I}{2F}$$

Comme  $Nc=16$  on a

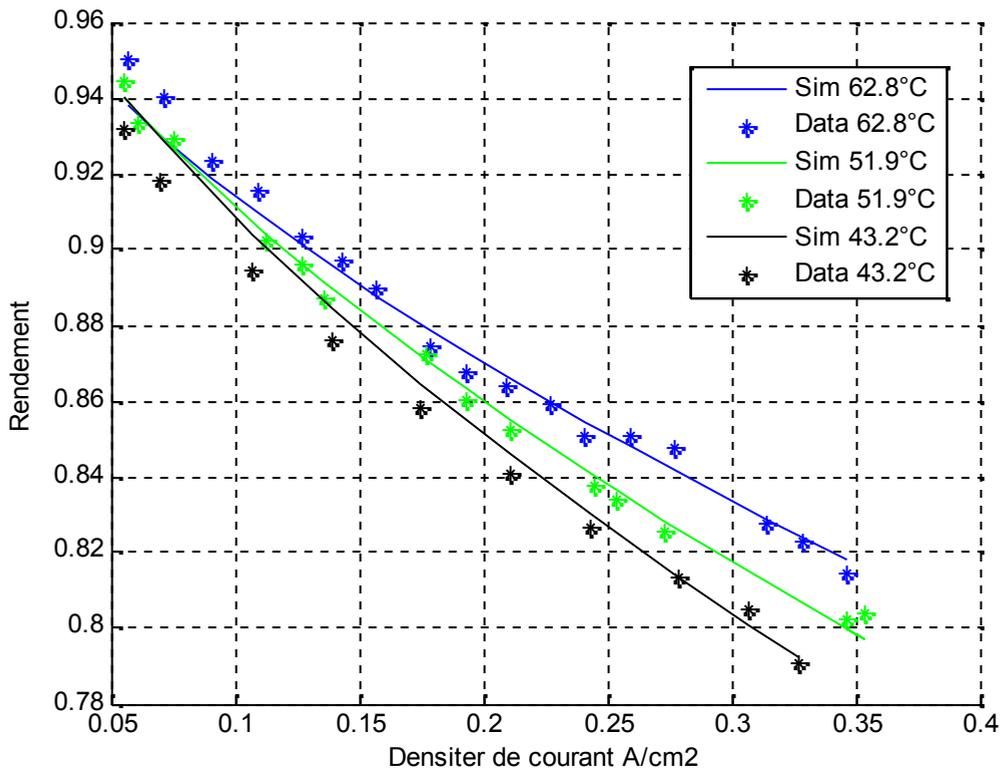
$$Q = \frac{16 I}{2F} \text{ mole/s}$$



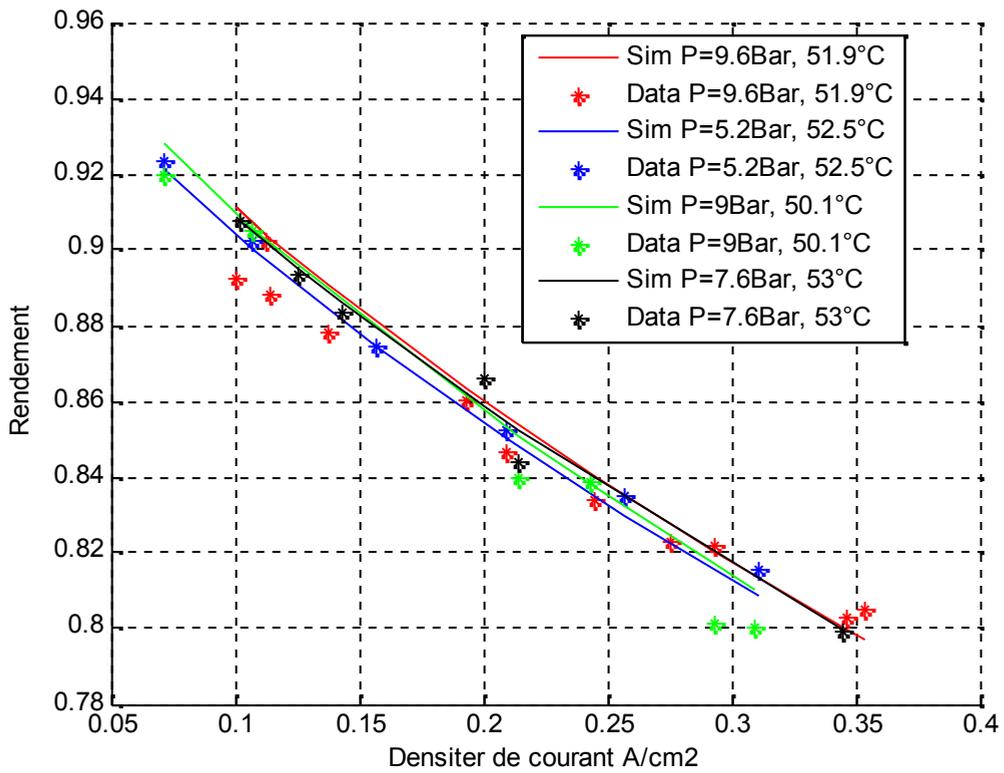
**Fig. IX.7** Caractéristique i-U pour différents pression de l'électrolyseur.



**Fig. IX.8** Caractéristique i-U pour différents température de l'électrolyseur.



**Fig. IX.9** La variation du rendement pour différents Température à P=9.6 bar.



**Fig. IX.10** La variation du rendement pour différents pression.

La quantité d'énergie qu'on peut récupérer de la combustion de l'hydrogène elle est définie par deux valeur

PCS l'énergie totale y compris l'énergie de vaporisation de l'eau qu'on ne peut pas toujours récupérer



PCI l'énergie d'évaporation de l'eau n'est pas récupérée



Pour calculer la facture du gaz les compagnies du gaz utilise le PCS, dans notre étude on fera de même et il sera à la charge de l'utilisateur de déterminer le rendement en fonction du mode d'utilisation, on définit deux rendements

Re rendement de l'électrolyseur

$$R_e = \frac{Q * PCS}{I * U}$$

Rt rendement totale

$$R_e = \frac{Q * PCS}{W * Np * Ns * Sp}$$

$$R_t = R_e * R_{pv}$$

## IX.3 Simulation

### IX.3.1 Choix des sites de simulation

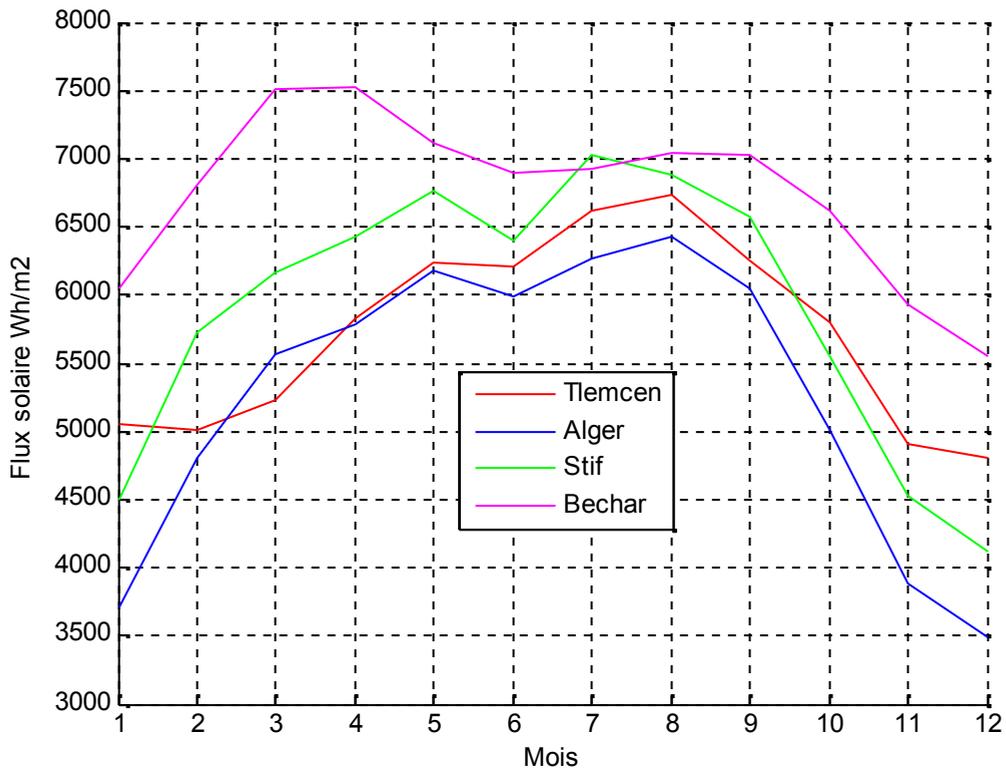
Pour donner une idée du potentiel de production d'hydrogène d'un site on définit J qui est la quantité moyenne mensuelle d'hydrogène produite dans une journée en KWh par m<sup>2</sup> de panneau photovoltaïque installé. Maintenant que les modèles du panneau photovoltaïque et de l'électrolyseur établis on va choisir différents sites qui sont des villes algériennes avec différentes positions géographiques et différentes conditions climatiques. Pour ces sites on a besoin de : Position géographique, Condition climatique température, Densité de l'énergie solaire globale reçue sur un plan Inclinaison = latit obtenue de l'atlas solaire de l'Algérie [L37] Fig. IX.11 Fig. IX.12.

Ville	Latitude	Longitude	Altitude	Albédo
Alger	36.43	+3.15	25	20
Djanet	24.33	+9.28	1054	30
Bechar	31.38	-2.15	806	20
Tlemcen	34.56	-1.19	810	20
Ouargla	31.57	+5.24	141	35
Stif	36.11	+5.25	1081	20
Tindouf	27.40	-8.8	402	30
Tamanrasset	22.47	+5.31	1378	30

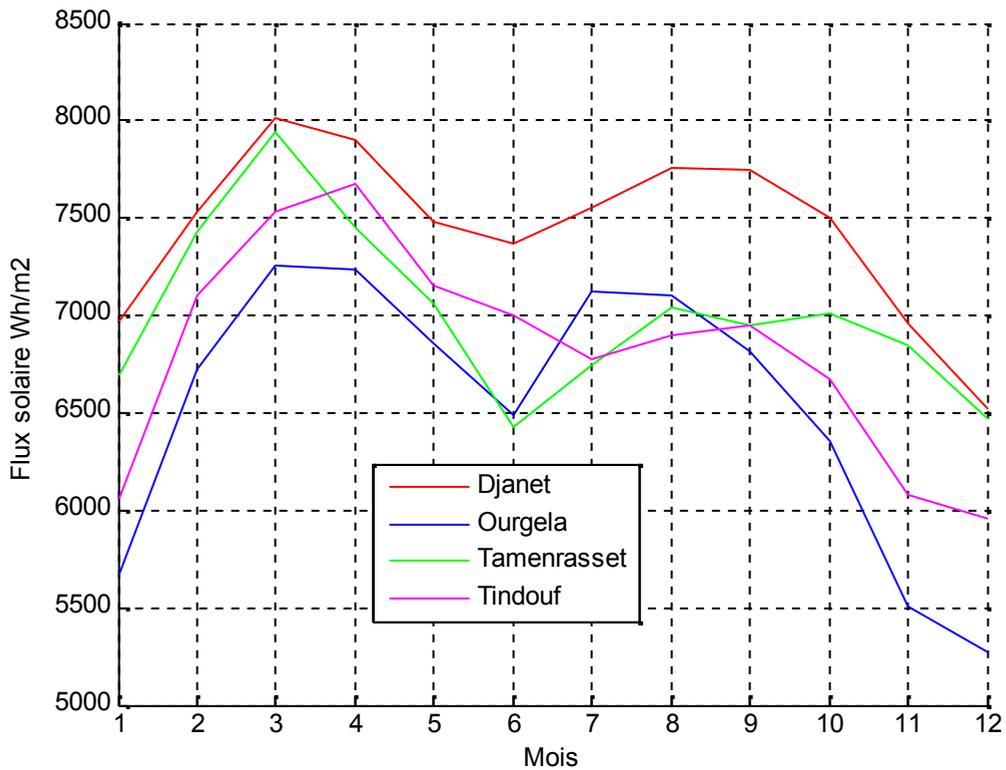
Tableau IX.2 Position géographique des sites.

ville	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Alger	12.2	12.8	14.2	16.4	18.9	21.9	24.7	25.5	23.9	20.3	16.1	13
Djanet	12.7	15.5	19.6	25.3	29.4	32.2	31.7	31	29.2	23.9	17.8	13.1
Bechar	9.7	12.6	16	19.7	24.4	29.6	33.5	33	28	21.2	14.9	10
Tlemcen	9	9.6	11.6	14.2	16.8	21.3	24.8	26	22.3	17.9	13.1	10
Ouargla	11.1	13.6	16.9	21	25.8	31.2	33.7	34	28.6	22.2	15.8	11.1
Stif	4.7	6.5	8.5	11.7	15.7	20.5	24.6	24.2	20.5	14.7	9.2	5.6
Tindouf	14	16.3	18.3	21	24.2	27.7	34.4	34.3	27	23.3	18.3	13.2
Tamanrasset	12.9	15.4	19.3	22.4	26.5	29.2	28.3	28.4	26.8	22.6	17.7	13.8

Tableau IX.3 La température moyenne mensuelle des sites.



**Fig. IX.11 Moyenne mensuelle du flux solaire journalier globale reçus sur un plan inclinaison = latitude des sites.**



**Fig. IX.12 Moyenne mensuelle du flux solaire journalier globale reçus sur un plan inclinaison = latitude des sites.**

### IX.3.2 Déroulement de la simulation

La simulation est la résolution des équations, en tenant compte des paramètres des sites mais du fait que ces paramètres influent sur le rendement du système, il est important de les optimiser comme la température et la pression de l'électrolyseur qui devront être contrôlés pour les raisons suivantes :

- éviter une évaporation de l'eau,
- la tenue des matériaux car l'électrolyseur ne doit pas dépasser les 100 °C et
- notre objective et d'obtenir un gaz sous pression pour éviter de le comprimer mais au risque d'une diffusion sur tous de l'hydrogène vers l'oxygène (4% risque d'explosion)
- Il ya aussi le risque de précipitation du KOH a 50 % max de la solution et 30% min pour le maximum de conductivité électrique Fig. IX.13.

Dans des électrolyseurs de petite taille l'écoulement de l'électrolyte se fait sans pompe mais dans des installations plus importantes et surtout sous pression des systèmes auxiliaires sont nécessaires pour contrôler le système.

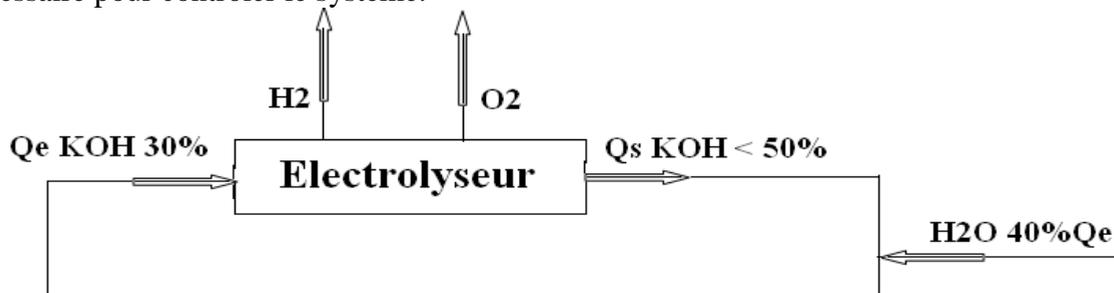


Fig. IX.13 Schémas de l'électrolyseur et les débits d'entrée  $Q_e$  et de sortie  $Q_s$ .

Si nous souhaitons obtenir  $Q_{H_2} = 16 \text{ I} / 2F \text{ mole/s}$  Il faut que  $Q_e > (16 \text{ I} / 2F) (100/40) \text{ mole/s}$  pour éviter la saturation.

Une autre condition car pour démarrer une électrolyse la différence de potentiel doit être supérieure à 1.24V avec les irréversibilités elle peut atteindre 1.5V comme on a 16 cellule donc le système photovoltaïque doit générer un potentiel supérieur à 24V comme on le décrit dans la Fig. IX.14, un programme va être écrit et exécuté sous **MATLAB 7.1**.

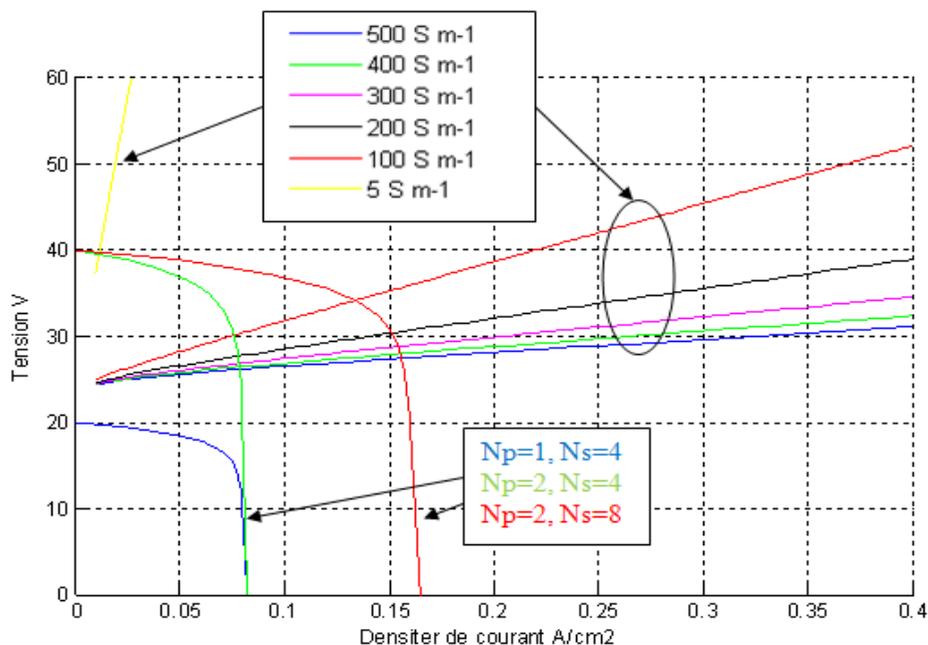
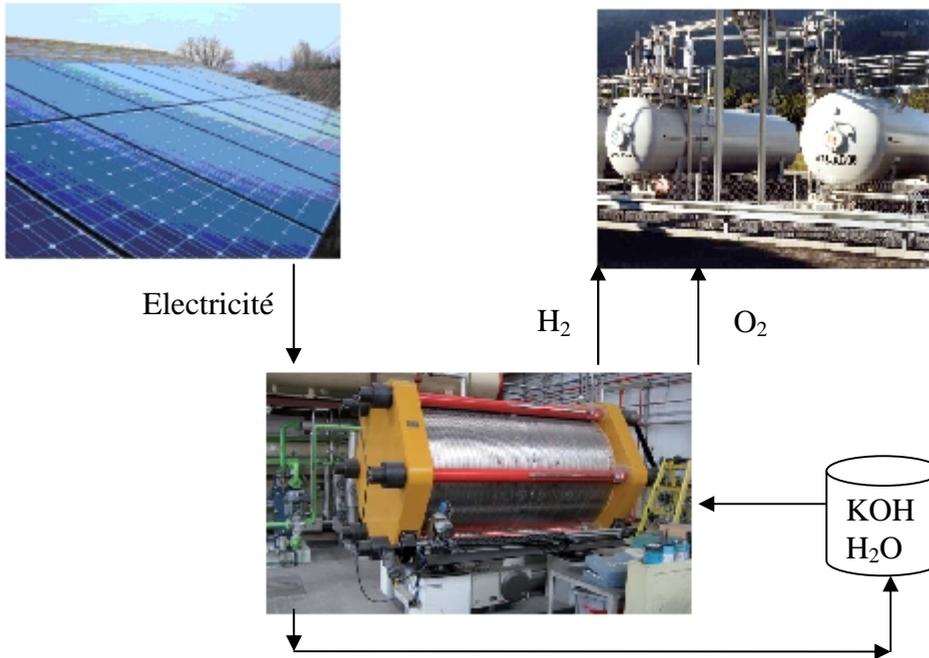


Fig. IX.14 les caractéristiques  $i-U$  de l'électrolyseur pour différents conductivités et du panneau photovoltaïque pour différents assemblages en série  $N_s$  et en parallèle  $N_p$ .

Equation	Donner	Variable
Panneau photovoltaïque	Flux solaire Température des cellules solaire	Courant Tension
Electrolyseur	Pression Concentration de KOH	Courant Tension Température de l'Electrolyseur
Conservation se l'énergie	pression	Courant Tension Température de l'Electrolyseur

**Tableau IX.4** Les équations, les variables et les donner nécessaire pour la simulation.



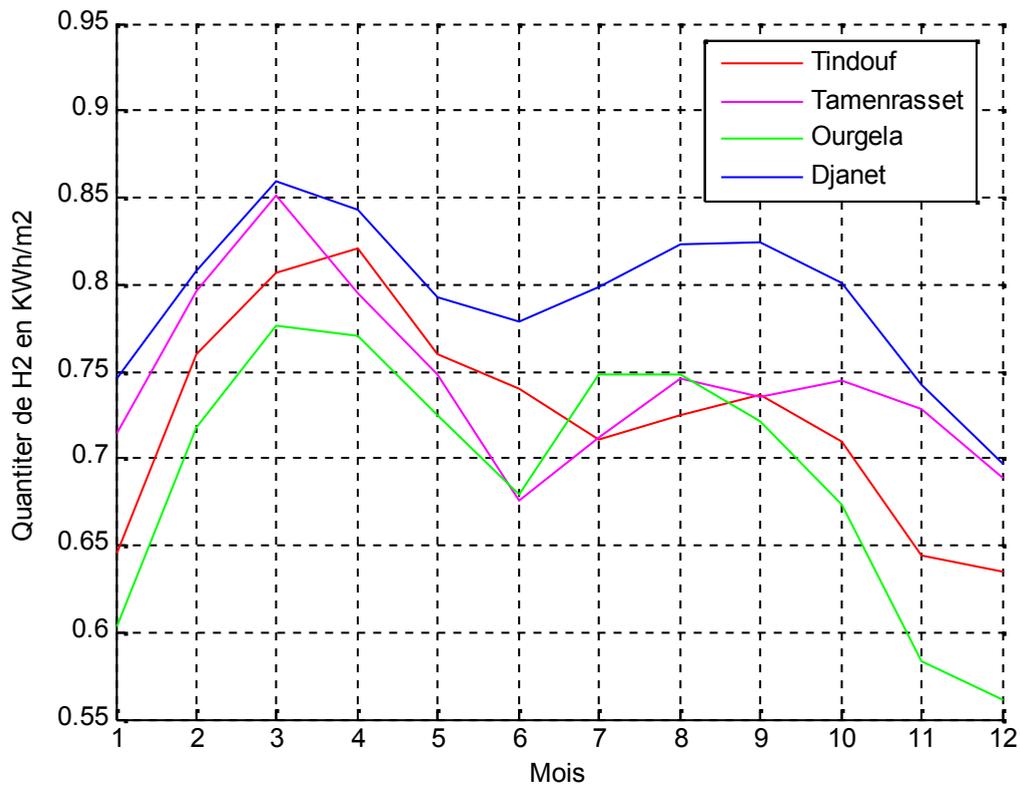
**Fig. IX.15** Schémas du système simulé.

#### IX.4 Résultats et discussion

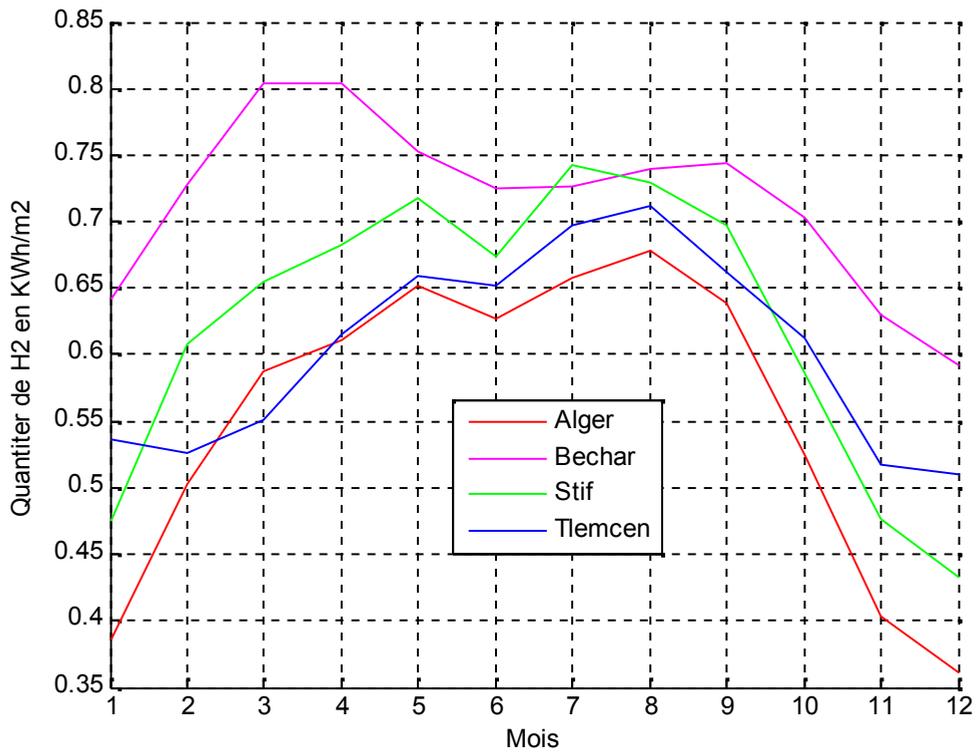
Les résultats obtenu sont représenté dans les Fig. IX.16 et Fig. IX.17 qui donnent la moyenne mensuelle de production d'hydrogène en KWh par m<sup>2</sup> de panneau photovoltaïque par journée et le Tableau IX.5 des productions annuelles, ces résultats donnent une idée de potentiel de production d'hydrogène ou de possibilité de stockage de l'énergie solaire sous forme d'hydrogène.

Ville	Flux solaire annuelle KWh/m <sup>2</sup>	Production annuel d'H <sub>2</sub> KWh/m <sup>2</sup>	Rendement %
Alger	1926.22	202.252	10,50
Djanet	2723.62	290.157	10,65
Bechar	2469.07	261.947	10,61
Tlemcen	2096	221.352	10,56
Ouargla	2390.98	253.334	10,60
Stif	2153.79	227.986	10,59
Tindouf	2495.99	264.981	10,62
Tamanrasset	2563.75	272.543	10,63

**Tableau IX.5** Production annuelle d'hydrogène en KWh/m<sup>2</sup>.



**Fig. IX.16** Moyenne mensuelle de production de l'hydrogène par m<sup>2</sup> de panneau PV.



**Fig. IX.17** Moyenne mensuelle de production de l'hydrogène par m<sup>2</sup> de panneau PV.

On remarque que le taux de production varie avec le flux solaire mais aussi avec la température du panneau et les conditions de fonctionnement tel que tension et courant, dans la suite je vais tenter de comparer ces résultats est les discuter.

### IX.5 Utilisation de l'hydrogène pour le chauffage à Tlemcen

Une des utilisations de l'hydrogène et sa combustion directe pour le chauffage ou la cuisson, pour évaluer la consommation en gaz naturel on peut se reporter à la facture de Sonelgaz qui est une facture trimestrielle, dans le Tableau IX.6 on à indiquer le potentielle de production d'hydrogène et la consommation du gaz,

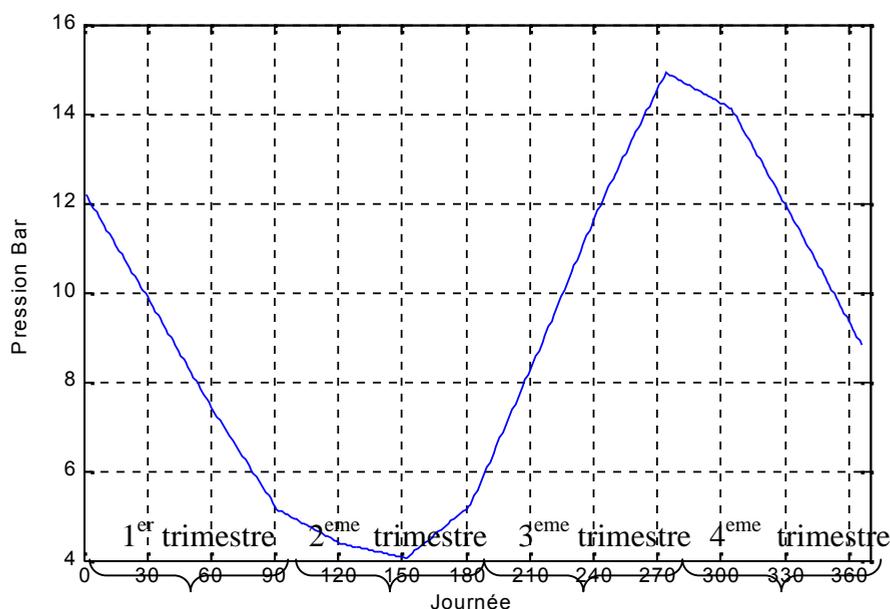
Trimestre	Nombre de panneaux nécessaire	Production KWh/m <sup>2</sup> /trimestre	Consommation KWh/trimestre
1	26	48.98	1041
2	20	58.46	962
3	13	63.57	670
4	16	50.32	680

**Tableau IX.6 Production et consommation d'énergie et le nombre de panneau nécessaire.**

On remarque que le nombre de panneaux nécessaire est variable en fonction du trimestre, si on se réfère au premier trimestre on risque un surdimensionnement de l'installation, un des avantage de l'hydrogène est un stockage à long terme si l'excès produit lors du 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> trimestre sera stocker pour le 1<sup>er</sup> trimestre, je choisie 16 panneaux la moyenne.

Nombre de panneaux	Production	Consommation	Différence	Remarque	
26	48.98*16	1041	-257,32	manque	-283.96
20	58.46*16	962	-26,64	manque	
13	63.57*16	670	347,12	excès	+472.24
16	50.32*16	680	125,12	excès	

**Tableau IX.7 La production avec 16 panneaux.**



**Fig. IX.18 Variation de la pression dans un réservoir de 12 m<sup>3</sup> durant l'année.**

On aura un excès largement supérieur au manque qui doit être stocké dans des réservoirs sous pression mais pas supérieur à celle de l'électrolyseur si non on aura besoin d'un compresseur, à partir de l'équation des gaz parfait ou celle de Vander walls on calcule le volume de réservoir

$$V = \frac{n * R * T}{P}$$

Pour 472 KWh d'hydrogène et une pression de 13 bar un volume de 12 m<sup>3</sup> suffira soit en réservoir unique ou plusieurs, dans la Fig. IX.18 on peut constater l'évolution de la pression durant l'année avec une réserve de 472 KWh constituer durant les deux derniers trimestres qu'on pourra consommer durant les deux premier trimestres. Ainsi on peut remarquer dans Fig. IX.18 que le volume consommé en l'hiver sera reconstitué en été pour l'année suivante, pour le coût de l'installation.

### IX.6 Comparaison des résultats avec d'autre estimation [A24]

Dans [A24] de R. Boudries-Khellaf et A. Khellaf on trouve les résultats (Tableau IX.8) ou on remarque une importante différence qui sont dus au faite que dans ce travail le potentielle ne varie pas est de l'ordre de 7.05 %.

Sites	Potentiel d'hydrogène L/m <sup>2</sup> /jour	
	[A24]	Mes résultats
Tamanrasset	125.559	210.45
Djanet	124.5625	224.05
Tindouf	114.99661	204.61
Bechar	109.2164	202.27
Ouargla	113.601	195.62

Tableau IX.8 Comparaison des résultats avec l'estimation [A24].

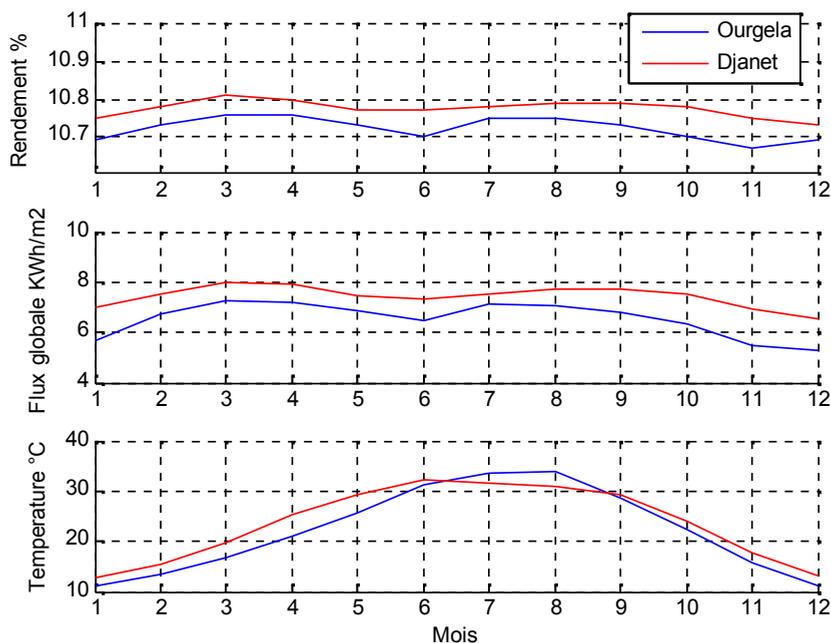


Fig. IX.19 Variation du rendement global, température et le flux solaire pour Ouargla et Djanet.

Or le rendement total est le produit des rendements de l'électrolyseur (qui varie en fonction de la pression et de la température) et le rendement du panneau photovoltaïque (qui varie avec la température ambiante et le flux solaire) dans la Fig. IX.19 on indique la variation du

rendement globale avec le flux solaire et la température et le fait on à pas prie en compte les pertes des câbles électriques car pour modéliser les pertes il faut ce fixé un ordre de grandeur du système modélisé.

## IX.6 De l'hydrogène pour les clients énergétiques de l'Algérie [L1, L2]

Une autre manière d'estimer le potentiel de production de l'hydrogène en Algérie est d'évaluer la surface que mobiliserait une centrale photovoltaïque, bien sur une telle estimation ne peut que tenir compte des panneaux photovoltaïques mais pas des sites de stockage, des électrolyseurs, des bâtiments administratifs et une éventuelle mobilité des panneaux, par contre elle donnera une idées sur le gisement pour les investisseurs et les dirigeants politiques qui feront une étude économique plus approfondie.

Energie	Réserve ou gisement
Pétrole	1708 Mtep
Gaz naturel	3856.5 Mtep
Uranium (<130 \$/kg)	19 780 tonne
Eolienne	35 TWh/an
Solaire photovoltaïque	13,9 TWh/an
Solaire thermique	169 000 TWh/an

Tableau IX.9 Les réserves énergétiques de l'Algérie [A2].

Pays	Emission Mt CO <sub>2</sub>		Importation total du GN TWh		Approvisionnements total en énergie primaire TWh
	Origine GN	total	Total	De l'Algérie	
Espagne	59.6	329.8	389.6	58.44 GNL 112.98 GN	1653.88
France	91.1	386.9	537.9	96.822	3200.2
Italie	152.4	462.3	784.16	258.77	2145.2

Tableau IX.10 des données sur trois pays européens clients de l'Algérie (2005).

On peut compare le potentiel de production d'hydrogène dans le site de Ouargla qui dispose d'un réseaux de gazoduc, par rapport à l'importation de la France, l'Espagne et l'Italie en gaz naturel, ce même résultat est comparé à la centrale solaire de Marillac qui produit 100KWe pour une surface de 3500 m<sup>2</sup> avec des systèmes suiveurs et qui à couter 800 000 € Le calcule sera fait sur la base des résultats de Ouargla car la région dispose d'un réseau de gazoduc qui permet de livrer l'hydrogène produit vers l'Europe seul ou mélanger avec le gaz naturel [A2].

Pays	Importation total du GN TWh	Superficie Km <sup>2</sup>	Compare à la centrales solaire de Marillac	Erreurs	Rapporté à la superficie de l'Algérie %
<b>Espagne</b>	389.6	1537.75	1552.36	0.95 %	0.064
<b>France</b>	537.9	2123.1	2143.27	0.95 %	0.089
<b>Italie</b>	784.16	3095.08	3124.5	0.95 %	0.13

Tableau IX.11 La surface nécessaire pour une centrale photovoltaïque.

## **IX.6 Conclusion**

Même si on se limite à l'utilisation de l'hydrogène pour le chauffage on aurait pu parler de sa production de l'électricité à travers des PAC, la multitude des voies de production et d'utilisation font de lui un excellent partenaire des énergies renouvelable et du développement durable, pour l'Algérie il pourra aider à valoriser l'énergie solaire car il propose un moyen de stockage et de transport vers les clients énergétique de l'Algérie l'Europe, Canada ou même la Chine, vu que les infrastructures gazières existe dans des zones où le gisement solaire est important et que le gaz naturel a encore des années avant épuisement plusieurs chercheurs proposent de faire un mélange des deux pour les transporter dans des pipelines vers l'Europe. L'avantage de l'électrolyse à l'aide du photovoltaïque est qu'on peut avoir des petites installations et offrir à la population de l'hydrogène qu'il pourrait toujours adapter à leur besoin électrique ou thermique, participer ainsi à la fixation des populations dans des zones isolées.

## Conclusion générale

Les énergies renouvelables ont plusieurs problèmes qui peuvent varier des coûts élevés vers la maîtrise de la technologie mais le vrai problème est le faible coût des énergies fossiles ou on évalue que la production mais pas les conséquences ce qui fait que même si le coût des énergies renouvelables vient à baisser ils resteront fortement concurrents sauf si une volonté politique les impose.

L'hydrogène n'est pas une source d'énergie car il n'existe pas à l'état naturel il faut le produire, une production qui sera coûteuse en énergie donc ça va être un stockage de cette énergie sous forme d'hydrogène ce qui fait qu'il faut le comparer avec les modes de stockage et de transport de l'énergie de plus il sera un partenaire des énergies renouvelables mais pas un concurrent.

Les critiques de l'hydrogène telles que Ulf Bossel, Docteur de l'Université de Berkeley, Président de l'European Fuel Cell Forum et chercheur indépendant, dans un article publié dans <http://www.physorg.com/news85074285.html> et qui démontre pourquoi l'économie hydrogène est une absurdité totale d'un point de vue énergétique. Car la grande quantité d'énergie nécessaire pour obtenir l'hydrogène à partir de composés naturels (eau, méthane, biomasse), pour le compresser ou le liquéfier, pour transporter ce vecteur énergétique au consommateur et l'énergie perdue lors de la conversion en électricité dans les piles à combustible conduit à un rendement global de seulement 25%, une valeur inacceptable pour faire tourner l'économie mondiale dans la perspective d'un développement durable. Seules des applications-niches telles que les sous-marins et les navettes spatiales devraient recourir à l'hydrogène, la production d'hydrogène dépend de la disponibilité en énergie et en eau douce, et l'énergie et l'eau douce deviennent de plus en plus rares et vont devenir l'objet d'enjeux géostratégiques, comme le pétrole et le gaz naturel aujourd'hui. » Déclare Bossel. De plus, il a rappelé que le rendement entrée-sortie ne peut pas être beaucoup supérieur à 30%, tandis que les batteries ont un rendement de cycle complet supérieur à 80% (86%). Dans tous les cas de figure.

Dans ce travail j'ai tenté de donner un point de vue complémentaire, sur la question de la production ce n'est pas la matière première qui est utilisée aujourd'hui qui nous intéresse mais c'est la technologie qui est mature et peut servir l'homme dans le futur. Le vaporeforming du gaz naturel s'est développé et admet des charges plus visqueuses et pollue avec ou sans catalyseur, il acceptera facilement des charges telles que le biogaz, les schistes bitumineux et des goudrons de la pyrolyse de la biomasse même le CO<sub>2</sub> du fait de la centralisation on peut envisager un traitement adapté. La gazéification du charbon elle s'est développée et elle a fait progresser avec elle la gazéification de la biomasse ou même les déchets organiques qu'on stocke et on transporte difficilement. Le bio hydrogène à partir des algues son faible rendement l'handicape la seule solution et le génie génétique, par contre la fermentation à plus de chances vu la maturité et la simplicité de la technologie. L'électrolyse dépend de l'eau et de l'électricité deux éléments disponibles dans le Sahara algérienne avec le solaire et les eaux

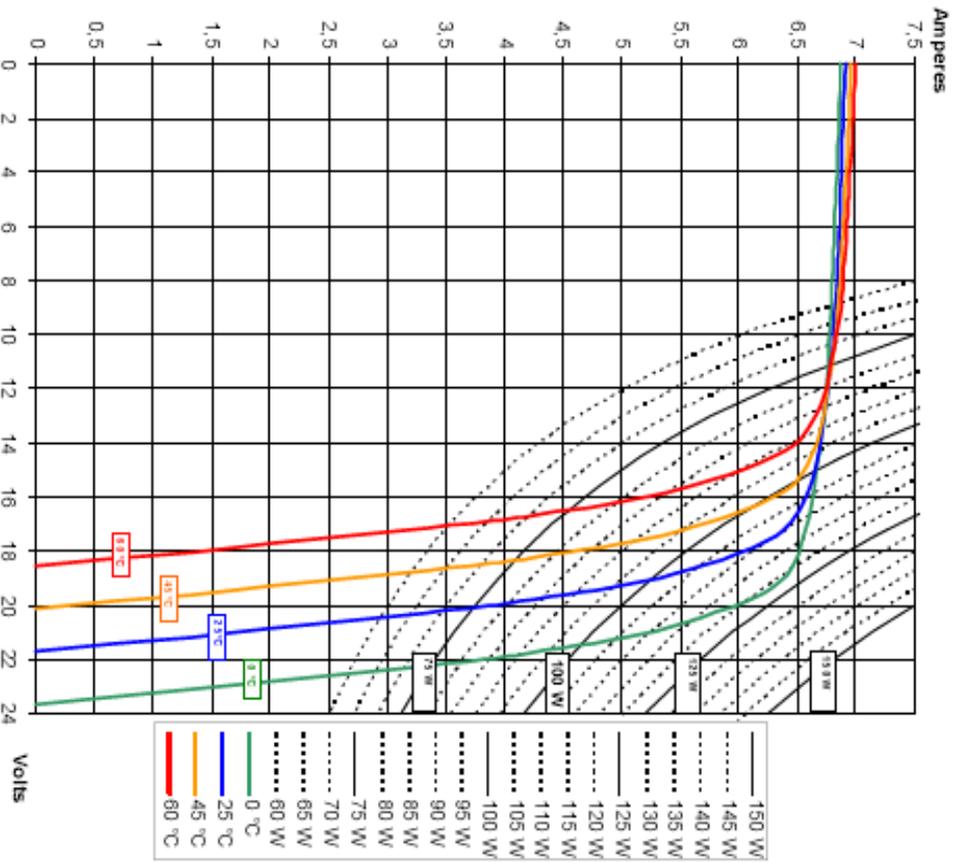
souterraine même si ils sont salin l'électrolyse et toujours praticable elle à même un avantage le premier produire du chlore que on peut valoriser en eau de javel contrairement a l'oxygène et le second d'utiliser de l'eau de mer, le rendement de l'électrolyse est faible avec le photovoltaïque il peut être améliorer avec le solaire thermique mais avec des investissement plus important ce qui fait qu'il peut participer au développement locale des région saharienne sur tout avec l'existence des pipeline il serrât transporter avec le gaz naturel. Pour le nucléaire la 4eme génération elle a été développé pour plusieurs raison la sécurité et la cogénération, l'hydrogène ne sera qu'un plus il ne fera pas diminuer les critique mais augmentera la mobilité du nucléaire, sont énergie sera transporté d'un continent a un autre.

Le transport et le stockage de l'hydrogène est un sujet d'actualité, un stockage sur site sous forme gazeuse est le plus simple et peut être envisagé pour une petite production, pour une production plus importante ce sont la forme liquide et gaz qui s'impose, les hydrures seront envisagé pour sont utilisation embarquer dans des véhicules.

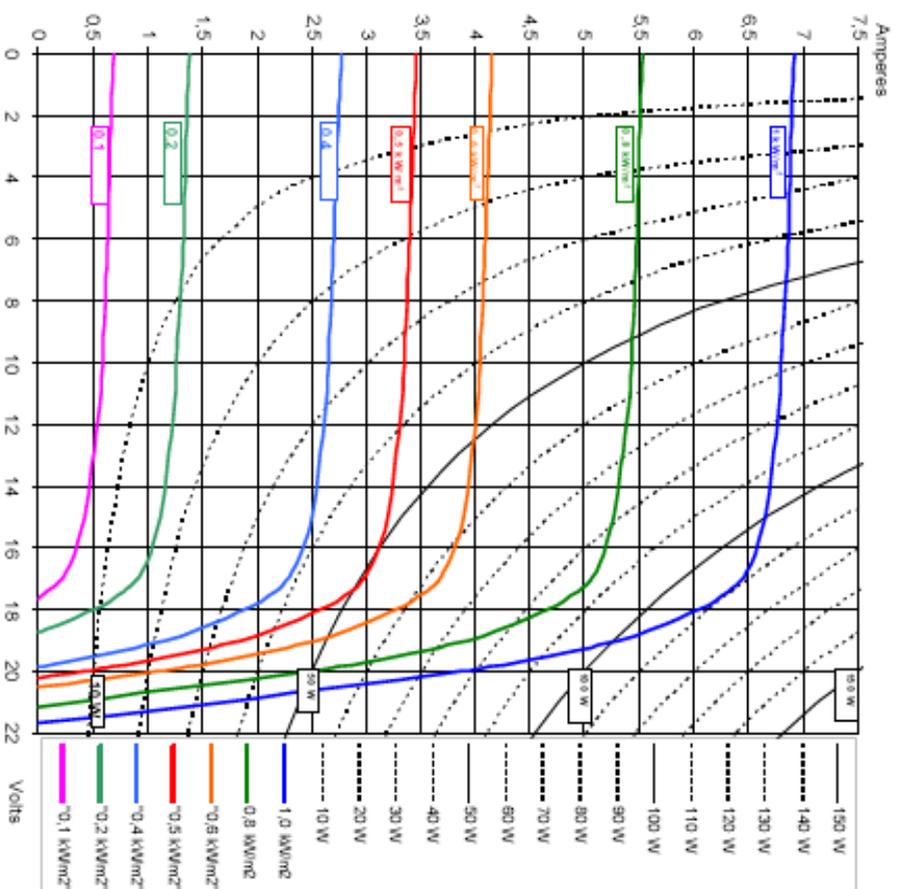
Les différents modes d'utilisations avec différents rendements mais aussi avec des exigences variées en matière de pureté et de la forme de l'énergie récupérer qu'elle soit électrique ou thermique ou même les deux assure une polyvalence pour l'hydrogène.



$I = f(V)$  à  $E = 1 \text{ kW/m}^2$ ,  $AM = 1.5$  as a function of the junction temperature



$I = f(V)$  à  $T = 25^\circ\text{C}$  as a function of this irradiance  $E$  ( $\text{kW} / \text{m}^2$ ),  $AM 1.5$ .



# Références

---

## Livres

- [L1] CO<sub>2</sub> Emissions from fuel combustion 1971-2004, International Energy Agency, France 2006.
- [L2] Key world energy statistics, International Energy Agency, France 2008.
- [L3] *R. B. Gupta*, Hydrogen fuel Production, Transport, and Storage, CRC Press, USA 2009.
- [L4] *F. G. Kerry*, Industrial gas handbook gas separation and purification, Taylor & Francis, 2006
- [L5] *G. Knothe J. Van Gerpen J. Krahl*, The biodiesel handbook, AOCS Press, USA 2005.
- [L6] *D. M. Mousdale*, Biofuels biotechnology, chemistry, and sustainable development, CRC Press Taylor & Francis, USA 2008.
- [L7] *C. M. Drapcho, N. P. Nhuan, T. H. Walker*, Biofuels engineering process technology, McGraw-Hill, USA 2008.
- [L8] *G. Padró, F. Lau*, Advances in hydrogen energy, Kluwer Academic Publishers 2002.
- [L9] *R. Meyers*, Handbook of petroleum refining processes, McGRAW-Hill.
- [L10] *R. C. Dorf, B. G. Miller*, Coal Energy Systems, Elsevier USA 2005.
- [L11] *M. F. Hordeski*, Alternative fuels the future of hydrogen, Fairmont Press, USA 2008.
- [L12] *A. Zuttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach*, Hydrogen as a future energy carrier, Wiley-VCH Verlag, Germany 2008.
- [L13] *Y. Maréchal*, The hydrogen bond and the water molecule, Elsevier, Italy 2007.
- [L14] *J. T. Hynes, J.P. Klinman, H.H. Limbach, R. L. Schowen*, Hydrogen transfer reactions, Wiley-VCH Verlag, Germany 2007.
- [L15] *Z. SEN*, Solar energy fundamentals and modeling techniques, Springer-Verlag, UK 2008.
- [L16] *R. Cammack, M. Frey, R. Robson*, Hydrogen as a fuel, Taylor & Francis, London 2001.
- [L17] *J-L. Bobin, E. Huffer, H. Nifenecker*, L'énergie de demain techniques, environnement et économie, EDP Sciences, France 2005.
- [L18] *P.C. Hanlon*, Compressor handbook, McGraw-Hill 2001.
- [L19] *R. A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld*, Green chemistry and catalysis, WILEY-VCH Verlag, Germany 2007.
- [L20] *F. J. Barclay*, Fuel cells, engines and hydrogen an exergy approach, John Wiley 2006.
- [L21] *J. Sheehan, T. Dunahay, J. Benemann, P. Roessler*, Biodiesel from algae, NREL/TP-580-24190 July 1998,
- [L22] *M. R. Patel*, Wind and solar power systems, CRC Press 1999.
- [L23] Hydrogen as an energy carrier and its production by nuclear power, IAEA-TECDOC-1085 Austria May 1999.
- [L24] *M. L.de Souza-Santos*, Solid Fuels Combustion and Gasification, Marcel Dekker, 2004.
- [L25] *T. A. Milne, C.C. Elam, R. J. Evans*, Hydrogen from Biomass State of the Art and Research Challenges, IEA/H2/TR-02/001.
- [L26] *C. Higman M.van der Burgt*, Gasification, GPP 2007.
- [L27] *G. Centi, R. A. van Santen*, Catalysis for renewable, Wiley-VCH Verlag germany 2007.
- [L28] *P. Quaak H. Knoef H. Stassen*, Energy from biomass a review of combustion and gasification technologies, World Bank Technical Paper N° 422 Energy Series, March 1999.
- [L29] *K. Rajeshwar, R. McConnell, S. Licht*, Solar hydrogen generation, Springer 2008.
- [L30] Mémento sur l'énergie, Commissariat à l'énergie atomique 2007.
- [L31] Magazine L'hydrogène, Clefs CEA 50/51 2004-2005.
- [L32] Magazine Les systèmes nucléaires de quatrième génération, Clefs CEA N°55 2007.
- [L33] *F. N. Büchi, M. Inaba, T. J. Schmidt*, Polymer electrolyte fuel cell durability, Springer 2009.
- [L34] *R. C. Bansal M. Goyal*, Activated carbon adsorption, Taylor & Francis Group, 2005.

- [L35] *R. W. Baker*, Membrane technology and applications, John Wiley & Sons, England 2004.
- [L36] *S. C Singhal, K. Kendall*, High temperature solid oxide fuel cells, fundamentals, design and applications, Elsevier 2003.
- [L37] *M. Capderou*, Atlas solaire de l'Algérie, tome 2 aspects énergétiques, OPU 1985.
- [L38] *N. Q. Minh, T. Takahashi*, Science and technology of ceramic fuel cells, Elsevier 1995.
- [L39] *Colleen Spiegel*, PEM fuel cell modeling and simulation using MATLAB, Elsevier 2008.
- [L40] Fuel Cell Handbook, U.S. Department of Energy, USA 2000.
- [L41] *G. Hoogers*, Fuel cell technology handbook, CRC Press Florida 2003.
- [L42] *J. Larminie, A. Dicks*, Fuel cell systems explained, John Wiley & Sons, England 2003.
- [L43] *W. A. van Schalkwijk B. Scrosati*, Advances in lithium-ion batteries, Kluwer, USA 2002.
- [L44] *P. B. Balbuena, Y. Wang*, Lithium-Ion batteries solid-electrolyte interphase, Imperial College Press 2004.
- [L45] *J. Pelmont*, bactéries et environnement T1 et T2, OPU Alger 1995.
- [L46] *J. Pelmont*, Enzymes, OPU, Alger 1993.
- [L47] Nuclear Production of Hydrogen, Third Information Exchange Meeting Oarai, Japan, OECD 2006 NEA No. 6122, 5-7 October 2005.

## Thèses

- [T1] *Julien Labbe*, l'hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés, Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, 2006.
- [T2] *M. Radulescu*, Systèmes de cogénération d'électricité et de chaleur avec piles à combustible de type PEMFC ou SOFC et vaporeformage externe, Thèse de doctorat de Nancy I, 2006.
- [T3] *A. Arsalis*, Thermoeconomic Modeling and Parametric Study of Hybrid Solid Oxide Fuel Cell – Gas Turbine, Master of Science, Blacksburg, Virginia, 2007.
- [T4] *F. Nozahic*, Production de gaz de synthèse par interactions à haute température du gaz, des goudrons et du résidu carboné issus de la pyrolyse de biomasses, Thèse de doctorat de l'université de Toulouse 2008.
- [T5] *Floriane Mermoud*, Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau, de la particule isolée au lit fixe continu, Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse 2006.
- [T6] *Kenneth Weber, Armstrong FRIDAY*, A Microscopic Continuum Model of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Electrode Catalyst Layer, Master of Science, Virginia 2004.
- [T7] *Kanit Vichitphan*, Azotobacter vinelandii Nitrogenase: Effect of Amino-Acid Substitutions at the Gln-191 Residue of the MoFe Protein on Substrate Reduction and CO Inhibition, Ph. D thesis, Blacksburg, Virginia 2001.
- [T8] *Bouchra Belaisaoui*, Généralisation d'une approche de conception de procédés de distillation réactive, application à la production d'hydrogène par le cycle thermochimique I-S, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse 2006.
- [T9] *Charles-Emile Hubert*, Etude du fonctionnement et optimisation de la conception d'un système pile à combustible PEM exploité en cogénération dans le bâtiment, Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris 2005.
- [T10] *Jonathan Hess*, Modélisation de la qualité du biogaz produit par un fermenteur méthanogène et stratégie de régulation en vue de sa valorisation, Thèse de doctorat de l'Université de Nice - Sophia Antipolis 2007.
- [T11] *Pierre Reuse*, Production d'hydrogène dans un réacteur microstructuré, couplage thermique entre le steam reforming et l'oxydation totale du méthanol, Thèse de doctorat de école polytechnique fédérale de lausanne 2003.
- [T12] *Arnstein Norheim*, Experimental investigation of Solid Oxide Fuel Cells using biomass gasification producer gases, Doctoral Thesis, Norwegian University of Science and Technology (NTNU) 2005.

- [T13] *Christian Solli*, Fission or fossil? A Comparative Hybrid Life Cycle Assessment of Two Different Hydrogen Production Methods, Doctoral Thesis, NTNU 2004.
- [T14] *Margrete Hånes Wesenberg*, Gas Heated Steam Reformer Modelling, Doctoral Thesis, NTNU 2006.
- [T15] *Kristina Haraldsson*, On Direct Hydrogen Fuel Cell Vehicles- Modelling and Demonstration, Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology Department of Chemical Engineering and Technology Energy Processes Stockholm, Sweden 2005.
- [T16] *Harald Miland*, Operational Experience and Control Strategies for a Stand-Alone Power System based on Renewable Energy and Hydrogen, Doctoral Thesis, NTNU February 2005.
- [T17] *Anders Hammer Stromman Edgar Hertwich*, Hybrid life cycle assessment of large scale hydrogen production facilities, NTNU 2004.
- [T18] *Kim Johnsen*, Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming in Fluidized Bed Reactors, NTNU 2006.
- [T19] *Samer Rabih*, Contribution à la modélisation de systèmes réversibles de types électrolyseur et pile à hydrogène en vue de leur couplage aux générateurs photovoltaïques, Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse 2008.
- [T20] *R. Rocheleau*, Biohydrogen production final summary report. University of Hawaii 1996-2000.
- [T21], *Severine Busquet*, Etude d'un système autonome de production d'énergie couplant un champ photovoltaïque, un électrolyseur et une pile à combustible : réalisation d'un banc d'essai et modélisation, Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris 2003.
- [T22], *Mihai RADULESCU*, Systèmes de cogénération d'électricité et de chaleur avec piles à combustible de type PEMFC ou SOFC et vaporeformage externe, Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy I, 2006.

## Articles

- [A1] *F. Ayati, A. M'raoui, M. Belhamel, A. Rebai*, Modélisation d'un Système de Production d'Hydrogène Solaire par Electrolyse, *Rev. Energ. Ren.* Vol. 7 (2004) 135-150.
- [A2] *F. Harouadi, B. Mahmah, M. Belhamel, S. Chader, A. M'Raoui et C. Etievant*, Les potentialités d'exploitation d'hydrogène solaire en Algérie dans un cadre euro-maghrébin Partie : Phase d'étude d'opportunité et de faisabilité, *Rev. Energ. Ren.* Vol. 10 N°2 (2007) 181-190.
- [A3] *Michael Seibert, Paul King, Liping Zhang, Lauren Mets, and Maria Ghirardi*, Molecular Engineering of Algal H<sub>2</sub> Production, 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review.
- [A4] *M. L. Ghirardi, S. Kosourov, A. Tsygankov, A. Rubin, and M. Seibert*, Cyclic photobiological algal H<sub>2</sub>-production, U.S. DOE Hydrogen Program Review 2002.
- [A5] *Michael Seibert, Marc Forestier, Liping Zhang and Maria Ghirardi*, Development of an efficient algal H<sub>2</sub> production system, U.S. DOE Hydrogen Program Review 2001.
- [A6] *Ken Varner, Scott Warren and J. A. Turner*, Photoelectrochemical systems for hydrogen production, 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review.
- [A7] *Johanna Ivy*, Summary of Electrolytic Hydrogen Production, Milestone Completion Report September 2004 • NREL/MP-560-36734.
- [A8] *L.L. Kazmerski, K. Broussard*, Solar Photovoltaic Hydrogen: The Technologies and Their Place in Our Roadmaps and Energy Economics August 2004 • NREL/CP-520-36401 Prepared for the 19th European PV Solar Energy Conference and Exhibition Paris, France June 7–11, 2004.
- [A9] *J. Levene, B. Kroposki, and G. Sverdrup*, Wind Energy and Production of Hydrogen and Electricity? Opportunities for Renewable Hydrogen, Conference Paper NREL/CP-560-39534 March 2006, presented at the 2006 POWER-GEN Renewable Energy and Fuels Technical Conference Las Vegas.
- [A10] *B. Kroposki, J. Levene, and K. Harrison, P.K. Sen, F. Novachek*, Electrolysis: Information and Opportunities for Electric Power Utilities, Technical Report NREL/TP-581-40605 September 2006.

- [A11] *Amitava Roy, Simon Watson, David Infield*, Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006).
- [A12] *A. Deschamps, C. Etievant, V. Fateev, S. Grigoriev, A. Kalinnikov, P. Millet, V. Porembsky, C. Puyenchet*, Development of advanced PEM water electrolyzers, (World Hydrogen Energy Conference) WHEC 16 / 13-16 June 2006 – Lyon France.
- [A13] *Stefan Czernik, Richard French, Calvin Feik, and Esteban Chornet*, Production of hydrogen from post-consumer wastes, 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review.
- [A14] *Robert J. Evans, Stefan Czernik, Esteban Chornet, Calvin J. Feik*, Engineering scale up of renewable hydrogen production by catalytic steam reforming of peanut shells pyrolysis products, 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review.
- [A15] *P.J. de Wild*, Catalytic production of hydrogen from methanol, *Revue Catalysis Today*, Vol. 60, Nos. 1-2, pp. 3-10, 1999.
- [A16] *J. Sigurvinsson, C. Mansilla, B. Arnason, A. Bontemps, A. Maréchal, T. I. Sigfusson, F. Werkoff*, Heat transfer problems for the production of hydrogen from geothermal energy, Heat SET 2005 Grenoble, France.
- [A17] *R. Derwent, P. Simmonds, S. O'Doherty, A. Manning, W. Collins, D. Stevenson*, Global environmental impacts of the hydrogen economy, *Int. J. Nuclear Hydrogen Production and Application*, Vol. 1, No. 1, 2006.
- [A18] *M. Singh, J. Moore and W. Shadis, P. Patterson*, Hydrogen demand, production, and cost by region to 2050, Argonne National Laboratory, 2005.
- [A19] *J. Ohi*, Hydrogen Codes and Standards, U.S. DOE Hydrogen Program Review 2002.
- [A20] *T. Mizuno, T. Akimoto, T. Ohmori*, Confirmation of anomalous hydrogen generation by plasma electrolysis, 4th Meeting of Japan CF Research Society, Iwate Japan 2003.
- [A21] *S. Almogren, T. N. Veziroglu*, Solar-hydrogen energy system for Saudi Arabia, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 1181 – 1190.
- [A22] *S. K'elouwani, K. Agbossou, R. Chahine*, Model for energy conversion in renewable energy system with hydrogen storage, *Journal of Power Sources* 140 (2005) 392–399.
- [A23] *N. Saravanana, G. Nagarajana, C. Dhanasekaranb, K.M. Kalaiselvanb*, Experimental investigation of hydrogen port fuel injection in DI diesel engine, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 4071 – 4080.
- [A24] *R. Boudries-Khellaf et A. Khellaf*, Estimation de la production de l'hydrogène solaire au sud algérien, *Rev. Energ. Ren.* 73-77 ICPWE 2003.
- [A25] *Chader Samira, Belhamel Maiouf et Spyros Agathos*, Procèdes biologiques de production de l'hydrogène, aperçu et perspectives, 2IWH 2007, 27-29 October 2007, Ghardaïa Alegria.
- [A26] *B. Laoun*, Thermodynamics aspect of high pressure hydrogen production by water electrolysis, *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 10 N°3 (2007) 435 – 444.
- [A27] *S. Chader, H. Hacene, M. Belhamel et S. Agathos* Etudes des procédés de production biologiques de l'hydrogène, *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 10 N°4 (2007) 497 – 505.

## **Abstract**

Hydrogen produced from renewable resources, promises ultimate relief from increased energy demands, air pollution, and rising energy costs. Hydrogen, one of the most abundant elements in nature, can be produced from many feedstocks anywhere in the world. Our energy needs, from transportation to electric power generation, can be satisfied while being less polluting. Additionally, it is the perfect partner for renewable since it offers renewable a means of storage, and his combustion made water. Algeria has important potential of hydrogen production especially with solar energy then commercialization by way of the network of pipeline.

Key Word : hydrogen, energy renewable, energy storage, own combustible.

## **Résumé**

Un hydrogène produit à partir des sources renouvelables est une solution pour la demande croissant en énergie, la pollution de l'air et les couts élevé des carburants. L'hydrogène est un des éléments les plus abondant dans la nature et peut être produit à partir de différents matière premiers et partout .en plus c'est le parfaite partenaire des énergies renouvelables car c'est un moyenne de stockage recyclables et sa combustion ne produit que de l'eau. L'Algérie à un important potentiel de production d'hydrogène surtout avec l'énergie solaire puis sa commercialisation via le réseau de gazoduc.

Mots clé : hydrogène, énergie renouvelable, stockage d'énergie, combustible propre,

## **المخلص**

الهيدروجين المنتج باستخدام الطاقات المتجددة يعتبر حلا لتزايد الطلب على الطاقة, تلوث الهواء و ارتفاع أسعار الوقود الهيدروجين هو عنصر الأكثر انتشارا في الطبيعة و يمكن إنتاجه من مواد أولية مختلفة و في كل مكان بالإضافة إلى ذلك هو الرفيق الأمثل للطاقات المتجددة لأنه طريقة تخزين مسترجعة و احتراقه ينتج الماء فقط. الجزائر تمتلك إمكانيات معتبرة لإنتاج الهيدروجين خاصة باستخدام الطاقة الشمسية و تسويقه مع الغاز الطبيعي.

كلمات مفتاحيه: الهيدروجين, الطاقات المتجددة, تخزين الطاقة, وقود نقي.