



Université Libre de Bruxelles

Institut de Gestion de l'Environnement et de l'Aménagement du Territoire

Faculté des Sciences

* * *

Master en Sciences et Gestion de l'Environnement

Etude de faisabilité de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur alternatif d'énergie

Mémoire de Fin d'Etudes présenté par
VISEUR, Mathieu

En vue de l'obtention du grade académique de
Master en Sciences et Gestion de l'Environnement

Année Académique 2007 – 2008

Directeur : Mr Marc Degrez
Co - Directeur : Mr Michel Huart

Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs les professeurs Marc Degrez et Michel Huart pour leurs conseils.

Je remercie aussi chaleureusement ma famille et mes amis pour leur soutien, leur patience et leurs encouragements.

Table des matières

| | |
|--|------------|
| TABLE DES MATIÈRES..... | III |
| INDEX DES FIGURES | V |
| INDEX DES TABLEUX..... | V |
| ABSTRACT | VI |
| 1. INTRODUCTION..... | 1 |
| 2. HISTORIQUE ET ENJEUX..... | 3 |
| 3. CARACTÉRISTIQUES DE L'HYDROGÈNE | 6 |
| 4. PRODUCTION DE L'HYDROGÈNE | 8 |
| 4.1 INTRODUCTION | 8 |
| 4.2 LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR VAPOREFORMAGE | 8 |
| 4.2.1 Principe de base..... | 8 |
| 4.2.2 Vaporeformage du gaz naturel..... | 9 |
| 4.2.3 Améliorations, innovations et perspectives d'avenir..... | 11 |
| 4.3 LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR OXYDATION PARTIELLE..... | 12 |
| 4.3.1 Principe de base..... | 12 |
| 4.3.2 Oxydation partielle de résidu sous vide | 13 |
| 4.3.3 Oxydation partielle de gaz naturel..... | 14 |
| 4.3.4 Gazéification de charbon..... | 15 |
| 4.4 PRODUCTION PAR ÉLECTROLYSE DE L'EAU..... | 16 |
| 4.4.1 Principe de base..... | 16 |
| 4.4.2 Détails de la technologie..... | 16 |
| 4.4.3 Electrolyse alcaline..... | 17 |
| 4.4.4 Electrolyse PEM | 18 |
| 4.4.5 Perspectives d'avenir | 19 |
| 4.5 LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR DISSOCIATION DE L'EAU À PARTIR D'UN RÉACTEUR NUCLÉAIRE..... | 20 |
| 4.5.1 Principe de base..... | 20 |
| 4.5.2 Détails de la technologie : électrolyse à haute température associée à un réacteur nucléaire | 20 |
| 4.5.3 Perspectives d'avenir | 23 |
| 4.6 DÉCOMPOSITION DE L'EAU PAR CYCLE THERMOCHIMIQUE | 23 |
| 4.6.1 Principe de base..... | 23 |
| 4.6.2 Détails de la technologie : Cycle thermochimique iode/soufre..... | 24 |
| 4.6.3 Perspectives d'avenir et améliorations techniques..... | 25 |
| 4.7 PHOTO-ÉLECTROLYSE DE L'EAU..... | 27 |
| 4.7.1 Principe de base..... | 27 |
| 4.7.2 Détails de la technologie..... | 27 |
| 4.7.3 Perspectives d'avenir et améliorations techniques..... | 28 |
| 4.8 PRODUCTION PAR TRANSFORMATION THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE | 29 |
| 4.8.1 Principe de base..... | 29 |
| 4.8.2 Détails de la technologie..... | 29 |
| 4.8.3 Perspectives d'avenir et améliorations techniques..... | 31 |
| 4.9 BIOPRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR DES MICRO-ORGANISMES PHOTOSYNTHÉTIQUES | 33 |
| 4.9.1 Principe de base..... | 33 |
| 4.9.2 Verrous et stratégies scientifiques..... | 34 |
| 4.9.3 Etat des recherches et perspectives d'avenir..... | 34 |
| 4.10 CONCLUSION ET PERSPECTIVES DE LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE | 35 |
| 4.10.1 Production d'hydrogène à partir d'énergie fossile | 35 |
| 4.10.2 Production d'hydrogène par électrolyse..... | 36 |
| 4.10.3 Production d'hydrogène à partir d'énergie renouvelable..... | 37 |
| 4.10.4 Conclusion..... | 44 |
| 5. UTILISATIONS DE L'HYDROGÈNE..... | 45 |
| 5.1 INTRODUCTION | 45 |
| 5.2 MOTEURS THERMIQUES À HYDROGÈNE | 45 |
| 5.2.1 Principe de base..... | 45 |
| 5.2.2 Rappel du principe du moteur thermique, application à l'hydrogène..... | 45 |
| 5.2.3 Applications | 47 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 5.3 | PILES À COMBUSTIBLE | 49 |
| 5.3.1 | <i>Fonctionnement d'une pile à combustible : principes de base</i> | 49 |
| 5.3.2 | <i>Détail de la technologie</i> | 50 |
| 5.3.3 | <i>Différentes piles à combustible</i> | 51 |
| 5.3.4 | <i>La pile alcaline, pile AFC (Alkaline Fuel Cell)</i> | 53 |
| 5.3.5 | <i>La pile à combustible à membrane échangeuse de protons, pile PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)</i> 53 | 53 |
| 5.3.6 | <i>La pile à méthanol, pile DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)</i> | 57 |
| 5.3.7 | <i>La pile à acide phosphorique, pile PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)</i> | 58 |
| 5.3.8 | <i>La pile à carbonate fondu, pile MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)</i> | 59 |
| 5.3.9 | <i>La pile à oxyde solide, pile SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)</i> | 61 |
| 5.4 | CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES SUR LES DIFFÉRENTES APPLICATIONS | 63 |
| 6. | DISTRIBUTION ET STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE | 66 |
| 6.1 | INTRODUCTION | 66 |
| 6.2 | STOCKAGE ET DISTRIBUTION SOUS FORME DE GAZ | 66 |
| 6.2.1 | <i>Stockage</i> | 66 |
| 6.2.2 | <i>Transport et distribution</i> | 69 |
| 6.3 | STOCKAGE ET DISTRIBUTION SOUS FORME LIQUIDE | 71 |
| 6.3.1 | <i>Stockage</i> | 71 |
| 6.3.2 | <i>Transport et distribution</i> | 73 |
| 6.4 | STOCKAGE ET DISTRIBUTION SOUS FORME SOLIDE | 74 |
| 6.4.1 | <i>Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbons actifs</i> | 74 |
| 6.4.2 | <i>Stockage de l'hydrogène par adsorption sur nanotubes de carbone</i> | 75 |
| 6.4.3 | <i>Stockage dans les hydrures ou stockage par absorption</i> | 75 |
| 6.4.4 | <i>Stockage de l'hydrogène dans des billes de verre</i> | 77 |
| 6.4.5 | <i>Distribution</i> | 77 |
| 6.5 | CONCLUSION ET PERSPECTIVES SUR LA DISTRIBUTION ET LE STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE | 77 |
| 7. | ECONOMIE HYDROGÈNE ? | 80 |
| 7.1 | INTRODUCTION | 80 |
| 7.2 | CONSIDÉRATIONS ENVIRONNEMENTALES | 80 |
| 7.3 | CONSIDÉRATIONS ÉCONOMIQUES | 83 |
| 7.4 | CONSIDÉRATIONS POLITIQUES ET SOCIALES | 84 |
| 7.5 | EXEMPLES | 85 |
| 7.5.1 | <i>L'économie hydrogène en Islande</i> | 85 |
| 7.5.2 | <i>Le projet éolien-hydrogène d'Utsira</i> | 86 |
| 7.5.3 | <i>Le Canada</i> | 87 |
| 8. | CONCLUSIONS..... | 90 |
| | BIBLIOGRAPHIE | 92 |

Index des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1 : La filière hydrogène : production, distribution, stockage et utilisations [29] | 2 |
| Figure 2 : Schéma d'une installation de production d'hydrogène par vaporeformage..... | 9 |
| Figure 3 : schéma de principe de l'oxydation partielle selon le procédé Shell..... | 13 |
| Figure 4 : Cellule d'électrolyse de l'eau [11] | 17 |
| Figure 5 : Réacteur à très haute température (RTHT ou VHTR) [12] | 22 |
| Figure 6 : cellule d'électrolyse haute température : configuration tubulaire [35]..... | 22 |
| Figure 7 : Représentation schématique du cycle I-S [12]..... | 25 |
| Figure 8 : Schéma de principe de la décomposition photochimique de l'eau [35] | 27 |
| Figure 9 : Schéma de la transformation thermochimique de la biomasse [3]..... | 31 |
| Figure 10 : bio-production d'hydrogène | 34 |
| Figure 12 : Rendement d'une pile H_2/O_2 (carrés) comparé au rendement de Carnot (losanges) en fonction de la température (en K) [15]..... | 51 |
| Figure 14 : Résultats « du puits à la roue » des principales filières hydrogène (Source : « Well-to-Wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context », EUCAR, JRC, CONCAWE, November 2003)..... | 82 |
| Figure 15 : production décentralisée exploitant les ressources renouvelables et les moyens de stockage [33] | 91 |

Index des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau 1 : Caractéristiques de l'hydrogène [2]..... | 6 |
| Tableau 2 : Vaporeformage du gaz naturel en quelques chiffres | 10 |
| Tableau 3 : Oxydation partielle du gaz naturel en quelques chiffres | 14 |
| Tableau 4 : Réactions au sein du gazéifieur | 15 |
| Tableau 5 : Les différents types de piles à combustible (voir [24])..... | 52 |
| Tableau 6 : Principales caractéristiques de la pile PC25C de ONSI Corp [10]..... | 59 |

Abstract

En cette période de crise où les préoccupations environnementales prennent une ampleur considérable, l'hydrogène et la pile à combustible sont présentés comme les technologies apportant l'une des solutions, voire LA solution, aux problématiques des gaz à effet de serre et d'approvisionnement énergétique. Ce travail décrit le statut actuel du développement des technologies produisant ou utilisant l'hydrogène.

La pile à combustible (PAC) et l'hydrogène semblent être des découvertes récentes mais il n'en est rien. Le premier modèle de laboratoire d'une pile à combustible a été réalisé en 1839 par Sir William R. Grove.

Bien que l'hydrogène soit l'élément le plus abondant dans l'univers, il n'existe pas à l'état naturel sur la terre mais se retrouve lié à d'autres atomes (C, O, N), par exemple sous forme d'eau ou d'hydrocarbures. Pour le produire, il est donc nécessaire d'avoir une source d'hydrogène (gaz naturel, eau, etc.) et une source d'énergie. La production annuelle d'hydrogène est actuellement d'environ 550 milliards de Nm³/an.

Actuellement, l'essentiel de l'hydrogène est produit à partir de combustibles fossiles et est principalement destiné à l'industrie du raffinage pétrolier et à l'industrie chimique. Cette filière peut être évidemment aussi utilisable pour fournir de l'hydrogène utilisé comme vecteur d'énergie mais les importantes quantités de CO₂ qu'elle rejette en diminuent lourdement l'intérêt, à moins que ce dernier puisse être utilisé ou séquestré. Les principaux défis sont d'assurer une production d'hydrogène durable, à grande échelle, à bas coût et ayant un impact environnemental réduit. À moyen terme, la production d'hydrogène à partir d'énergies fossiles pourrait être couplée à d'autres méthodes de production comme l'électrolyse de l'eau, la dissociation de l'eau à partir d'un réacteur nucléaire, les cycles thermochimiques, la photo-électrolyse de l'eau, la transformation thermochimique de la biomasse et la bioproduction par des microorganismes photosynthétiques. Dans ces modes de production, l'hydrogène servirait comme stockage des énergies pour les applications portables ou pour les pics de demande d'énergie. À plus long terme, au plus les nouvelles technologies se développent, au plus les rendements augmentent et les coûts diminuent, et donc au plus ce panel de production d'énergie pourrait s'orienter vers la production d'hydrogène à partir d'énergies renouvelables.

Quant à l'utilisation de l'hydrogène, le choix technologique sera différent selon les différentes applications. Etant donné le rendement énergétique plus important et croissant pour les piles à combustible par rapport à celui des moteurs thermiques, ces PAC pourraient augmenter de manière conséquente leurs parts de marché pour les utilisations aussi bien stationnaires que mobiles. Mais des verrous technologiques majeurs sont à solutionner avant d'envisager la commercialisation à grande échelle de la pile à combustible. Deux de ces problèmes sont la distribution et le stockage de l'hydrogène. En effet, le choix du mode de stockage et de distribution s'avère très ardu car les différentes technologies (sous pression, liquide ou solide) en concurrence présentent chacune des avantages et des inconvénients. Les stockages sous forme liquide et sous forme gazeuse sont utilisés tous les deux de part le monde pour diverses applications stationnaires ou mobiles. Les stockages sous forme solide sont à l'état de recherche et développement mais s'avèrent prometteurs pour l'avenir. Finalement, dans l'état de l'art actuel, il est certain que de nombreuses études doivent encore se poursuivre. Etant donné les pertes lors du stockage et de la distribution, il s'avère que pour que l'utilisation de l'hydrogène soit rentable à tout point de vue, il est nécessaire de limiter au maximum les transports et donc de multiplier les points de production de l'hydrogène et de se tourner vers des productions décentralisées.

D'un point de vue économique, si les prix des combustibles fossiles continuent à croître et si l'industrialisation des technologies de l'hydrogène continue son cours, celles-ci deviendront compétitives et pourront être commercialisées à grande échelle, ce qui en réduira encore les prix.

D'un point de vue sociopolitique, pour que l'hydrogène soit accepté par le public, il est impératif que les gouvernements communiquent et surtout promeuvent l'hydrogène en gardant une stratégie de développement de cette technologie.

Finalement, étant donné la mutation en devenir des réseaux énergétiques vers une production plus décentralisée, exploitant davantage les ressources renouvelables et les moyens de stockage, l'hydrogène aura de plus en plus sa place, une place de choix dans le panel des vecteurs d'énergie mais il n'est pas l'énergie miracle qui remplacera intégralement les combustibles fossiles. D'ailleurs, de nombreuses actions sont encore à mener pour que l'hydrogène entre dans notre vie quotidienne.

1. Introduction

En ces temps où les changements climatiques commencent réellement à se faire sentir, où les ressources pétrolières s'épuisent, où les guerres et affrontements pour le pétrole font rage, où les inégalités entre riches et pauvres s'accroissent, et où finalement une crise mondiale et humanitaire se profile, quelle solution, quelle échappatoire reste-t-il à notre société pour sortir de ce marasme ?

La pile à combustible est présentée comme une technologie d'avenir et l'hydrogène comme l'un des vecteurs d'énergie alternatifs au pétrole. Mais qu'en est-il vraiment ? L'hydrogène est-il LA solution à toute la problématique de l'approvisionnement énergétique ? Ou encore l'économie hydrogène n'en est-elle qu'une partie ou alors n'est-elle qu'une utopie, voire un prétexte, prôné par quelques scientifiques persuadés que la science et la technologie sauveront notre planète sans nécessiter un changement radical de nos modes de vie ?

L'objectif de ce travail est de faire un état des lieux des technologies produisant ou utilisant l'hydrogène afin d'apporter des éléments de réponses à l'ensemble des questions ci-dessus.

La méthodologie de l'étude de faisabilité faite ci-dessous est d'abord technologique, puis chaque partie est conclue par une analyse environnementale et multidisciplinaire. Les verrous technologiques et autres freins au développement de l'économie hydrogène seront aussi abordés et diverses critiques seront faites à ce propos. Il en découlera une réflexion sur la viabilité et les perspectives d'avenir de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie.

Dans un premier temps, un petit historique décrira donc les débuts des technologies basées sur l'hydrogène et les enjeux seront alors énoncés eux-aussi afin de bien définir le contexte dans lequel s'inscrit la réflexion menée.

Ensuite, d'une part, les différentes voies de synthèse de l'hydrogène seront exposées et comparées afin de déterminer quels sont leurs avantages et inconvénients respectifs et finalement quelle semble être la stratégie de production qui semble la plus adéquate pour un avenir durable. Cet exposé traitera aussi bien des voies de synthèse traditionnelles basées sur les énergies fossiles, que de celles plus innovantes basées sur les énergies renouvelables ou d'autres techniques encore en recherche et développement.

D'autre part, ce travail présentera alors les diverses technologies utilisant de l'hydrogène, telles que le moteur à combustion mais surtout les multiples types de pile à combustible. Cette partie comparera enfin ces technologies afin de définir quelles sont les applications pour lesquelles elles sont les mieux adaptées. Enfin, la dernière partie technique traitera de la problématique liée au stockage et à la distribution de l'hydrogène en exposant là aussi les différentes technologies et leurs avantages et inconvénients respectifs.

Dans un second temps, une réflexion prendra en considération la possibilité d'une économie hydrogène en abordant les aspects environnementaux, économiques et sociopolitiques. Cette réflexion reprendra et développera ces aspects déjà exposés en partie dans les paragraphes et chapitres précédents. Pour terminer cette réflexion, quelques exemples pratiques d'économie hydrogène seront exposés pour illustrer ces considérations.

Enfin, une conclusion basée sur tous les propos présentés précédemment terminera ce travail en tentant d'apporter au lecteur une réponse aux questions posées dans cette introduction.

Ce travail a donc pour objectif principal d'analyser la viabilité de la filière hydrogène comme vecteur d'énergie alternatif aux énergies fossiles, en réalisant un bilan environnemental, économique et sociopolitique des diverses étapes de cette filière depuis la production à l'utilisation en passant par la distribution et le stockage (voir *Figure 1*).

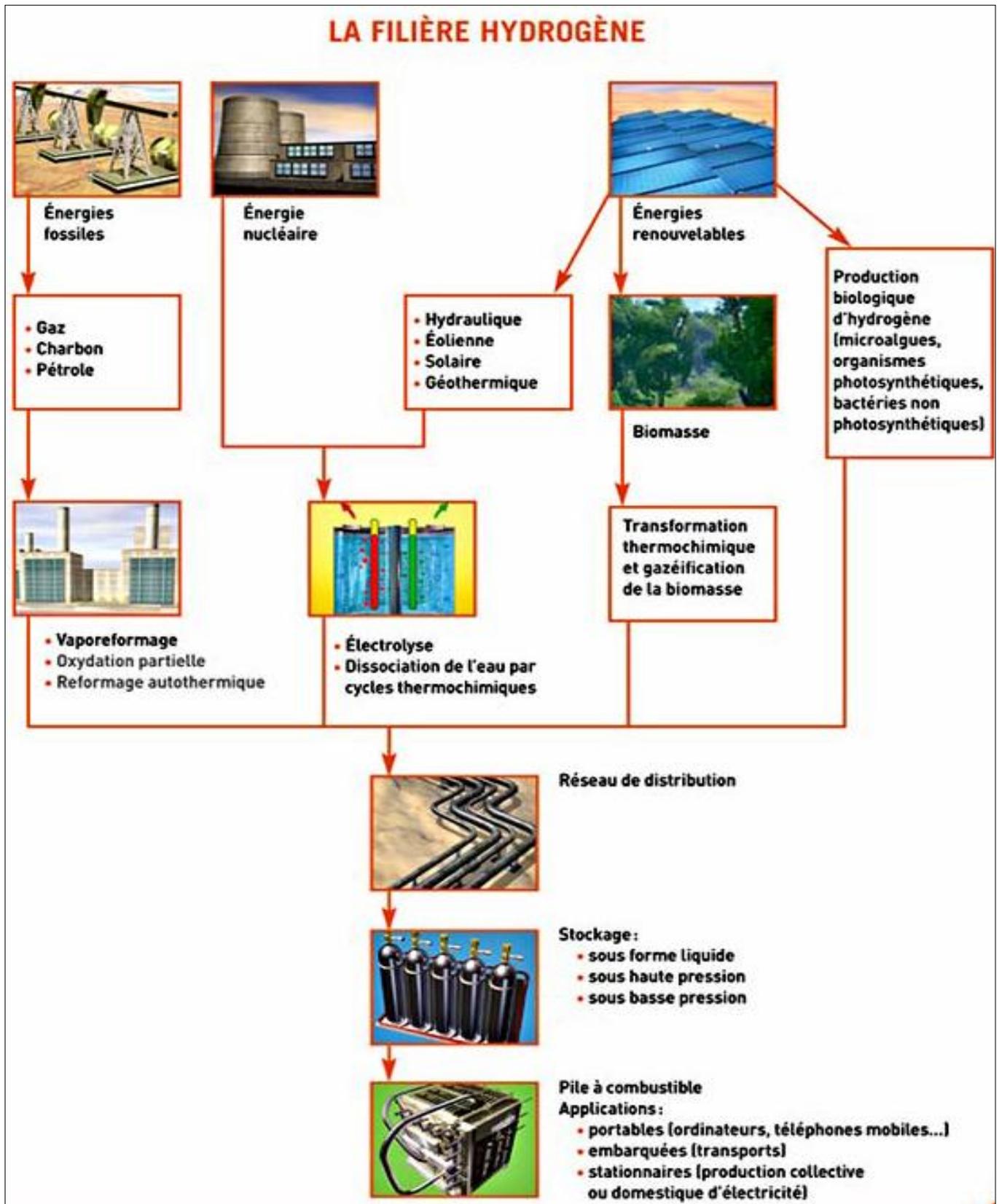


Figure 1 : La filière hydrogène : production, distribution, stockage et utilisations [29]

2. Historique et Enjeux¹

La pile à combustible (PAC) et l'hydrogène semblent être des découvertes récentes, apparues il y a peu mais il n'en est rien.

En fait, c'est au 16^e siècle que Paracelse, alchimiste, produit de l'hydrogène pour la première fois en versant du Vitriol sur du fer en poudre et découvre ainsi, un gaz qui brûle au contact de l'air.

Découvert et reconnu comme une substance distincte en 1766 par Henry Cavendish, l'hydrogène doit son nom au français Lavoisier, qui vient du grec "hydro" (*hudôr*), "eau" et "gène" (*gennen*), « engendrer ».

Bien que l'hydrogène soit l'élément le plus abondant dans l'univers, il n'existe pas à l'état naturel sur la terre mais se retrouve plutôt lié à d'autres atomes (C, O, N), par exemple sous forme d'eau ou d'hydrocarbures. Pour le produire, il est donc nécessaire d'avoir une source d'hydrogène à proprement parler (gaz naturel, eau, etc.) et une source d'énergie. Ces sources peuvent se confondre, comme dans le cas d'une production à partir de gaz naturel, ou être complètement distinctes, comme c'est le cas dans la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau (la source d'énergie est l'électricité et la source d'hydrogène est l'eau).

Plus tard, au cours du 18^e siècle, un chimiste français, Jacques Charles expérimente la faible densité de l'hydrogène sur des bulles de savon. Les frères Montgolfier font aussi des essais avec l'hydrogène dans des ballons en papier. Mais le gaz se perd à travers les parois, ce qui entraîne une montée momentanée. Puis leurs travaux s'orientent vers l'air chaud. Mais Charles continue ses recherches et trouve un moyen d'utiliser l'hydrogène dans les aérostats des frères Montgolfier. Le 27 août 1783, Jacques Charles fait voler un ballon d'hydrogène devant 300 000 personnes. En continuant, en 1794, le ballon "L'Entrepreneur" permet de voler à 300 mètres et de déjouer les mouvements de l'armée Autrichienne et ainsi de gagner la bataille de Fleurus.

Durant le 19^e siècle, plusieurs découvertes sont réalisées et l'hydrogène devient de plus en plus connu. En 1804, Louis Joseph Gay Lussac et l'Allemand Alexander von Humboldt présentent à l'Académie des Science leurs travaux sur les gaz, montrant que l'oxygène et l'hydrogène s'unissent pour former de l'eau dans la proportion de un d'oxygène pour deux d'hydrogène.

En 1838, le principe de fonctionnement de la technologie de la pile à combustible est découvert par le suisse Christian Friedrich Schönbein qui, par électrolyse de l'eau, parvint à obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène par passage d'un courant électrique dans deux électrodes plongées dans un tube en U rempli d'eau et qui observa qu'en coupant ce courant, les gaz donnaient lieu à un courant électrique de sens inverse dans le circuit extérieur au tube. Le premier modèle de laboratoire d'une pile à combustible a été réalisé par un avocat anglais, Sir William R. Grove, chercheur amateur en électrochimie dans la période 1839-1842. Ce modèle fonctionne à l'hydrogène et à l'oxygène, à basse température, avec des électrodes poreuses de platine et de l'acide sulfurique comme électrolyte.

A l'exception de quelques tentatives de développement à la fin du XIX^e siècle, la technologie de la PAC en restera au statut de curiosité scientifique durant pratiquement une centaine d'années.

Néanmoins, la recherche et le développement à propos de l'hydrogène se poursuivent. En 1883, le professeur Wroblewski liquéfie l'hydrogène. En 1898, James Dewar récupère l'hydrogène en un bain statique stable et en 1900, les Allemands, Fritz Haber et Carl Bosch inventent le procédé de synthèse de l'ammoniac.

Le très long laps de temps entre la réalisation du premier modèle de pile à combustible et ses premières utilisations pratiques s'explique par le très fort développement des autres types de générateurs d'énergie électrique et par le fait que le coût des matériaux utilisés dans la pile à combustible reste encore actuellement élevé.

Néanmoins, en 1932, Francis T. Bacon, scientifique anglais, entreprend une série d'études au sujet de la pile à combustible et réalise un premier prototype, ayant un électrolyte alcalin et des électrodes poreuses de nickel et d'oxydes de nickel, développant une densité de courant de 1A/cm² pour une tension de 0,8V et une puissance de 1kW en 1953, puis de 5kW en 1959. Toutefois, la découverte et l'industrialisation de la dynamo mirent au placard la pile à combustible jusqu'aux années 1960.

¹ Sources : voir documents ([24], [11], [25], [26], [27], [28], [29])

La consécration surviendra en 1963 lorsque ce prototype servira de modèle pour les futures piles à combustible utilisées lors des missions spatiales Gemini (1963) et Apollo (1968). Ces générateurs sont les premières piles à combustible ayant une utilisation réelle. Les réalisations de Bacon suscitent alors un intérêt scientifique et industriel considérable et des programmes de recherche sont initiés dans les principaux pays développés.

Ensuite, une pile de 20 kW fut utilisée par l'U.S. Navy dans un sous-marin, elle était capable de fonctionner à une profondeur de 6000 m. Les premiers prototypes de véhicules avec pile embarquée apparaissent aux Etats-Unis avec une pile de 15 kW pour un tracteur électrique (Allis-Chalmers Manufacturing Company), puis avec une pile de 6 kW pour une Austin A40 à propulsion électrique associée. Cette voiture qui utilisait de l'hydrogène sous pression et avait une autonomie de 300 km a fonctionné pendant 3 ans en effectuant plus de 16.000 km. Par la suite, la technologie des piles va profiter des travaux sur les véhicules électriques et hybrides.

En 1970, Du Pont S.A. met au point le *Nafion*®, membrane polymère destinée à l'origine à la pétrochimie. Cette découverte va permettre de relancer les travaux sur les piles à membrane.

Depuis les années 1970, de nombreux efforts de recherche ont été entrepris par de grands groupes industriels, très souvent aidés par des fonds publics, dans le cadre de programmes nationaux ou multinationaux de diversification énergétique ou de protection de l'environnement. Beaucoup de ces recherches effectuées dans les années 70 et 80 ont débouché sur de nombreux progrès technologiques mais aussi à un début de prise de conscience sur la nécessité de trouver des moyens de production d'énergie moins polluants, sur les réserves limitées en énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon) et les incertitudes liées à leur approvisionnement, sur l'augmentation des besoins énergétiques à l'échelle mondiale et enfin sur l'intérêt d'une production d'électricité décentralisée. De plus, les nuisances sonores sont très faibles, ce qui facilite l'insertion urbaine. En 1973, General Motors et Ford présentent des prototypes de véhicules fonctionnant grâce à une pile à combustible. L'un des moments clefs du développement des recherches sur les piles à combustible est le premier choc pétrolier de 1973. Pour la première fois apparaît la nécessité d'être indépendant sur le plan énergétique. Ceci accélère les recherches tant aux Etats-Unis qu'en Europe et au Japon. Les recherches menées pendant cette période seront essentiellement fondamentales et viseront à développer et améliorer les différents composants de la pile: membrane, électrodes, électrolyte ainsi que tous les périphériques: compresseurs, échangeurs, systèmes de stockage, de distribution et production de l'hydrogène. Tout en se révélant fiables, ces systèmes sont encore limités. En 1977, une installation de 1 MW est mise en place, suivie d'une installation de 4,5 MW en 1983 à New York.

Les entreprises du secteur automobile consacrent une part importante de leur capital pour faire progresser la recherche. Elles ne sont plus les seules, puisque le secteur des appareils mobiles s'y intéresse de plus en plus. Ce phénomène concerne toutes les entreprises ayant une activité en rapport avec l'énergie. Malgré quelques réussites, les piles restent à cette époque fort coûteuses, de faible durée de vie, et avec un volume et un poids trop importants pour être insérées dans un véhicule.

Depuis le début des années 1990, elles suscitent un nouvel intérêt qui semble s'être encore accru durant cette dernière période 2003-2005. Les prises de position du gouvernement américain en faveur de l'hydrogène et les engagements des instances européennes ont sans doute contribué au regain d'intérêt.

L'un des facteurs déterminants de cette évolution vient des problèmes climatiques et de la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre (notamment de CO₂). On recherche des moyens de production d'énergie moins polluants, notamment en accentuant la part du renouvelable dans le mix européen ou en améliorant l'efficacité énergétique. L'Union Européenne s'est engagée à Kyoto à réduire ses émissions de gaz à effet de serre de 8 pourcents par rapport à 1990 d'ici 2008-2012. Des réductions encore plus importantes (20%)¹ sont prévues pour 2020 par les ministres de l'environnement des UE27. La diminution réalisée en 2002 par rapport à 1990 pour les pays de l'UE15 est de 2,9 pourcents : sans mesure supplémentaire, l'objectif semble donc difficile à atteindre.

Un autre facteur clef vient des réserves limitées en énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon) et des incertitudes liées à leur approvisionnement. Ces énergies fossiles sont pour la plupart des pays industrialisés un facteur de dépendance énergétique important. Les tensions actuelles au Moyen Orient,

¹ Sources voir page 3 du document [29]

les problèmes connus avec le Venezuela début 2003 ne font que renforcer la nécessité de trouver une source d'énergie dont l'approvisionnement soit plus fiable. L'Union Européenne autant que les USA ont ainsi mis la sécurité des approvisionnements au premier plan de leurs préoccupations. Mais au delà de la sécurité des approvisionnements, il y a la quantité limitée des énergies fossiles.

Par ailleurs, l'accroissement de la population mondiale et l'industrialisation des pays en voie de développement va entraîner à terme une augmentation des besoins énergétiques (électricité...). Dans le domaine automobile, malgré les progrès des moteurs en termes de consommation, les besoins globaux en pétrole sont en augmentation du fait de la croissance du nombre des véhicules au niveau mondial et de l'augmentation des distances parcourues.

Depuis 2004, le monde est passé dans un univers où l'énergie est chère. Le baril à plus de 120 dollars a mis un bémol à l'assurance d'une énergie bon marché. Dans cet environnement, les piles pourraient devenir intéressantes.

Enfin, les coupures d'électricité en Italie, à Londres et aux Etats Unis en 2003 mettent en relief les faiblesses du réseau électrique et de la production centralisée et mettent en valeur un moyen de production plus délocalisé.

L'hydrogène apparaît donc comme un bon candidat-vecteur car adapté en amont à la plupart des sources d'énergie primaire pour sa production (des hydrocarbures fossiles jusqu'aux sources renouvelables et nucléaires pour le long terme) et en aval comme source d'énergie chimique idéale pour les piles à combustibles et les moteurs thermiques.

Durant ces dernières années, de nombreuses entreprises développent des piles ou leurs composants; des salons tournant autour de la pile et de l'hydrogène sont organisés régulièrement; les centres de recherche, universités et gouvernements s'impliquent dans les projets de recherche et développement "piles à combustible" et enfin, des programmes sont mis en place pour les tester dans des applications quotidiennes : dans les transports, DaimlerChrysler compte une centaine de véhicules en circulation début 2005 ; des bus à pile sont apparus dans les rues Européennes : depuis le premier lancé dans les rues de Madrid en mai 2003, d'autres sont apparus notamment à Stuttgart, Hambourg, Barcelone, Porto, Stockholm, Londres. D'autres véhicules circulent aux Etats-Unis et au Japon. Des piles sont installées, par exemple en Allemagne, pour tester les applications résidentielles. Des fabricants d'ordinateurs ont montré les premiers portables avec pile dès 2004.

Mais, malgré le prix du baril pétrole, il n'y a toujours pas de véritable percée sur le marché des piles et de l'hydrogène. Même si articles, reportages, déclarations se succèdent, et si les piles sont présentées comme la solution à terme dans les transports (surtout automobile mais aussi maritime et aérien), la production d'électricité (et de chaleur), l'alimentation des portables (téléphone et ordinateurs), le chemin reste long jusqu'à leur éventuelle percée dans l'une de ces applications.

En 2009, il semble que les PAC fonctionnant au méthanol destinées à alimenter l'électronique portable seront commercialisées avant celles destinées à l'industrie automobile.

Ce n'est qu'en mi-2007 que sous l'égide du Japon, un début de réflexion sur des normes, règles et standards de fabrication et de sûreté a commencé, de manière à faciliter l'usage généralisé de ces PAC. Le Japon espère ainsi réduire ses émissions de CO₂ liées à la petite électronique, en proposant par ailleurs des batteries dont l'autonomie sera multipliée par trois.

En fait, l'un des importants verrous technologiques pour l'utilisation de l'hydrogène est le stockage de celui-ci (voir §6). Le stockage doit permettre d'une part un haut degré de sécurité et d'autre part, des facilités d'usage en terme de capacités de stockage et de dynamique de stockage/déstockage pour permettre à différentes applications de fonctionner dans des conditions techniques acceptables. Pour que l'hydrogène devienne une solution viable aux problèmes que les besoins d'énergie posent à l'environnement, les procédés de stockage devront donc être sûrs, économiques et adaptés à une multitude d'utilisations dans le futur : applications mobiles pour le transport et dispositifs portables ou stationnaires.

Sur le plus long terme, les qualités de l'hydrogène du point de vue environnemental et les enjeux de la diversification énergétique pourraient lui assurer un rôle majeur concernant les défis auxquels la société moderne aura à faire face au cours du XXI^e siècle.

3. Caractéristiques de l'hydrogène¹

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

Tableau 1 : Caractéristiques de l'hydrogène [2]

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

¹ Voir documents [2], [15], [26], [30], [34] et page 5 de [31]

Caractéristiques énergétiques, pratiques et sécuritaires¹

L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple ; son isotope le plus commun est constitué seulement d'un proton et d'un électron. De ce fait, c'est un atome univalent. La masse de l'électron étant négligeable devant celle des protons et des neutrons, ce sont ces derniers qui déterminent la masse des atomes (donc leur poids). L'hydrogène est ainsi le plus léger atome existant.

L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'Univers : 75 % en masse et 95 % en nombre d'atomes. Cet élément se trouve en grande quantité dans les étoiles et les planètes gazeuses. Relativement à son abondance dans l'univers, l'hydrogène est très rare dans l'atmosphère terrestre.

Sur Terre, l'hydrogène est néanmoins très abondant mais sous forme d'eau et dans la plupart des matières organiques. Sa molécule est la plus énergétique : 120MJ/kg, soit 2,2 fois le gaz naturel. L'hydrogène a un contenu énergétique de 39,4kWh/kg tandis que le charbon, selon sa forme, oscille dans la fourchette 7,8 - 8,7 kWh/kg, soit environ 5 fois moins par unité de masse. Il n'est ni polluant, ni toxique et sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau. C'est le plus léger des gaz, ce qui est un facteur positif vis-à-vis de la sécurité (grande vitesse de diffusion dans l'air). En conséquence, en dehors d'une situation dite "confinée" (c'est-à-dire emprisonné avec de l'air dans un volume fermé), l'hydrogène est moins dangereux que le gaz naturel. Néanmoins, la faible densité de l'hydrogène implique aussi une densité énergétique volumique moins favorable au transport et au stockage sous forme gazeuse, que pour le gaz naturel (facteur 4 à 200 bars, par exemple). L'hydrogène a un large domaine d'inflammabilité dans l'air: 4 à 75% (contre de 5 à 15% pour le méthane), ce qui augmente les risques pour un gaz riche en hydrogène. Sa combustion thermique à haute température, en présence d'air, génère des oxydes d'azote. La flamme de l'hydrogène est à peine visible à l'œil nu, ce qui peut représenter un danger pour les secours intervenant en cas d'incendie, sa température est de 2300°C dans l'air. Ces conditions sont valables à températures et pression ambiantes, et varient en fonction de la pression, de la température et de la présence d'autres constituants inertes dans le mélange gazeux. L'énergie d'inflammation est très faible (10 fois plus faible comparativement aux autres hydrocarbures) : 0,02 mJ. Dans certains cas de confinement, on peut assister à une explosion. Il y a deux types d'explosions: la déflagration et la détonation, on peut parfois assister à une transition de la déflagration à la détonation. Néanmoins, l'hydrogène a pour avantage de se diffuser très vite dans l'air: de ce fait, en cas de fuite, l'hydrogène s'échappe vers le haut et sa concentration diminue très rapidement, passant sous la Limite Inférieure d'Inflammabilité; ceci représente un facteur de sécurité. Enfin, en raison de sa faible densité, l'hydrogène aura tendance à fuir par toutes les micro-ouvertures possibles. Considéré comme un gaz dangereux, son image dans le public n'est pas bonne et son acceptabilité n'est donc pas encore acquise. Cet aspect sécuritaire ne doit néanmoins pas faire oublier que l'hydrogène est utilisé depuis longtemps dans l'industrie et, qu'avant la guerre, le gaz de ville en était composé à 60%. Les techniques actuelles de stockage et de distribution sont donc aujourd'hui éprouvées. La maîtrise des risques liés à l'hydrogène fait depuis longtemps l'objet de recherches approfondies. Il s'agit d'abord de réduire la possibilité d'accumulation d'hydrogène dans le domaine d'inflammabilité, éventuellement de réduire ce volume de gaz et enfin d'empêcher que l'hydrogène passe à l'état de détonation. Des moyens de prévention existent comme l'ajout d'un gaz inerte (type Azote, CO₂), la recombinaison catalytique de l'hydrogène avec l'oxygène ou encore l'inflammation délibérée de l'hydrogène pour éviter l'augmentation de sa concentration et le passage au niveau de détonation et enfin, la ventilation pour diluer la concentration d'hydrogène présent dans un milieu confiné.

L'hydrogène peut être utilisé à grande échelle mais il faut naturellement définir les mesures de sécurité adéquates à chaque étape (production, transport, stockage et distribution) de façon à garantir son utilisation par le grand public. Mais la législation correspondante reste encore à définir! Pour l'instant il n'existe pas de législation adaptée à une consommation et utilisation grand public de l'hydrogène. Le projet Hysafe ("Safety of Hydrogen as an Energy Carrier"), subventionné par l'Union Européenne, vise ainsi à créer un réseau comprenant 24 partenaires européens (+ un canadien), coordonnés par le centre de recherche de Karlsruhe. Leur but est d'améliorer la sûreté d'utilisation de l'hydrogène : simulations de cas de fuite d'hydrogène, limitation et prévention des dommages, standardisation des analyses de risques en cas d'incendie ou d'explosion.

¹ Données de ce paragraphes voir [2], [30] et [34]

4. Production de l'hydrogène

4.1 Introduction

La production annuelle d'hydrogène est d'environ 550 milliards de Nm³/an (soit environ 50 Mt/an ou 130Mtep)¹. Actuellement, l'essentiel de l'hydrogène (près de 96%), est produit à partir de combustibles fossiles² et est principalement destiné à l'industrie du raffinage pétrolier et à l'industrie chimique pour la fabrication de l'ammoniac et du méthanol. Cette filière peut être évidemment aussi utilisable pour fournir de l'hydrogène utilisé comme vecteur d'énergie mais les importantes quantités de dioxyde de carbone qu'elle rejette en diminuent lourdement l'intérêt, à moins que ce dernier puisse être utilisé ou séquestré.

Les principaux défis sont d'assurer une production d'hydrogène durable, à grande échelle, à bas coût et ayant un impact environnemental réduit.

L'hydrogène est obtenu à partir des combustibles fossiles par l'intermédiaire du gaz de synthèse, un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone et en moindre proportion de dioxyde de carbone, de méthane et d'eau. La matière première dominante est, de loin, le gaz naturel constitué principalement de méthane, excepté en Chine et en Inde où la matière première est le charbon. Ces voies, détaillées ci-après, sont principalement le reformage à la vapeur et l'oxydation partielle ainsi que leurs améliorations et innovations respectives.

Dans ces productions, la majorité de l'hydrogène produit dans le monde sert à synthétiser de l'ammoniac et ses dérivés ou bien du méthanol et la production de l'hydrogène est donc intégrée à cette synthèse.

D'autres méthodes de production d'hydrogène n'utilisant pas les combustibles fossiles existent aussi et sont :

- L'électrolyse de l'eau ;
- La dissociation de l'eau à partir d'un réacteur nucléaire ;
- Les cycles thermochimiques ;
- La photo-électrolyse de l'eau ;
- La transformation thermochimique de la biomasse ;
- La bioproduction par des microorganismes photosynthétiques

L'ensemble de ces voies de production ainsi que leurs améliorations et innovations sont détaillées ci-dessous. A l'issue de ce chapitre consacré à la production d'hydrogène, une conclusion tentera de déterminer quelle semble être la plus prometteuse des technologies de productions aussi bien d'un point de vue économique qu'environnemental.

4.2 La production d'hydrogène par vaporeformage

4.2.1 Principe de base

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

Le procédé comporte 4 grandes étapes (cf. *Figure 2*) :

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

¹ Sources : p26 de [15]

² Sources : p1 de [16] et p1 de [8]

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

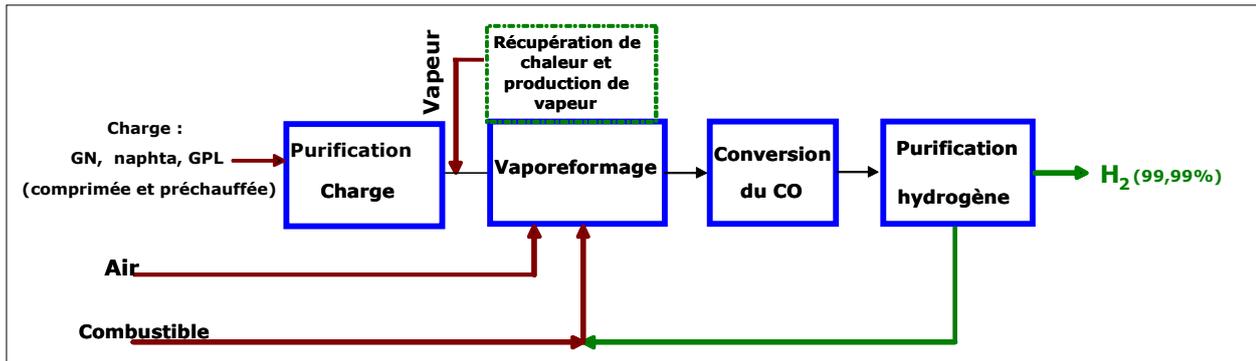
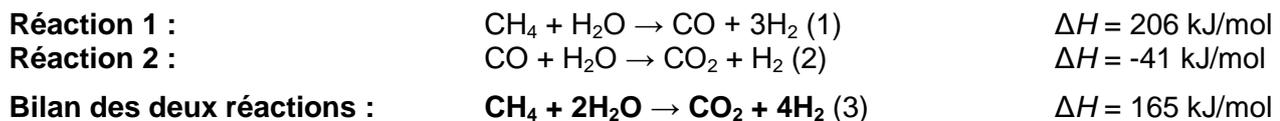


Figure 2 : Schéma d'une installation de production d'hydrogène par vaporeformage

4.2.2 Vaporeformage du gaz naturel¹

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



La *réaction 1* est l'étape de vaporeformage. Elle est endothermique et se caractérise par un rapport stœchiométrique H₂/CO de l'ordre de 3. Au niveau du réacteur, les conditions opératoires nécessaires à la réaction sont relativement sévères : température de 840 à 950°C et pression de 20 à 30bar. Ces conditions dépendent principalement du mode de purification finale (voir ci-après) de l'hydrogène.

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

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

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

Globalement, le bilan des deux réactions précédentes est endothermique.

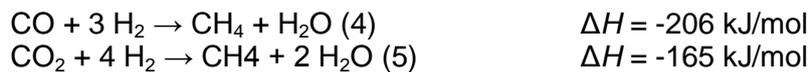
Des réactions parasites de décomposition des hydrocarbures peuvent également avoir lieu et aboutissent généralement à la formation de suies. Ces réactions peuvent cependant être contrôlées en ajustant le taux de vapeur injecté dans le réacteur, ce qui permet d'éliminer les suies.

¹Sources : voir [8] ; [35] ; §1.1.1 de [11] ; p31-33 de [15]

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

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

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



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

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

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

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

Les diverses valeurs quantitatives et économiques sont décrites dans le Tableau 2. Ces données sont des ordres de grandeur et dépendent du schéma considéré.

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

¹ Sources : voir [8] ; [35] et [18]

4.2.3 Améliorations, innovations et perspectives d'avenir¹

Reformage autothermique

Le principe du reformage autothermique est, dans un même réacteur à lit fixe, de compenser en partie la chaleur nécessaire aux réactions endothermiques du vaporeformage par les réactions exothermiques de l'oxydation partielle. Dans ce procédé, le gaz naturel et l'oxygène quasi pur sont mélangés en parallèle à de la vapeur d'eau avant d'être chauffés. Pour la production de gaz de synthèse, ils sont ensuite dirigés vers le réacteur fonctionnant avec un catalyseur à base de nickel à une pression de 20 à 60 bars et une température de 900 à 1100°C. La composition type du gaz obtenu est la suivante :

H₂ 68 %, CO 20 %, CO₂ 10 %, un peu de CH₄ et des traces de N₂

Il est à noter que le rapport H₂/CO peut être modifié (selon la charge) et que les émissions de NO_x sont quasi nulles. Les étapes suivantes sont classiques : conversion, décarbonatation et PSA.

Ce procédé suscite beaucoup d'intérêt pour les grosses capacités. Sur cet axe comme sur l'oxydation partielle, le coût de l'oxygène, quasi pur, dont la production dépense beaucoup d'énergie, est un paramètre important ; c'est pourquoi des travaux considérables de R&D sont engagés sur le réacteur membranaire. Grâce à des membranes céramiques qui permettent d'isoler l'oxygène de l'air mais qui restent à valider en production industrielle, il serait possible d'éviter la dispendieuse étape du fractionnement d'air permettant de récupérer l'oxygène.

Reformage du méthanol

Le reformage du méthanol consiste en la décomposition assez simple du CH₃OH en H₂ + CO (et CO₂) à basse pression et à une température inférieure à 350°C (sur les gaz d'échappement d'une turbine à gaz par exemple). On aboutit à un mélange d'hydrogène et de dioxyde de carbone (CO₂) sous pression, ce dernier pouvant alors être récupéré afin d'être séquestré pour les installations fixes (séquestration géologique du CO₂ : voir plus loin). Si cette voie de production d'hydrogène peut, par sa simplicité, rivaliser avec les unités de vaporeformage, elle présente l'inconvénient majeur de la grande toxicité du méthanol qui est en plus miscible dans l'eau en toutes proportions : il existe ainsi un danger de grave pollution en cas de fuites. Plusieurs pays en ont d'ailleurs déjà interdit l'utilisation. Néanmoins, a contrario de l'hydrogène, le méthanol présente un caractère nettement moins dangereux du point de vue de son inflammabilité et explosivité.

Depuis le milieu des années 70, l'intérêt du méthanol comme vecteur énergétique est apparu et s'est accru lors de la première crise pétrolière ; il semblait alors qu'il pourrait être préféré au GNL (Gaz Naturel Liquéfié) qui se transporte, par bateau, à -162°C alors que le méthanol se transporte avec autant d'aisance qu'un produit pétrolier liquide. Pour des raisons de rendements et d'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, le méthanol, élément important de la pétrochimie, ne possède pas un vaste marché qui pourrait 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, soit la moitié des cotations passées) qui s'appuierait aussi sur des ressources gazières inexploitées. 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 Nm³/h, capables de supporter une source d'hydrogène cher.

Un dilemme se pose aujourd'hui : qui initiera une offre massive et bon marché de méthanol pour une demande potentielle vaste et multiforme ?

La satisfaction des critères de Kyoto pourrait-elle pousser à s'appuyer sur le méthanol comme vecteur d'hydrogène ? Cela est peu probable étant donné les rendements moins bons et la quantité de CO₂ rejetée par cette technologie basée sur le méthanol.

Pyrolyse à la vapeur d'eau et reformage plasma

La pyrolyse consiste à chauffer à très haute température un hydrocarbure en présence de vapeur d'eau. À partir des atomes de carbone et d'hydrogène que contiennent les hydrocarbures, il est possible soit

¹ Voir documents [8], [11], [15], [18] et [35]

d'obtenir des produits pétroliers plus légers et donc plus riches en hydrogène (unité de coking des raffineries), soit de séparer ces deux composants pour produire de l'hydrogène d'un côté et du noir de carbone de l'autre. Ce dernier se valorise bien dans l'industrie du caoutchouc et celle des pigments mais sur un marché de taille limitée. Ainsi, la pyrolyse qui repose sur la pyrolyse du gaz naturel à 1400°C, se heurterait vite à grande échelle à l'engorgement du marché du noir de carbone, mettant ainsi en péril la viabilité du projet.

Le reformage plasma consiste, quant à lui, à provoquer une décharge électrique dans un milieu réactif d'hydrocarbures afin d'y créer un état ionisé, le plasma, favorable à l'initiation d'une réaction en chaîne accélérant et rendant plus efficace la décomposition en hydrogène et carbone. L'inconvénient du procédé est la haute température qui entraîne des pertes d'énergie et sa forte consommation en électricité qui rend son coût élevé.

Production d'hydrogène à petite échelle

La production de l'hydrogène à petite échelle pour les piles à combustible et les futures stations de remplissage des véhicules à hydrogène (voir plus loin) est un domaine de développement en plein essor. Les matières premières à convertir sont le gaz naturel, les GPL et le fuel diesel qui bénéficient d'une infrastructure de distribution existante.

Les réactions chimiques sont les mêmes que celles de la production à grande échelle ; plusieurs procédés sont néanmoins spécifiques. On peut citer l'oxydation partielle catalytique, le reformage autothermique intégralement catalytique, les catalyseurs de shift non pyrophoriques, l'oxydation préférentielle du CO, les réacteurs membranaires et l'utilisation quasi systématique de supports monolithiques. Le reformage de l'éthanol est également une option de production d'hydrogène à petite échelle, elle est intéressante car elle utilise la biomasse et prend donc en compte la notion de développement durable.

4.3 La production d'hydrogène par oxydation partielle

4.3.1 Principe de base

Le procédé d'oxydation partielle consiste à convertir, en présence d'oxygène, des hydrocarbures en hydrogène et en oxydes de carbone. L'oxydation partielle des hydrocarbures est réalisée à haute température (1200 à 1500°C) et à pression élevée (20 à 90 bar ou plus), en présence d'oxygène en tant qu'oxydant et d'un modérateur de température (la vapeur d'eau). Elle conduit, à l'instar du vaporeformage, à la production de gaz de synthèse. En revanche, la réaction est exothermique et se déroule avec ou sans catalyseur en fonction de la charge et du réacteur utilisé. Les deux technologies majeures au niveau industriel sont les procédés Shell et Texaco.

Le procédé comporte les grandes étapes (cf. **Figure 3**) :

- Unité de production d'oxygène
- Oxydation partielle ;
- Conversion du CO ;
- Désulfuration après conversion du CO pour le procédé Shell (avant pour le procédé Texaco) ;
- Purification des gaz produits conduisant à la production d'hydrogène

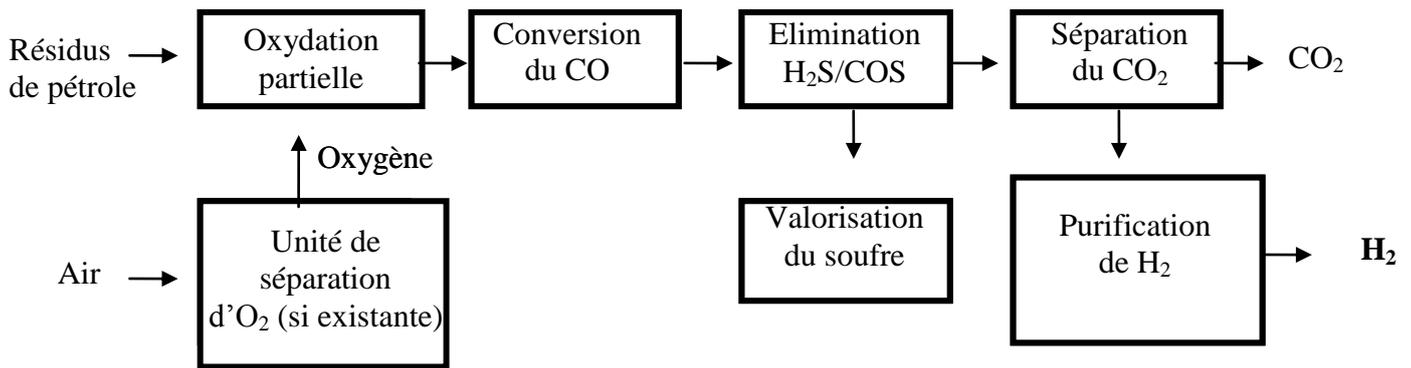


Figure 3 : schéma de principe de l'oxydation partielle selon le procédé Shell

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

4.3.2 Oxydation partielle de résidu sous vide¹

Un résidu sous vide est ce qu'il reste de la distillation sous vide du «fuel oil», lui-même résidu de la distillation fractionnée du pétrole brut. Un résidu sous vide type contient plus d'une cinquantaine d'atomes de carbone par molécule, il est symbolisé par la chaîne hydrocarbonée C_nH_m.

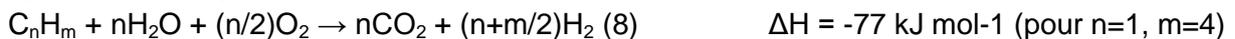
Les deux principales réactions sont la production de gaz de synthèse (réaction globale simplifiée représentée par l'équation (6)) et la conversion du monoxyde de carbone (équation (7)).

- Production de gaz de synthèse :

$$C_nH_m + (n/2) O_2 \rightarrow n CO + (m/2) H_2 \quad (6) \quad \Delta H = -36 \text{ kJ/mol (pour } n=1, m=4)$$
- Conversion du monoxyde de carbone :

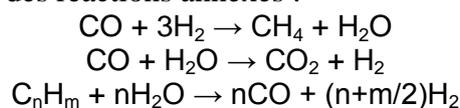
$$n CO + n H_2O \rightarrow n CO_2 + n H_2 \quad (7) \quad \Delta H = -41 \text{ kJ/mol (pour } n=1)$$

Bilan des deux réactions :



La réaction (6) exothermique correspond à l'oxydation partielle proprement dite qui est en fait une oxydation totale menée en défaut d'oxygène par rapport à la stœchiométrie de combustion. Cette réaction, qui se caractérise par un rapport H₂/CO de l'ordre de 0,75 (pour un rapport H/C de l'ordre de 1,5), représente le résultat global d'un grand nombre de réactions qui conduisent à la formation de CO et d'H₂ mais aussi de H₂O, C (suie) et de CH₄. La température de réaction est comprise entre 1100 et 1400°C pour les réactions sans catalyseur et d'environ 600°C si elle se déroule avec catalyseur.

On peut mentionner quelques unes des réactions annexes :



Avant la conversion du CO, une composition type (en volume) du gaz de synthèse est :

46 % d'H₂, 46 % de CO, 6% de CO₂, 1% de CH₄ et 1% de N₂

¹ Voir documents [8] ; [11] ; [15] ; [18] [35] et [52]

Un des postes importants dans les coûts de fonctionnement est la purification de l'oxygène provenant de l'air. En effet, la synthèse d'oxygène coûte cher mais si l'air était utilisé tel quel dans l'oxydation partielle, il y aurait non seulement une importante production d'oxydes d'azote, polluants difficiles à éliminer dans les effluents, mais, de plus, la séparation de l'hydrogène et de l'azote est assez complexe aussi.

Bien souvent, le gaz de synthèse doit être désulfuré car il contient des produits soufrés, essentiellement de l'H₂S et un peu de COS provenant du soufre initialement présent dans la charge (résidus pétroliers lourds). Cette désulfuration, selon le procédé, se fait soit avant (procédé Texaco), soit après (procédé Shell) la conversion du CO.

Dans l'industrie, les technologies d'oxydation partielle comprennent :

- un brûleur ;
- une section de récupération de la chaleur qui génère de la vapeur dans le cas du procédé Shell et un dispositif de refroidissement par trempe pour le procédé Texaco ;
- une section d'élimination des suies.

Selon le procédé, le gaz de synthèse obtenu diffère au niveau de sa teneur en eau et de sa température mais la réaction de conversion du CO est presque complète et similaire à celle déjà décrite dans le cas du vaporeformage.

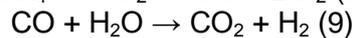
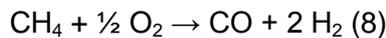
Globalement, le bilan des deux réactions est exothermique et le rendement massique maximal en hydrogène par rapport au résidu sous vide est de 26 %.

Les deux étapes suivantes sont la décarbonatation et la purification de l'hydrogène par méthanisation ou par adsorption, quasiment identiques pour les deux technologies Texaco et Shell et semblables à la purification suite au vaporeformage. Dans le cas de l'adsorption, l'unité de décarbonatation n'est pas toujours requise.

Pour les deux procédés Shell et Texaco, la pureté finale de l'H₂ est de 99,9% vol. (via purification PSA) et le taux de récupération de l'H₂ à partir du gaz de synthèse est de 85 à 88% vol. (PSA).

4.3.3 Oxydation partielle de gaz naturel

La charge est essentiellement composée de méthane. Les deux réactions sont :



La première réaction (8) exothermique est caractérisée par un rapport H₂/CO de l'ordre de 2.

La deuxième réaction (9) est également exothermique et presque complète.

Le rendement massique maximal en hydrogène par rapport au méthane est de 37,5 %, donc plus faible que celui obtenu avec le vaporeformage qui atteint 50 %.

Les processus de décarbonatation et de purification de l'hydrogène sont identiques à ceux précédemment décrits

Les diverses valeurs quantitatives et économiques sont décrites dans le Tableau 3. Ces données sont des ordres de grandeur et dépendent du schéma considéré.

Tableau 3 : Oxydation partielle du gaz naturel en quelques chiffres¹

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

¹ Sources : voir [8] ; [35] et [18]

| | |
|-----------------------------|---|
| Rendement énergétique | 55 % |
| Émission de CO ₂ | 15 t par tonne d'hydrogène produite |
| Investissement | 100 M€ (dont 30 M€ unité F.A.) |
| Coût de fonctionnement | 880 €/h (dont 260 €/h unité F.A.) |
| Coût hydrogène | 8 à 15 €/GJ + un surcoût de capture de CO ₂ de ~1,5 à 2 €/GJ |

4.3.4 Gazéification de charbon

La gazéification est en fait une oxydation partielle de composés solides (biomasse, charbon, ...). Globalement, les principales étapes de gazéification du charbon sont similaires au procédé d'oxydation partielle des résidus de pétrole.

La première étape consiste à gazéifier le charbon en présence d'eau et d'oxygène afin de produire un mélange gazeux contenant CO et H₂. La désulfuration du gaz produit peut aussi se faire avant ou après la conversion du CO. La purification de l'hydrogène (méthanation ou PSA) est généralement réalisée avec séparation préalable du CO₂.

De nombreuses réactions peuvent avoir lieu dans le gazéifieur. Les principales sont données dans le Tableau 4 :

| Tableau 4 : Réactions au sein du gazéifieur ¹ | |
|--|--|
| Réactions hétérogènes | Réactions homogènes |
| $C + O_2 \rightarrow CO_2$ | $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$ |
| $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$ | $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ |
| $C + CO_2 \leftrightarrow 2 CO$ | $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ |
| $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ | $CO + 3 H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ |
| $C + 2 H_2 \leftrightarrow CH_4$ | |

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

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

- Le gazéifieur à lit fixe : les gaz circulent à travers un lit fixe de particules de charbon. La température est de 800-1000°C et la pression de 10 à 100bars.
- Le gazéifieur à lit fluidisé : les particules de charbon sont en suspension dans un courant gazeux. La température est de 800-1000°C et la pression de 10 à 25bars.
- Le gazéifieur à flux forcé : les particules de charbon et les gaz s'écoulent à co-courant à grande vitesse. La température est de 1500-1900°C et la pression de 25 à 40bars.

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

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

¹ Sources : voir [35]

4.4 Production par électrolyse de l'eau¹

4.4.1 Principe de base

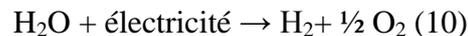
L'électrolyse de l'eau ne représente actuellement que quelques pour-cent de la totalité de l'hydrogène produit. Néanmoins, comme elle est un mode de production a priori propre qui fournit de l'hydrogène de pureté élevée, elle est de ce fait du plus haut intérêt pour des applications telles que les piles à combustible.

Actuellement, des électrolyseurs de petite capacité, typiquement de 1 à 100 kW, sont développés, parallèlement à l'électrolyse industrielle à forte puissance (unités pouvant aller jusqu'à plusieurs mégawatts) utilisée en secours d'autres moyens de production d'hydrogène ou encore pour stocker les excédents d'électricité (barrage de l'usine d'Assouan en Égypte),

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

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

La réaction globale d'électrolyse est donc :



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

4.4.2 Détails de la technologie

Cette décomposition de l'eau nécessite un apport d'énergie électrique, dont la quantité dépend essentiellement de l'enthalpie de la réaction ($\Delta H = 285 \text{ kJ/mol}$). Le potentiel théorique de la décomposition est de 1,23 V à 298 K. Les valeurs courantes des potentiels des cellules industrielles sont de 1,7 à 2,1 V, pour des rendements d'électrolyse de 70 à 85 % et une consommation électrique (auxiliaires compris) de 4 à 6 kWh/Nm³.

L'alimentation minimale en eau d'un électrolyseur est de 0,8 L/Nm³ d'hydrogène mais industriellement, la valeur réelle est proche de 1 L/Nm³. Afin d'éviter la formation de boues et l'action des chlorures sur les électrodes, l'eau introduite doit être la plus pure possible : sa conductivité ionique doit être inférieure à quelques micro Siemens par centimètre. Il convient d'éliminer en permanence la chaleur dégagée liée aux irréversibilités. Une cellule d'électrolyse (**Figure 4**) est constituée de deux électrodes, anode et cathode, qui sont des conducteurs électroniques, reliées à un générateur de courant continu. Elles baignent dans un électrolyte qui, lui, est un milieu conducteur ionique. L'électrolyte est généralement une solution aqueuse acide ou basique, une membrane polymère échangeuse de protons ou encore une membrane céramique conductrice d'ions oxygène.

¹ Sources voir documents [11, 14, 15, 35, 56]

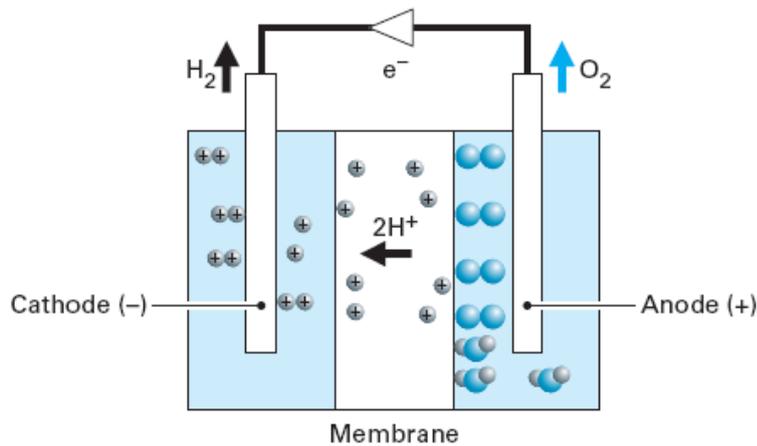


Figure 4 : Cellule d'électrolyse de l'eau [11]

En plus des cellules d'électrolyse, d'autres sous-systèmes peuvent être nécessaires à un système d'électrolyse de l'eau : le système d'alimentation en électricité, le système de refroidissement, le système de récupération des gaz. Un compresseur externe peut être également nécessaire pour livrer l'hydrogène à la pression souhaitée. Une installation d'électrolyse comporte généralement plusieurs électrolyseurs, connectés en série ou en série et parallèle. La configuration série est plus compacte que la configuration parallèle et est plus largement employée.

Concernant les électrolyseurs de petite capacité, plusieurs fournisseurs proposent des technologies très diversifiées, notamment en termes de nature de l'électrolyte et de technologie associée. Cela va d'un possible couplage amont avec une alimentation électrique renouvelable (photovoltaïque ou éolien), à la fourniture finale directe d'hydrogène sous pression.

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

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

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

4.4.3 Electrolyse alcaline

La technologie alcaline est la plus ancienne et la plus largement utilisée industriellement. L'électrolyte est généralement constitué d'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) dont la concentration varie en fonction de la température (typiquement de 25% en masse à 80°C jusqu'à 40% à 160°C). Dans cette gamme de concentrations, la conductivité est optimale et l'acier trempé résiste bien à la corrosion. La

potasse est préférée à la soude car, à même température, elle présente une conductivité supérieure et elle permet un meilleur contrôle des impuretés, des chlorures et des sulfates.

Les électrolyseurs alcalins fonctionnent à des températures comprises entre 70 et 100°C et à des pressions comprises entre 1 et 30 bars. Pour des raisons de sécurité, les gaz produits sont séparés par un diaphragme afin d'éviter la recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène.

Les modules d'électrolyse alcaline classique de petite capacité (0,5 à 800 Nm³/h d'hydrogène) comprennent généralement une alimentation électrique, une unité de purification de l'eau, les cellules d'électrolyse avec comme électrolyte une solution de potasse, un assemblage d'électrodes mono ou bipolaires, une unité de déshumidification des gaz, une unité de purification de l'hydrogène et enfin un compresseur. L'ensemble est piloté par un système de contrôle. Certains de ces électrolyseurs fonctionnent directement sous pression, typiquement de 0,3 à 3 MPa.

Le rendement d'un électrolyseur alcalin est relativement faible : la surtension aux électrodes et les pertes ohmiques dans l'électrolyte en sont les principales causes. Réduire la surtension est possible en fonctionnant à une température et/ou une pression plus élevées ou en développant de nouvelles électrodes. Un électrolyseur alcalin fonctionnant à 150°C et 30 bars pourrait atteindre un rendement maximum de 80%. Actuellement, les rendements des électrolyseurs alcalins sont d'environ 65 à 70%¹ (rendement système).

4.4.4 Electrolyse PEM

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

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

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

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

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

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

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

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

¹ Sources rendements voir [11] et [14]

² Sources voir document [14] et [56]

4.4.5 Perspectives d'avenir

Durant les dix dernières années, de nombreuses sociétés ont développé des électrolyseurs de petite capacité de production (0 à 100 Nm³/h d'H₂) pour certaines applications industrielles (électronique, agroalimentaire, traitements des métaux, céramiques,...). Dans certains cas, l'électrolyse s'avère en effet, une solution plus économique et plus sûre que la livraison d'hydrogène par camion.

Les coûts de production de l'hydrogène par l'électrolyse sont donnés par les coûts d'investissements de l'électrolyseur, les coûts d'exploitation et de maintenance, les coûts de l'électricité. Selon les technologies et les capacités, ils sont compris entre 9 et 45€/GJ¹.

Actuellement, l'électrolyse alcaline est développée notamment au Canada par le *Joint Institute for Energy and the Environment* et en Norvège par Norsk Hydro. Elle est basée sur la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, quelle que soit la méthode de production de l'électricité.

Le Canada utilise à l'heure actuelle de l'énergie électrique d'origine nucléaire, soit récupérée pendant les heures creuses, soit fournie par des réacteurs dédiés, type CANDU de 600 MWe. Pour donner un exemple, un réacteur de 600 MWe permet de produire l'hydrogène nécessaire à l'alimentation de 600 000 véhicules. Le procédé de production d'hydrogène utilisé est conventionnel, à basse température, à plus faible rendement énergétique et moindre coût d'investissement que l'électrolyse à haute température (EHT). Suite à des études fournies par le constructeur canadien Stuart Energy System's, le coût de l'électrolyseur serait voisin de 170 \$/kW².

L'électrolyseur à membrane polymère pourra devenir une technologie d'avenir lorsqu'elle bénéficiera des progrès à accomplir sur les piles à combustibles PEM. Actuellement, l'électrolyse à membrane polymère de petite capacité est utilisée pour la génération d'oxygène dans des applications sous-marines et spatiales. Il convient de mentionner également l'électrolyse sur membrane alcaline, connue sous le nom de IMET® (Inorganic Membrane Electrolysis Technology) avec plusieurs dizaines d'unités de petite capacité commercialisées depuis 1989.

Ces unités peuvent opérer de la pression atmosphérique à plusieurs dizaines de bars, voire quelques centaines de bars, comme :

- la société *Proton Energy Systems Inc.* (en collaboration avec Air Products) développe une unité fournissant de l'hydrogène à 350 bars depuis début 2004,
- la société *Mitsubishi Corp.* (dont le système a été baptisé HHEG/High compressed Hydrogen Energy Generator) développe une unité à 400 bars produisant 30 Nm³/heure.

Ces électrolyseurs à haute pression permettraient de simplifier l'étage de compression pour le remplissage de réservoirs de véhicules automobiles.

Actuellement, il n'existe pas encore de normes ou de codes sur la conception ou l'installation d'électrolyseurs de petite capacité, mais ils sont en cours d'élaboration, notamment au sein de l'ISOTC197, dédié aux technologies de l'hydrogène.

L'électrolyse SOFC est une technologie directement issue des développements de la pile à combustible type SOEC, fonctionnant vers 900 – 1000°C. Elle se révèle intéressante si on l'alimente à la fois en électricité et en chaleur pour maintenir la température élevée souhaitée, le rendement peut alors être supérieur à 80%³. Elle est essentiellement destinée à être couplée à un système solaire à concentration ou à un réacteur nucléaire à haute température (voir plus loin). Elle est au stade de la recherche dans divers laboratoires comme CERAMATEC ou Idaho National Engineering and Environmental Lab. aux USA et au CEA en France.

La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau est une option technique envisageable et envisagée pour la production sur site d'hydrogène destiné à alimenter de petites flottes de véhicules à pile à combustible (utilisation d'électricité provenant du réseau ou produite à partir d'énergie renouvelable). Environ le tiers des stations-service à hydrogène actuellement en cours d'exploitation ou en projet sont équipées d'un électrolyseur.

¹ Sources voir [37]

² Sources voir [37]

³ Sources voir [15]

La production d'hydrogène par électrolyse en petite capacité présente, à capacité de production égale, un niveau de maturité technique plus élevé que les technologies classiques de production à partir d'hydrocarbures. Des travaux de recherche et développement sont cependant encore nécessaires pour mettre au point des systèmes optimisés. De nouveaux concepts de "mini-électrolyseurs" sont à l'étude pour la production "à domicile" d'hydrogène pour son véhicule personnel. L'impact environnemental de l'électrolyse en termes d'émission de CO₂ est nul si l'électricité utilisée est d'origine renouvelable ou nucléaire.

Pour la production en plus grande capacité, l'électrolyse à haute température est également envisagée (voir §4.5) Cette technologie permet de réaliser la dissociation de l'eau avec un meilleur rendement énergétique que l'électrolyse à basse température.

4.5 La production d'hydrogène par dissociation de l'eau à partir d'un réacteur nucléaire¹

4.5.1 Principe de base

Pour dissocier une mole d'eau, en système ouvert à pression constante, il faut fournir, quelle que soit la méthode, une énergie égale à l'enthalpie $\Delta H(T)$ à la température T de la réaction ($H_2O \rightarrow H_2 + 1/2 O_2$) (voir §4.4). Si cette dissociation est réalisée à des températures de plus en plus élevées et/ou à des pressions de plus en plus basses, l'énergie nécessaire à cette réaction est moindre lorsque l'eau est à l'état de vapeur qu'à l'état liquide.

L'intérêt de ce procédé est donc qu'il consomme moins d'électricité qu'un électrolyseur classique (PEM ou alcalin) à condition d'augmenter l'apport de chaleur.

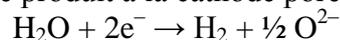
Les réacteurs nucléaires produisant chaleur et électricité sans émission de gaz à effet de serre peuvent permettre de dissocier l'eau pour la production d'hydrogène par électrolyse à haute température ou bien encore par un processus thermochimique (voir §4.6) sans production d'électricité intermédiaire. C'est en particulier la perspective d'une génération de réacteurs nucléaires à haute température refroidis au gaz (HTGR : high temperature gas cooled reactor), qui rend envisageable de telles filières pour produire de l'hydrogène.

Ce type de procédé pourrait permettre dans le futur de produire de l'hydrogène à grande échelle.

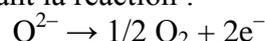
4.5.2 Détails de la technologie : électrolyse à haute température associée à un réacteur nucléaire

L'électrolyse à haute température (EHT) consiste à dissocier la molécule d'eau en hydrogène et oxygène à des températures comprises entre 700 et 1000°C en intégrant un électrolyte céramique conducteur d'ions O²⁻. Ce procédé de production massive d'hydrogène a été particulièrement étudié dans les années 80 en Allemagne. A cette époque, il n'a pas été jugé suffisamment rentable par rapport aux technologies en concurrence et les recherches se sont alors arrêtées. Depuis, des avancées significatives permettent d'envisager de nouveaux développements.

La dissociation de la vapeur d'eau se produit à la cathode poreuse de l'électrolyseur :



Grâce à une tension théorique de 1,23V, l'ion O²⁻ migre à travers l'électrolyte solide (zircone) jusqu'à l'anode pour former l'oxygène suivant la réaction :



¹ Sources : voir documents [4, 11, 12, 14, 15, 35]

Le principe de l'EHT, appelé aussi SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell), est strictement l'inverse de celui d'une pile à combustible SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) et bénéficie en conséquence de toute la R&D dans ce domaine. Cependant, cette technologie présente les mêmes verrous à savoir principalement la tenue mécanique aux cycles thermiques, le maintien de l'étanchéité entre les compartiments anodique et cathodique et la tenue au vieillissement des matériaux métalliques.

La différence majeure entre l'EHT et une pile SOFC est le couplage à une source de chaleur de l'EHT.

Par rapport à l'électrolyse traditionnelle, l'électrolyse à haute température (EHT) présente des avantages à trois niveaux :

- *Au niveau énergétique* : l'énergie totale à fournir est moins importante grâce à l'augmentation de la cinétique des réactions à haute température (3,1 kWh/Nm³ nécessaires pour l'EHT contre 4,1 kWh/Nm³ pour l'électrolyse conventionnelle¹). En fait, les pertes ohmiques à l'électrolyseur diminuent quand la température augmente. La dépendance n'est pas linéaire, les pertes deviennent négligeables quand la température est supérieure à 973 K.
- *Au niveau économique et coûts d'exploitations* : la part d'enthalpie libre nécessaire à la dissociation – ici sous forme d'énergie électrique – est diminuée. Elle est en fait compensée par une plus grande part d'énergie thermique, nettement moins chère que l'électricité.
- *Au niveau encombrement* : l'EHT permet de travailler à haute densité de courant, d'où une forte capacité de production dans un volume réduit.

En pratique, à basse température, une partie non négligeable de l'énergie électrique part en dissipation ohmique et l'énergie réellement fournie est largement supérieure aux 286 kJ/mol requis. L'énergie électrique nécessaire est ainsi à 298 K de 405 kJ/mol et à 1200 K de seulement 165 kJ/mol, moyennant un apport d'énergie thermique de 122 kJ/mol.

L'électrolyse de l'eau peut en principe se faire sous des tensions modestes, comprises entre 1 et 1,2 V. En réalité, des tensions plus élevées sont nécessaires car des processus irréversibles inévitables sont à l'œuvre : c'est le cas de la dissipation de chaleur par effet Joule, qui se fait par conduction ionique dans l'électrolyte et par conduction électronique dans les électrodes. Il est également nécessaire d'augmenter la tension afin de favoriser les réactions au niveau des électrodes, et favoriser ainsi la formation des gaz. Ces surtensions sont d'autant plus importantes qu'il faut surmonter une barrière de potentiel pour faire passer les électrons de l'électrode à l'électrolyte et vice versa. Il s'agit là d'un mécanisme d'activation : pour un couple électrode-électrolyte, cette barrière de potentiel diminue lorsque la température s'élève, d'où l'intérêt de fonctionner à température élevée. Si, à tension constante, cette énergie électrique supplémentaire répond par effet Joule à la demande de chaleur à basse température, ce n'est plus le cas pour un fonctionnement à haute température où, en plus de l'effet Joule, un appoint de chaleur est encore nécessaire. Un électrolyseur peut donc fonctionner de plusieurs manières, en particulier en mode autothermique où l'énergie est apportée exclusivement sous forme électrique pour chauffer l'eau et l'électrolyser, et en mode allothermique où l'énergie électrique est réduite au minimum par un apport extérieur de chaleur à haute température, telle que peut en fournir un RTHT (réacteur nucléaire à très haute température voir *Figure 5*) par exemple. Dans ce dernier cas, la chaleur et l'électricité sont fournies directement par le réacteur nucléaire. La production allothermique présente l'avantage d'utiliser une grande quantité d'énergie sous forme de chaleur qui est peu chère.

La vapeur d'eau n'étant pas conductrice, l'électrolyse de l'eau vapeur nécessite des électrolytes solides, poreux et conducteurs ioniques. La zircone dopée et stabilisée à l'yttrium, matériau céramique, est bien adaptée à cette application car elle est capable de tenir à haute température et possède, à partir de 1000K, une bonne conductivité ionique.

¹ Sources voir §4.4 de [12]

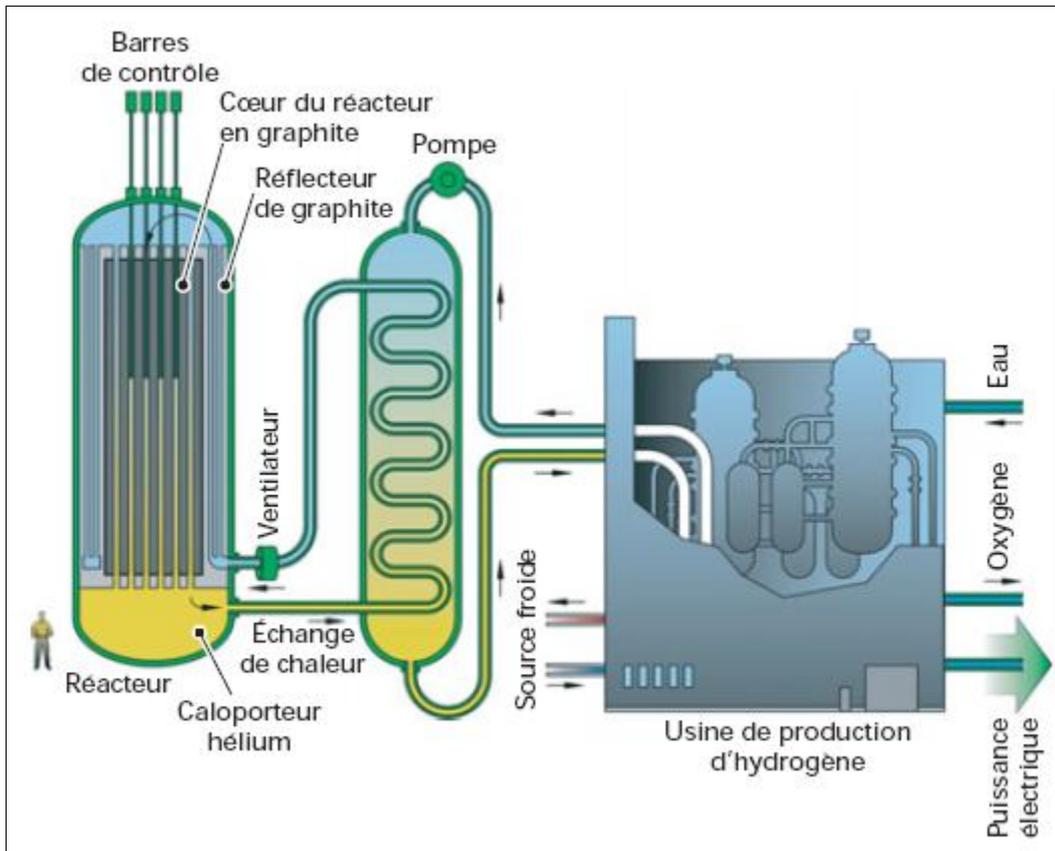


Figure 5 : Réacteur à très haute température (RTHT ou VHTR) [12]

Les différentes structures proposées pour le développement de l'électrolyseur s'articulent autour de deux types : la structure tubulaire (Figure 6) qui a été tout d'abord étudiée et la structure plane qui semble actuellement plus prometteuse. Dans les deux cas, les verrous à la mise en œuvre industrielle sont les coûts d'investissement élevés et les durées de vie limitées des électrolyseurs, principalement liées à des phénomènes de corrosion au niveau des connecteurs.

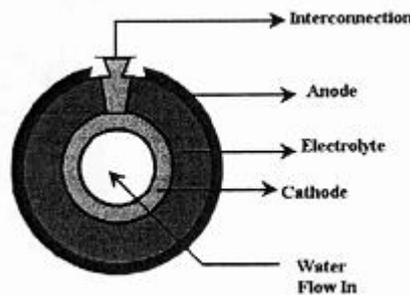


Figure 6 : cellule d'électrolyse haute température : configuration tubulaire [35]

L'anode est généralement en pérovskite et la cathode est généralement à base de nickel.

Quel rendement peut-on attendre d'une usine de production massive d'hydrogène par électrolyse à haute température ? Les études actuelles situent les rendements objectifs à 35-45%¹ selon la température de fonctionnement de l'électrolyseur et le rendement η_{el} avec lequel l'énergie électrique a été obtenue. On peut donc compter sur un meilleur rendement avec un réacteur nucléaire à très haute température RTHT ($\eta_{el} \approx 0,48$) qu'avec un réacteur nucléaire à eau pressurisée REP ($\eta_{el} \approx 0,35$). Cet aspect n'est cependant pas le seul à prendre en compte pour choisir le procédé, le coût de production étant aussi déterminant.

¹ Sources voir §4.4 de [12]

4.5.3 Perspectives d'avenir¹

Des prototypes de laboratoire ont été testés avec succès entre 1975 et 1990. Au cours d'un essai en continu, les performances de l'électrolyse ont pu être maintenues sur plus de 3000 heures.

Etant donné que l'EHT a un fonctionnement inverse de celui des piles SOFC (solid oxide fuel cell), elle devrait pouvoir bénéficier prochainement des retours d'expérience des nombreux travaux de R&D actuellement en cours sur ce type de piles. De tels travaux, combinés avec le développement d'un démonstrateur de 200L/h d'H₂, durant la période 2004-2008 et dans le cadre d'une collaboration entre le commissariat à l'énergie atomique (CEA) et l'Université norvégienne des sciences et technologies, devraient, selon les prévisions, conduire entre 2005 et 2010 à une réduction très appréciable des coûts de production de l'EHT.

L'optimisation énergétique de l'EHT nécessitera aussi l'utilisation d'échangeurs thermiques et de récupérateurs, qui, en utilisant l'énergie thermique contenue dans les gaz chauds en sortie d'électrolyseur, fourniront une part appréciable de l'énergie nécessaire pour amener la vapeur d'eau à la température désirée à l'entrée de l'électrolyseur. Pour la production même de l'électricité, les HTR (high temperature reactor) couplés avec des turbines à gaz (cycle de Brayton) pourraient conduire à des rendements énergétiques compris entre 47% et 50%. Ces valeurs sont largement supérieures à celles des réacteurs nucléaires à eau pressurisée (REP) qui, dans les meilleurs des cas, ne dépassent pas 35%.

L'EHT couplée avec un HTR, produisant à la fois l'énergie thermique et l'énergie électrique, pourrait pour la production d'hydrogène, conduire à un rendement énergétique avoisinant 50%. En comparaison, le rendement énergétique de l'électrolyse à basse température, avec un approvisionnement en électricité à partir d'une source plus conventionnelle, est largement moins favorable : pour un REP, le rendement maximal est inférieur à 25% et pour une centrale au fuel, à 27%.

L'utilisation d'un ensemble réacteur nucléaire avec dissociation d'H₂O, produirait de l'hydrogène sans aucune émission de gaz à effet de serre. L'intérêt économique d'un tel dispositif, devrait émerger au cours des prochaines décennies. Exprimé en coût de production (en considérant le PCS et sans prendre en compte les coûts de distribution et de transport), l'objectif à atteindre a été estimé comme devant être compris dans une fourchette de 9 à 13 €/GJ, ce qui est plus cher que le reformage du méthane, avec apport de chaleur par combustion de gaz naturel (7-12 €/GJ) mais moins que l'électrolyse traditionnelle à basse température (18€/GJ). Toutefois, le coût de production par reformage augmente rapidement au cours du temps en fonction de l'augmentation prévisible des taxes ou droits à polluer sur les émissions de gaz à effet de serre et du prix du gaz naturel.

La mise en œuvre industrielle de la production massive d'hydrogène à partir d'un réacteur nucléaire, nécessitera de lever un certain nombre de verrous qui ne sont pas tous de nature technique : la sûreté (avec la prise en compte du triple risque nucléaire + hydrogène + chimique), l'acceptabilité du public, et la compatibilité avec une infrastructure de l'hydrogène encore quasi inexistante.

Néanmoins l'accroissement considérable aux USA, au Japon et en Europe des engagements financiers pour la période 2007-2012, sur la R&D dédiée aux piles à combustible et à la filière hydrogène devrait permettre de progresser de façon significative.

4.6 Décomposition de l'eau par cycle thermochimique²

4.6.1 Principe de base

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

¹ Sources voir §5 de [4]

² Voir documents [4, 11, 12, 15, 35]

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

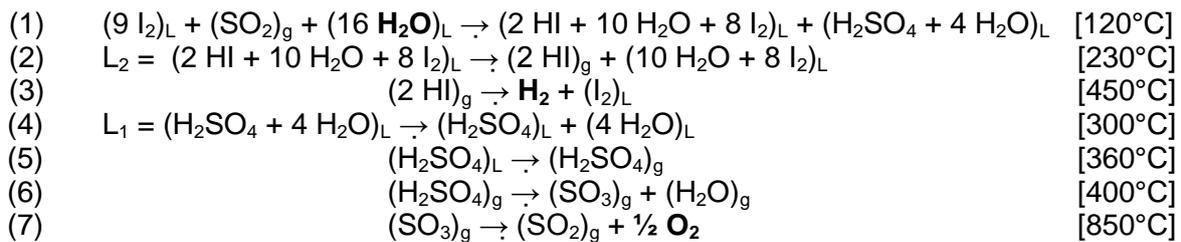
La réaction de base produisant de l'hydrogène et de l'oxygène est endothermique ; elle est complétée par une réaction exothermique au cours de laquelle les substances chimiques sont restituées à leur état initial (pression et température) et, de plus, sont produits l'hydrogène et l'oxygène qui ne l'ont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

Les cycles thermochimiques comportent des difficultés techniques :

- la nécessité de faire circuler de grandes quantités de matières plus lourdes que l'eau avec en outre des réactions chimiques à pression élevée. Cela conduit à des dispositifs complexes pour récupérer une partie de l'énergie mécanique avec en conséquence des investissements importants ;
- la conservation des substances chimiques introduites, ce qui impose un haut degré de pureté et le contrôle précis des processus de séparation des phases et des constituants ;
- le caractère corrosif des réactifs renforcé par la haute température pose un problème de tenue de matériaux qui peut être compliqué par la présence simultanée de plusieurs de ces substances.

4.6.2 Détails de la technologie : Cycle thermochimique iode/soufre

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



La réaction (1), dénommée **réaction de Bunsen**, est exothermique en phase liquide et produit deux phases acides aqueuses non miscibles : une phase L_1 d'acide sulfurique dilué et une phase L_2 constituée d'un mélange d'acide iodhydrique, d'iode et d'eau. Dans la réaction (2), HI est séparé par distillation de L_2 . C'est l'étape la plus critique de l'ensemble du cycle. La réaction (3) consiste en la décomposition de HI et produit de l'hydrogène et de l'iode. Il est envisagé de réaliser les réactions (2) et (3) dans la même colonne de distillation réactive. Les réactions (5) à (7), réalisées en phase gazeuse, produisent H_2O , SO_2 et de l'oxygène. La réaction (7), bien qu'à plus haute température, nécessite un apport de chaleur moindre que la réaction (5).

Le bilan global est donc bien une dissociation de l'eau en hydrogène et oxygène catalysée par l'iode et le soufre. Les réactifs « intermédiaires » SO_2 et I_2 sont régénérés à l'issue du cycle de réactions complet.

Le cycle I-S peut être représenté schématiquement comme indiqué sur la *Figure 7*.

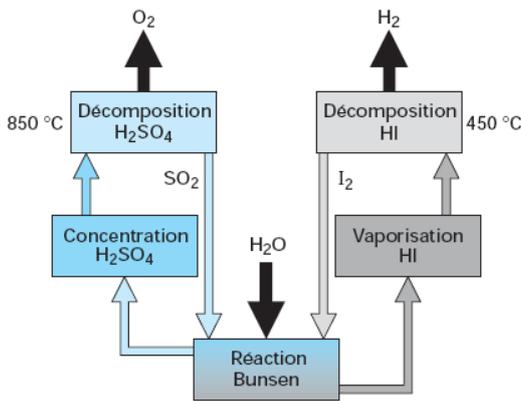


Figure 7 : Représentation schématique du cycle I-S [12]

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

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

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

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

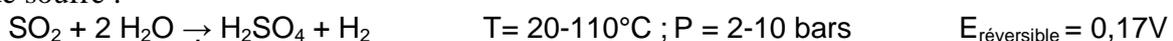
Parmi les verrous technologiques de ce procédé, figurent d'une part la difficulté à séparer avec un bon rendement le HI de l'eau et de l'iode en excès en sortie de la réaction de Bunsen et, d'autre part, la décomposition des acides à haute température. Actuellement, l'échangeur SO₃/hélium est le plus gros poste d'investissement du procédé dans les évaluations économiques en cours.

Une petite boucle de laboratoire a fonctionné au Japon pendant 48h, en produisant 45L d'hydrogène². Une seconde de 50L/h de capacité est en cours de tests. Ce procédé fait actuellement l'objet d'études poussées dans ce pays. Des accords de collaboration ont été signés entre le CEA et le DOE dans le cadre du programme GEN IV, pour évaluer de façon détaillée les potentialités de ce cycle. Par ailleurs, le programme européen Hythec, qui vient de démarrer, permettra d'étudier quelques points particuliers comme la distillation par membrane, les équilibres liquide/vapeur des mélanges H₂O – HI – I₂ et la décomposition de l'acide sulfurique.

4.6.3 Perspectives d'avenir et améliorations techniques

Cycle de Westinghouse

Ce procédé est une variante du procédé iode-soufre dans laquelle la réaction principale est l'électrolyse du dioxyde soufre :



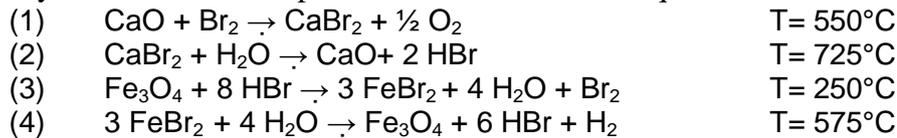
¹ Sources des estimations des divers rendements de ce paragraphes : voir §4.4 [12]

² Sources voir p 37 à 41 de [15]

Il présente l'avantage de ne faire appel qu'à un seul élément intermédiaire, le soufre qui est de plus un composé très abondant. Les éventuels problèmes liés à la dérive de la composition chimique des flux de matières sont donc limités, à l'inverse des cycles faisant appel à plusieurs éléments. Les flux de matières sont donc, de plus, nettement moins importants. En revanche, il fait appel en partie à de l'énergie électrique, ce qui limite son rendement. L'électrolyse a lieu en milieu acide d'où des problèmes de corrosion. De plus, elle nécessiterait plusieurs compartiments pour limiter la production parasite de soufre et d' H_2S à la cathode. Un pilote de cette technologie a déjà été réalisé dans les années 80. Cette technologie est actuellement étudiée par divers organismes.

Cycle UT-3

Ce cycle est un cycle basé sur un couple de deux réactions chimiques :



Dans sa conception japonaise d'origine, le cycle UT-3 fonctionne de manière discontinue. Les réactions (1) et (2) d'une part et (3) et (4), d'autre part, sont réalisées en séquences dans deux réacteurs différents par réaction entre des gaz et des réactifs solides emprisonnés dans des matrices inertes solides. La principale difficulté de cette technologie est que ce concept est difficilement extrapolable à une taille industrielle, notamment car les réactions en jeu sont hétérogènes et il est donc nécessaire d'agiter très fortement les milieux réactionnels pour activer la diffusion des réactifs et produits gazeux. Cette remarque et le fait que les flux de matières nécessaires à une production massive d'hydrogène sont très importants conduit à des procédés utilisant des lits fluidisés, au sein desquels les systèmes sont naturellement agités. Des études sont également en cours sur la possibilité de simplifier le cycle en concevant des réacteurs capables de mener deux réactions jumelles en régénérant des réactifs. De nombreuses études sont en cours pour essayer de lever les verrous technologiques de ce cycle et pour rendre cette production continue.

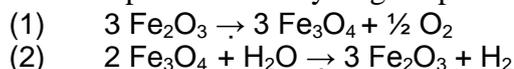
Les cycles hybrides et les autres cycles thermochimiques

Un cycle hybride combine des réactions thermochimiques et électrolytiques. L'intérêt de ces cycles réside dans les perspectives de contournement partiel des difficultés inhérentes à la thermochimie et à l'électrolyse :

- en réduisant le nombre de substances chimiques, on réduit le nombre de processus de séparation des phases et des constituants et aussi les quantités de matières qu'il est nécessaire de faire circuler et donc on diminue les irréversibilités liées à l'utilisation de l'énergie mécanique. L'avantage principal de la thermochimie est préservé : le rendement énergétique dépend de la haute température de la réaction endothermique de base ;
- au niveau de l'électrolyseur, même pour des températures inférieures à 100°C, il est possible de réduire la tension électrique et donc les pertes par effet Joule. Toutefois, la substance chimique nécessairement ajoutée à l'eau, peut conduire à des problèmes de corrosion des électrodes, différents de ceux de l'EHT mais pas forcément plus faciles à surmonter.

Plusieurs cycles hybrides offrent des perspectives de rendement énergétique élevé, tous ne sont pas techniquement réalisables.

D'autres cycles assez simples sont également envisagés notamment ceux ne mettant en œuvre que des oxydes et dans lesquels les transitions de valence assurent la succession des oxydations et des réductions. Par exemple, un cycle à base d'oxyde de fer dans lequel les transitions hématites (Fe_2O_3) magnétite (Fe_3O_4) permettent une production d'hydrogène par la réduction de l'eau selon le schéma très simple :



Ce cycle est faisable chimiquement mais ces cycles d'oxydoréduction nécessitent en général des températures très élevées, incompatibles avec celles que peut fournir un réacteur nucléaire mais qui peuvent être éventuellement envisagées dans un four solaire.

D'autres cycles sont aussi en cours d'étude mais étant donné leur état d'avancement nous ne les aborderons pas ici.

4.7 Photo-électrolyse de l'eau¹

4.7.1 Principe de base

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

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

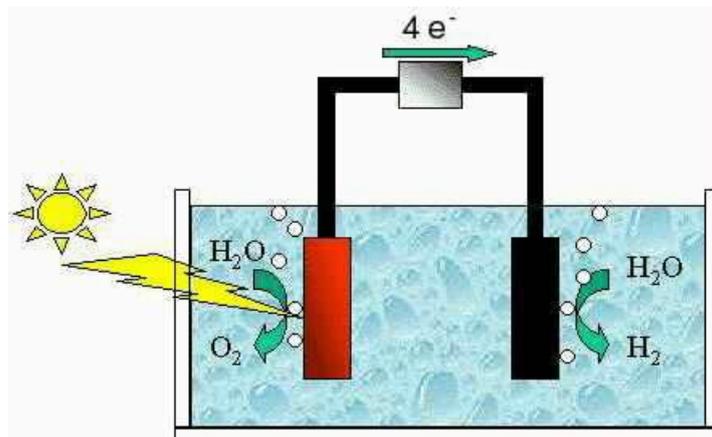


Figure 8 : Schéma de principe de la décomposition photochimique de l'eau [35]

4.7.2 Détails de la technologie

Quatre étapes principales sont mises en jeu dans le processus photoélectrochimique de la dissociation de l'eau. La première étape consiste en la génération d'une charge électronique à la surface de la photoanode soumise au rayonnement solaire, produisant des paires d'électron – trou. La deuxième est l'oxydation de l'eau à la photoanode par les trous produisant des molécules d'oxygène (O_2). La troisième étape est celle du transport des ions hydrogène (H^+) et des électrons de la photoanode à la cathode, respectivement via l'électrolyte et la connexion électrique (la cathode pouvant être une photocathode induite par la lumière). Enfin, la réduction des H^+ à la cathode forme des molécules d'hydrogène (H_2) à l'aide des électrons.

Deux critères sont essentiels pour le choix des matériaux semi-conducteurs des cellules PEC : l'existence d'une bande interdite "parfaite" (large gap) et la possibilité d'éviter la recombinaison des porteurs de charge. L'énergie minimale théorique du photon devant être absorbé par une photoanode "parfaite" est de 1,23 électronvolt. C'est la force électromotrice minimale théorique nécessaire aux cellules PEC pour dissocier la molécule d'eau.

¹ Source voir documents [5, 11, 15, 35]

Trois concepts de système peuvent être envisagés pour dissocier l'eau : les systèmes à photoélectrode simple, à double photoélectrode et les systèmes hybrides photoélectrode/photovoltaïque.

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

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

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

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

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

À noter qu'une voie parallèle est aussi développée par le National Renewable Energy Laboratory (NREL), elle consiste en un système intégré comprenant une cellule photovoltaïque et un électrolyseur. Deux types de cellules (AsGa/GaInP2 et a-Si) ont été couplés à une cellule d'électrolyse alcaline avec des électrodes en platine pur pouvant donner un rendement global respectivement de 16% et de 7,8%. Un autre dispositif réalisé par le Research Institute of Innovative Technology for the Earth, à Kizuchō au Japon, est un photocatalyseur constitué d'une couche de 2µm de silicium semi-conducteur couplé à des oxydes de Co, Mo, Fe, Ni et autres substances non précisées. Le rendement global annoncé est de 3%.

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

4.7.3 Perspectives d'avenir et améliorations techniques

Les défis à relever pour faire progresser l'innovation dans le domaine des cellules PEC portent sur le développement de matériaux de photoélectrodes à haute efficacité résistant à la corrosion ainsi que de leurs procédés de transformation. Aucun matériau de photoélectrode "idéal" pour la dissociation de l'eau (c'est-à-dire dans la bande interdite optimale d'environ 2eV) n'existant pas sur le marché, de nouveaux matériaux doivent être conçus. Les approches de la chimie combinatoire offrent à cet égard des possibilités de traque rapide pour le criblage des matériaux nécessaires. La recherche fondamentale la plus nécessaire concerne le dopage des matériaux pour le décalage de la bande interdite et la modification de la chimie de surface, recherche incluant des travaux sur les effets associés sur la surface aussi bien que sur les propriétés semi-conductrices globales (c'est-à-dire l'absorption de lumière, les barrières de potentiel électrique ainsi que les transferts de charge interfaciaux des combinaisons métal/semi-conducteur, le potentiel de bandes plates, etc.). La corrosion et la résistance à la photocorrosion lancent

¹ Sources des divers rendements de ce paragraphes voir documents [5]

d'autres défis significatifs qu'il faudra traiter avec la plupart des options de matériaux prometteurs aujourd'hui disponibles.

Du point de vue de l'intégration des systèmes et afin d'optimiser les performances technico-économiques des systèmes PEC de dissociation de l'eau, la recherche tant au niveau de la conception que de la mise en forme des matériaux progresse sur plusieurs fronts:

- l'amélioration des rendements de conversion énergétique des matériaux par la minimisation de la résistance ohmique ;
- l'amélioration de la durée de vie des matériaux ;
- le développement de matériaux multicouches permettant une dissociation de l'eau avec un rendement énergétique élevé.
- l'adaptation du courant entre l'anode et la cathode

4.8 Production par transformation thermochimique de la biomasse¹

4.8.1 Principe de base

La biomasse est constituée de tous les végétaux qui se développent à la surface de la Terre. Elle est obtenue par photosynthèse de CO₂ et H₂O et elle capte l'énergie solaire pour produire un ensemble de molécules, cellulose, lignocellulose et lignine, de composition équivalente à C₆H₉O₄.

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

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

4.8.2 Détails de la technologie

Après l'opération de séchage de la biomasse (voir *Figure 9*) (opération très endothermique), la thermolyse consiste en la dégradation thermochimique des produits en l'absence d'oxygène. Vers 500 à 600°C, seuls 30% de leur masse d'origine demeure sous forme solide et représente le charbon de bois, essentiellement constitué de carbone alors que le reste de leur masse est devenu gazeux. Ce premier traitement est suivi d'une gazéification à la vapeur d'eau ou à l'air vers 900°C à 1000°C.

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

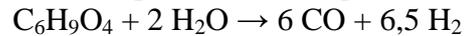
En utilisant la vapeur d'eau en tant que réactif, une quantité supplémentaire d'hydrogène est récupérée néanmoins un moyen de chauffage annexe doit être employé. L'obtention d'un gaz de bonne qualité et non corrosif est essentiel pour ces applications (notamment la pile à combustible) et nécessite l'élimination des acides et des goudrons à forte masse moléculaire. Un étage supplémentaire de rectification et craquage, vers 1200 à 1300°C (ou catalyse vers 800 à 900°C) peut donc s'avérer nécessaire pour éliminer les dernières traces d'impuretés. L'utilisation d'un étage supérieur à haute température permet d'éviter la

¹ Source voir documents [3, 11, 15]

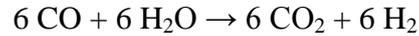
fusion des cendres et de résidus (mâchefer) constatée vers 900 et 1000°C et aussi de réaliser simultanément le reformage du méthane résiduel en CO et H₂.

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

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



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



Sur les 12,5 molécules d'hydrogène finalement obtenues, 4,5 seulement proviennent de la biomasse et 8 sont apportées par l'eau utilisée comme réactif. On peut considérer que les 6 molécules de gaz carbonique (CO₂) ainsi libérées ne contribuent pas à alimenter l'effet de serre car ce sont les mêmes molécules que la photosynthèse a captées dans l'atmosphère, pour la croissance de la plante, et qui sont recyclées. Une condition toutefois est que la quantité de biomasse utilisée pendant la période de temps prise en compte, par exemple une année, soit inférieure, ou au plus égale, à la quantité produite sur la zone considérée.

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

Lorsque la matière première ou le procédé fait intervenir un produit fossile (gaz naturel ou charbon), la production d'hydrogène, si elle dépense relativement peu d'énergie, s'accompagne d'une émission de gaz à effet de serre (CO₂) que l'on peut cependant envisager de capter et séquestrer, au prix d'une dépense énergétique supplémentaire qui pourrait permettre, notamment pour les pays en développement (Chine, Inde) d'utiliser leurs ressources fossiles sans atteinte à l'environnement (surcoût de 30 à 50%¹). Pour le cas de la dissociation électrique ou thermique de la molécule d'eau, il n'y a pas de rejet de CO₂ mais la dépense énergétique et son influence sur le coût sont quatre fois plus importantes et extrêmement pénalisantes pour les filières concernées.

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

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

¹ Sources voir p3 document [3]

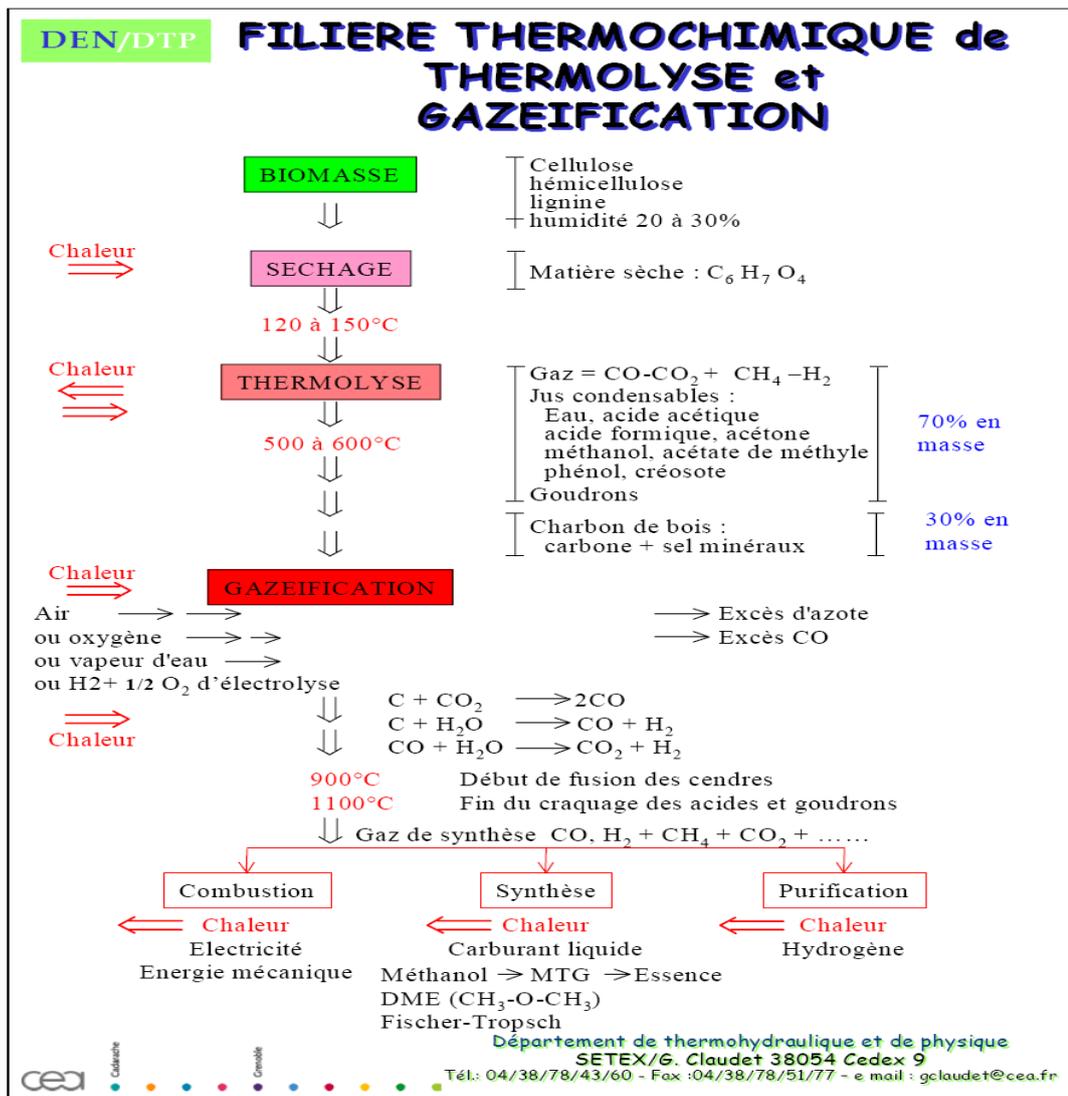


Figure 9 : Schéma de la transformation thermo-chimique de la biomasse [3]

4.8.3 Perspectives d'avenir et améliorations techniques

Les verrous technologiques

Les verrous technologiques se situent à différents niveaux. La gazéification de la biomasse n'est pas une possibilité récente. Ce n'est donc pas la faisabilité de la gazéification qu'il s'agit de démontrer mais plutôt l'amélioration de sa fiabilité et la progression de sa rentabilité économique, en s'appuyant sur de nouvelles bases qui sont la fin du pétrole relativement bon marché, la prise en compte de la lutte contre l'effet de serre et la nécessité de créer des emplois, en milieu rural particulièrement.

Le premier concerne le prix de la matière première, fortement influencé par les difficultés de collecte, de stockage et de transport dans les milieux agricoles et forestiers. Pour abaisser les coûts, il est possible de relâcher les contraintes sur la nature et l'homogénéité des matériaux, notamment en acceptant de traiter simultanément de la biomasse "propre" et d'autre part, des déchets dont l'élimination est rentable. Il faut pour cela développer des technologies suffisamment flexibles et disposer d'une connaissance précise du comportement thermique et chimique des matières à transformer.

Le deuxième verrou tient à l'efficacité de la transformation, qui fixe la quantité de matière à utiliser pour produire une quantité d'énergie donnée. L'optimisation du fonctionnement des installations nécessite des travaux expérimentaux permettant d'établir et de qualifier une modélisation de l'ensemble du procédé qui aidera ultérieurement à la conception et au contrôle du fonctionnement d'unités performantes. Il est donc nécessaire d'analyser de manière détaillée les différents matériaux utilisables et les multiples opérations thermo-chimiques à exécuter pour concevoir des technologies adaptées et pour les optimiser :

- technologie du lit fluidisé à basse pression. L'énergie nécessaire à la transformation est produite par combustion de la biomasse. Cette technologie permet d'obtenir un rendement masse de carburant de l'ordre de 15%¹. Si on y ajoute un étage haute température, ce rendement pourrait atteindre 20 à 25%. Dans ce dernier cas, il faudra apporter de l'énergie extérieure au niveau de l'étage haute température.
- Technologie de four à plasma ou à arc permettant des rendements masse de l'ordre de 30 à 40% mais nécessitant une énergie essentiellement apportée de l'extérieure.

Sur base d'un inventaire de la biomasse annuellement renouvelable de l'ordre de 50 millions de tonnes pour la France, la transformation thermo-chimique de la biomasse permettrait de produire l'équivalent de 15 à 20Mtep soit 30 à 40% des carburants consommés pour le transport et produits à partir de pétrole importé. Dans une certaine limite, pour ce procédé, un appoint d'énergie fossile peut être utilisé, mais lorsqu'il s'agit de doubler le rendement, l'énergie extérieure apportée ne peut pas être d'origine fossile. La seule énergie massivement disponible et ne donnant pas lieu à l'effet de serre est l'énergie nucléaire.

Perspectives de développement

La transformation thermo-chimique de la biomasse peut, indifféremment, consommer des ressources très diverses, d'origine forestière, agricole, ou même provenant du collecte de déchets non trop pollués.

La ressource de biomasse lignocellulosique mobilisable pourrait fournir dans certains pays jusqu'à 10% de la consommation actuelle d'énergie primaire.

D'autres mesures pourraient permettre d'augmenter la quantité de biomasse valorisable notamment en récoltant les résidus de l'exploitation forestière et agricole, en utilisant pour des cultures énergétiques les surfaces agricoles inutilisées pour les productions alimentaires, et enfin, en améliorant le tri des déchets et en valorisant énergétiquement la biomasse rejetée comme déchet. Néanmoins, ces mesures sont à étudier de manière critique car ces résidus d'exploitation pourraient être utilisés comme engrais pour renouveler la forêt ou les terres agricoles, les cultures inutilisées pourraient être simplement mises en jachère pour laisser reposer le sol.

Une autre particularité intéressante de la transformation thermo-chimique de la biomasse, est de donner accès à des débouchés plus larges que les autres filières d'énergie renouvelable, généralement plutôt adaptées à la production d'électricité.

Les transformations thermo-chimiques de la biomasse réagissant sur de la vapeur, conduisent à un mélange gazeux, contenant principalement CO et H₂, dénommé gaz de synthèse, à partir duquel de nombreuses possibilités se présentent :

- ce gaz peut alimenter des piles à combustible de type SOFC (solid oxyde fuel cell), fonctionnant à haute température (800°C).
- une réaction, dite de « gas shift », peut consommer le CO par réaction sur de l'eau, pour renforcer la production d'hydrogène.
- de nombreuses réactions de synthèse peuvent être dirigées vers la production de liquides, plus facilement stockables et transportables. Parmi les plus classiques, on peut citer, la production d'alcool (méthanol) ou d'hydrocarbures (Fischer-Tropsch), ces derniers étant directement utilisables dans les moteurs à explosion (essence ou diesel).

Les difficultés techniques qui restent à résoudre avant d'envisager un développement industriel de cette filière, sont principalement liées à la présence, dans le gaz de synthèse, soit de poussières, soit de condensables pouvant générer des acides ou goudrons qui peuvent colmater les installations ou jouer un rôle de poison pour les catalyseurs des réactions de synthèse.

En plus des spécifications rigoureuses concernant la pureté du gaz, l'autre critère à prendre en compte pour le développement de procédés industrialisables, concerne la gestion et l'optimisation des grandes quantités de chaleur mises en jeu. Des rendements énergétiques de 40% sont assez couramment obtenus mais, c'est à partir de 50 à 55 % que se situent, actuellement, les objectifs d'un développement économique compétitif.

¹ Sources des rendements de ces paragraphes voir [3] et [11] §2.3

La France et la Belgique ont été quasiment absentes de cette thématique sur les vingt dernières années, alors que les pays du nord ou du centre de l'Europe (Finlande, Danemark, Autriche) restaient très actifs sur les applications concernant la production de chaleur et la cogénération.

Avec la prise de conscience collective sur les méfaits de l'effet de serre, occasionnés par l'utilisation des combustibles ou carburants fossiles et, suite à l'édition d'une directive européenne en faveur du développement des biocarburants, l'intérêt de la filière thermochimique a été, récemment, totalement relancé et un plan communautaire de recherche et développement (6^e PCRD) a même été organisé.

4.9 Bioproduction d'hydrogène par des micro-organismes photosynthétiques ¹

4.9.1 Principe de base

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

Cette photoproduction d'hydrogène en est encore au stade de l'expérimentation en laboratoire. Le problème majeur à résoudre, lié à la nature transitoire du phénomène en conditions naturelles, est l'arrêt rapide du processus de dégagement de l'hydrogène. Cela est dû au fait que l'hydrogénase (*Figure 10*) l'enzyme responsable de la production d'hydrogène, est inhibée car fortement sensible à l'oxygène qui se dégage en parallèle par photosynthèse lors de la biophotolyse de l'eau. Les deux processus doivent donc être séparés. Des solutions techniques basées sur la flexibilité métabolique des algues devraient permettre de s'affranchir de ces limitations du processus.

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

En alternant des phases de croissance "oxygéniques" et "hydrogéniques", de l'hydrogène peut réellement être produit à partir d'eau et de lumière. Ce système, fonctionnel mais complexe à mettre en œuvre,

¹ Voir documents [6, 11, 15]

inspire deux directions de recherche : le travail sur des cultures de micro-organismes et le travail sur des systèmes artificiels inspirés du processus biologique.

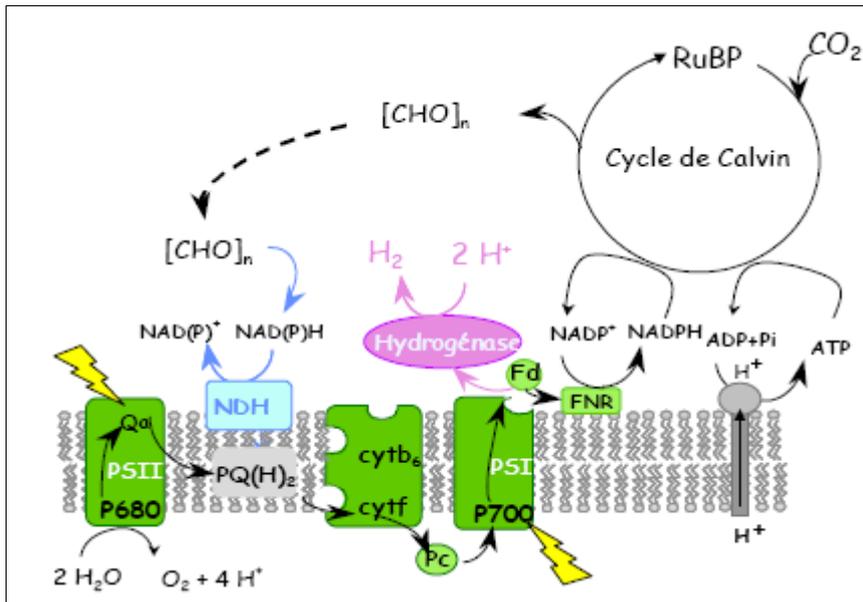


Figure 10 : bio-production d'hydrogène

4.9.2 Verrous et stratégies scientifiques

La découverte de la photoproduction d'hydrogène par les microalgues est assez ancienne (Gaffron, 1940). Le problème majeur expliquant le faible développement industriel de ce type de production vient de la nature transitoire du phénomène en conditions naturelles. L'arrêt rapide du processus de dégagement de l'hydrogène est lié au fait que l'hydrogénase, l'enzyme responsable de la production d'hydrogène, est fortement sensible à l'oxygène dégagé en parallèle par la photosynthèse lors de la biophotolyse de l'eau. Toutefois, les avancées scientifiques récentes ont permis de mieux comprendre les mécanismes métaboliques et bioénergétiques impliqués dans la photoproduction d'hydrogène, et il apparaît ainsi intéressant de proposer des solutions techniques, basées notamment sur la flexibilité métabolique des algues, pour s'affranchir des limitations du processus.

Afin de mener à bien le développement d'un procédé de production de biohydrogène mettant en œuvre les capacités naturelles des microorganismes photosynthétiques, la démarche scientifique doit intégrer les problématiques biologiques et procédés à chacune des étapes des recherches. C'est en effet en comprenant les phénomènes métaboliques entrant en jeu dans la production de biohydrogène et en définissant le réacteur adéquat fournissant à la culture de microalgues les conditions optimales qu'un tel procédé peut s'avérer comme potentiellement intéressant pour la production future d'énergie renouvelable de façon totalement propre.

Des études physiologiques, génétiques et moléculaires sont en cours afin d'optimiser les différentes étapes critiques du processus. Leur but est de mettre en évidence des facteurs déterminants pour l'assimilation et la mobilisation des réserves carbonées via l'étude de mutants du métabolisme de l'amidon et de développer des souches d'algues plus efficaces et enfin rechercher des étapes limitantes des transferts d'électrons durant la phase de production de l'hydrogène.

4.9.3 Etat des recherches et perspectives d'avenir

Plusieurs programmes de recherches sont en cours, l'objectif est de développer un procédé de photoproduction biologique d'hydrogène, ce qui va nécessiter dans un premier temps de comprendre et améliorer les processus biologiques impliqués, puis de le mettre en œuvre dans un photobioréacteur dédié.

Les premières études actuellement en cours sont au niveau physiologique et consistent en l'évaluation sur petits volumes des différentes possibilités pouvant amener à une production améliorée d'hydrogène. En effet, le métabolisme anaérobie des algues reste relativement mal connu, et les études menées sur les réactions métaboliques et bioénergétiques impliquées dans la bioproduction d'hydrogène laissent envisager des améliorations importantes en termes de productivité. Il s'agira par ces expériences de sélectionner les protocoles conduisant à une production optimale d'hydrogène et adaptés au fonctionnement d'un bioréacteur. Les protocoles pertinents vont ensuite être testés sur un photobioréacteur spécialement dédié. Ce photobioréacteur permet un contrôle poussé des différents paramètres influents sur la culture de microorganismes photosynthétiques et sur la photoproduction d'hydrogène (fourniture de lumière pour la photosynthèse, contrôle du milieu de culture, mélange, gestion des gaz et des cycles anaérobie/aérobie).

Pour la production de biohydrogène solaire à partir de micro-organismes, le principal objectif est de sélectionner des espèces et mettre au point des souches qui convertissent l'énergie photosynthétique en hydrogène plutôt qu'en biomasse. Les méthodes modernes de génétiques s'avèreront précieuses pour produire par ingénierie des souches aux performances supérieures à celles des souches naturelles.

En combinant les recherches en termes de bioprocédés et au niveau cycle métabolique, de réels gains peuvent être attendus.

4.10 Conclusion et perspectives de la production d'hydrogène

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

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

4.10.1 Production d'hydrogène à partir d'énergie fossile

Au vu des procédés existants, il est possible de produire de l'hydrogène en grande quantité principalement à partir des combustibles fossiles, par vaporeformage ou par oxydation partielle, avec un rendement relativement bon (50 à 65%) et un coût faible en comparaison des autres technologies. L'hydrogène d'origine fossile crée moins d'émissions associées au cycle de vie que la production et l'utilisation des seuls combustibles fossiles, ce qui le rend plus intéressant en matière d'environnement. Cependant, cette production à partir d'énergie fossile se fait en rejetant en même temps beaucoup de CO₂, de quoi rendre sans intérêt, d'un point de vue écologique, un tel recours à l'hydrogène. Une solution à ce problème paraît possible : la capture et la "séquestration", ou "stockage géologique", de ce CO₂, un procédé actuellement envisagé pour les émissions provenant de combustions importantes (centrales thermiques) ou de processus industriels (reformage de produits pétroliers, etc.). Les étapes principales d'une telle opération seraient : la capture, le transport et le stockage proprement dit. Si le stockage géologique semble à l'heure actuelle être une solution plus réaliste que le stockage sous-marin, il présente d'abord l'inconvénient d'être très coûteux (40 à 70\$/t de CO₂)¹. Ensuite, il lui faut être accepté par le public sur la base de garanties vis-à-vis de l'environnement : conséquences de fuites sur l'eau potable, sur les écosystèmes et les populations humaines. Il sera également nécessaire de disposer de moyens de mesure et de contrôle des sites de stockage et de leur environnement.

¹ Voir documents [38]

Enfin, étant donné le caractère épuisable des énergies fossiles, la production d'hydrogène à partir de celles-ci peut donc être une solution envisageable mais seulement à court terme.

4.10.2 Production d'hydrogène par électrolyse

Un autre procédé permettant de produire de l'hydrogène en grande quantité est l'électrolyse de l'eau à basse ou à haute température. Les émissions provenant de ce procédé sont a priori nulles mais dépendent de la chaîne d'approvisionnement, de la source d'électricité. L'électricité peut provenir d'une source traditionnelle qui peut être les combustibles fossiles ou fissiles (qui reflète dans ce cas le profil électrique moyen du territoire concerné), ou d'une source renouvelable (voir plus loin). Les diverses transformations des vecteurs d'énergies primaires en électricité puis en hydrogène n'ont évidemment pas un rendement de 100% car elles subissent des pertes d'énergie non négligeables comme décrit dans les paragraphes précédents. Toutefois, elles offrent des possibilités de production décentralisée d'hydrogène, car cet hydrogène peut être produit sur place ou à proximité du point d'utilisation finale. Néanmoins, pour cela, il faut pouvoir compter sur un approvisionnement en eau de bonne qualité. L'utilisation de l'électricité, qui est donc elle-même un vecteur d'énergie secondaire, pour produire de l'hydrogène, vecteur d'énergie tertiaire, n'a de sens que si l'électricité ne peut être directement utilisée dans l'application nécessitant cette énergie. Typiquement, les applications portables ou mobiles, qui ne sont pas reliées directement au réseau électrique, ont besoin d'un moyen de stockage portable de l'énergie. L'hydrogène pourrait alors jouer ce rôle de vecteur énergétique comme dans les piles à combustibles décrites plus loin. Un autre inconvénient de l'utilisation de l'électricité pour la production d'hydrogène est le coût non négligeable et plus élevé de cette technologie par rapport à celle utilisant les combustibles fossiles.

L'intérêt de la production d'hydrogène par électrolyse est donc handicapé par un mauvais rendement global (de l'ordre de 25%) mais pourrait être une solution incontournable pour certaines applications. On pense alors à d'autres solutions jugées par certains plus séduisantes à terme, comme :

- l'électrolyse de l'eau non pas par la voie traditionnelle alcaline, mais par l'un des deux procédés d'avenir : soit la technologie acide PEM (aujourd'hui en cours de développement dans le cadre des piles à combustible de type PEMFC), soit la technologie sous vapeur à haute température (elle aussi en cours de développement dans le cadre des piles à combustible de type SOFC). Les deux technologies devraient aboutir à des rendements d'électrolyse de l'ordre de 90%.
- le craquage de l'eau par le procédé thermochimique, la chaleur nécessaire (vers 850°C) étant fournie par des réacteurs nucléaires dédiés, à haute température. Ce type de réacteur HTGR a l'avantage de consommer des combustibles fissiles beaucoup plus abondants que l' U_{235} actuellement brûlé dans les réacteurs PWR et dont les réserves sont limitées. Un projet commun américano-japonais devrait permettre d'aboutir à une démonstration à l'échelle de 30 MW, vers 2010 ; le rendement global pourrait dépasser 50%, c'est à dire au moins deux fois plus élevé que le cycle nucléaire actuel (PWR ou EPR) couplé à un électrolyseur alcalin. L'électricité et l'hydrogène pourraient donc être produits au sein de réacteur nucléaire mais actuellement comme les déchets radioactifs ne peuvent être éliminés et s'accumulent, cette solution apparaît peu respectueuse de l'environnement. Les potentialités de production d'hydrogène, dédiée ou en cogénération d'électricité, par l'énergie nucléaire font l'objet d'études, tant sur le plan de la faisabilité que du coût. Toutefois, le développement futur de la technologie nucléaire doit impérativement intégrer les considérations politiques et sociétales (l'acceptabilité par le public) en plus des considérations technologiques.

Pour l'hydrogène produit par l'électrolyse provenant de sources classiques, les priorités technologiques suivantes sont donc importantes : progrès permettant d'améliorer les catalyseurs, amélioration générale des procédés pour augmenter leur efficacité et possibilité de solidifier davantage les membranes (résistance à des températures plus élevées, réduction de la résistance des membranes).

Lorsque d'autres moyens sont envisageables, l'électricité et l'électrolyse apparaissent donc a priori peu intéressantes pour produire de l'hydrogène à grande échelle aussi bien d'un point de vue économique qu'écologique.

En résumé, l'électrolyse est un procédé relativement mature et efficace, mais limité en matière d'applications à grande échelle. Bien qu'on s'attende à des améliorations graduelles de la technologie, elles sont limitées. Le succès passe d'abord par des méthodes de production d'électricité à bas prix, ainsi qu'une collaboration entre fournisseurs de sources d'énergie et des sociétés d'électrolyseurs pour développer des systèmes bien conçus et économiques.

4.10.3 Production d'hydrogène à partir d'énergie renouvelable¹

L'électrolyse de l'eau peut néanmoins s'avérer compétitive si on considère le caractère épuisable et les impacts environnementaux des énergies fossiles et si l'électricité est produite à partir d'énergies renouvelables car elles sont, elles, inépuisables, n'émettent pas de gaz à effet de serre et a priori ne polluent pas. Et même si la succession des opérations ne permet pas un très bon rendement énergétique global, le respect de l'environnement et de la santé publique qui caractérise cette filière énergétique est un atout déterminant en sa faveur.

Les moyens pour produire l'électricité de manière renouvelable sont l'utilisation de l'énergie éolienne, hydraulique, solaire, géothermique, marémotrice et de la biomasse sous forme de combustible.

Comme décrit plus haut, d'autres manières respectueuses de l'environnement pour produire de l'hydrogène sont la transformation thermochimique de la biomasse (gazéification) et l'utilisation d'algues photosynthétiques. Mais étant donné l'état peu avancé de la recherche sur cette dernière voie de synthèse, il est difficile de pouvoir prédire si ce mode de production est envisageable pour l'avenir

L'énergie éolienne

L'énergie du vent est utilisée depuis des siècles pour moudre des céréales ou pomper de l'eau. Son utilisation a d'ailleurs marqué de nombreux paysages ruraux en Europe.

Jusqu'au milieu du XXe siècle, l'éolien est utilisé essentiellement en sites isolés. C'est dans les années 70 qu'il connaît un nouvel essor. A la fin du XXe siècle, le développement très rapide d'éoliennes de plus en plus puissantes et performantes est essentiellement le fait des industries européennes (Danemark puis Allemagne, Espagne...). L'éolien est une source qui est encore en plein développement dans de nombreux pays. La capacité installée mondiale passe de 4800 MW en 1995 à 74 000 en 2006 avec des taux de croissance annuelle oscillant entre 30 et 45 %.

Avec une production mondiale de l'ordre de 150TWh, l'éolien ne représente encore que 1 % de l'approvisionnement mondial en électricité avec de grandes disparités : taux de pénétration de 20 % au Danemark, 8 % en Espagne (mais près de 60 % en Navarre). En Europe, la production d'environ 100TWh représente 3,3 % de la consommation d'électricité.

Les générateurs éoliens ont une puissance unitaire de plus en plus élevée, jusqu'à 2,5 MW (prototypes dans la gamme 4-6 MW), et le coût du kWh fourni est en baisse régulière ; il n'a cependant pas encore atteint les objectifs attendus autour de 3 à 4 centimes d'euros. La technologie dominante est celle des éoliennes bipales ou tripales à axe horizontal.

Les éoliennes produisent 2000 à 3500 heures par an pour les meilleurs sites, notamment off-shore, en fonction du régime des vents. Si la production est relativement prévisible, son caractère intermittent nécessite une gestion adaptée. Les puissances élevées fluctuantes posent un certain nombre de problèmes de raccordement au réseau et de stabilité qui engendrent des coûts annexes. Néanmoins, l'électricité produite peut être partiellement ou totalement transformée en hydrogène par électrolyse de l'eau ce qui réduit ces problèmes de fluctuations.

Les coûts d'investissement des aérogénérateurs terrestres sont compris entre 0,8 et 1,1 €/W pour une productivité moyenne, en Europe, de 2200 h annuelles à pleine puissance. Le coût de l'aérogénérateur proprement dit représente entre 60 et 80% du coût total.

¹ Sources des données de ces paragraphes voir documents [36], [39] ; fiches 11 à 20 de [41] et §4 de [42]

Le coût de production est compris dans une fourchette de 4 à 8 ct€/kWh (de 11 à 22€/GJ). Il est bien entendu extrêmement sensible au régime des vents : quand la vitesse du vent est multipliée par 2, la production l'est par 8.

L'énergie éolienne est, de toutes les sources renouvelables, celle qui contribue le plus à l'évolution du système de production électrique en vue de la réduction des rejets de CO₂.

L'éolien, compte tenu de la progression de sa courbe d'apprentissage et de la hausse attendue des combustibles fossiles, deviendra probablement compétitif en termes de coût par kWh produit, hors incitation ou certificats verts, dans les zones de climat favorable dans les toutes prochaines années. La part maximum que cette énergie pourra techniquement prendre sur les réseaux (15 % environ), vis-à-vis des énergies dominantes, dépendra pour une part de l'amélioration de la prévisibilité de la production et du coût supplémentaire à payer en termes de réserves et de réseau pour compenser les variations de production.

Cinq principales entreprises se partagent 75 % d'un marché mondial estimé à environ 18 milliards d'euros en 2006. Vestas (Danemark) reste le leader avec 32,5 % du marché suivi de l'espagnol Gamesa (17,2 %) et de l'Allemand Enercon (15,7 %). Le ralentissement de leurs marchés nationaux n'a pas atteint les industriels danois et allemands qui ont maintenu les emplois (20000 et 63 000 respectivement) nationaux mais développé leurs exportations qui atteignent 50 % du chiffre d'affaire. L'Amérique du Nord et Asie rattrapent petit à petit l'écart avec l'Europe.

L'énergie hydraulique

L'énergie hydraulique est utilisée depuis des siècles pour produire de l'énergie mécanique. L'hydroélectricité commence à se développer dans les années 1880 (invention en France de la turbine en 1827) et les turbines électriques ont quasi complètement remplacé les usages mécaniques à la fin du XIX^e siècle en Europe. Le développement des réseaux et la recherche d'économies d'échelle aboutissent au développement de la grande hydraulique dès les années 30 au détriment des petites installations. Aujourd'hui, le développement des grands barrages se fait essentiellement en Asie et Amérique du Sud et soulève de nombreuses questions d'environnement et de respect des populations. Actuellement, l'énergie hydraulique est de très loin, la première source d'électricité d'origine renouvelable, même si elle connaît un taux de croissance beaucoup plus faible que les autres.

La puissance installée dans le monde atteint 740 GW pour une production annuelle de $2,7 \cdot 10^{12}$ kWh. C'est une solution extrêmement attractive qui est exploitée au voisinage du maximum de son potentiel dans de nombreux pays industrialisés. L'hydraulique, très développée dans certains pays comme le Canada, fournit l'énergie renouvelable la moins chère. Malheureusement, il n'y a pratiquement plus de site à équiper en Europe de l'ouest mais des ressources inexploitées considérables existent sur d'autres continents. L'ensemble de l'hydraulique avec 2900TWh représente 2,2 % de la production mondiale d'énergie primaire et 16 % de l'approvisionnement en électricité.

L'hydroélectricité continue sur sa lancée et se développe dans les pays émergents qui disposent de potentiels hydrauliques. Plus d'un siècle d'expérience permet de bien traiter les problèmes à résoudre et notamment l'accompagnement des populations à déplacer lorsque l'on doit construire de grands réservoirs de régularisation des débits. Dans les cas favorables, la grande hydraulique reste la source d'électricité la moins chère de façon durable, capable selon les sites de fournir l'énergie de base ou l'énergie de pointe. Il est à noter que le potentiel hydroélectrique de l'Afrique n'est exploité qu'à moins de 10% de sa capacité.

La petite hydraulique, qui consiste à équiper des sites résiduels de petite puissance à basse chute, de coût plus élevé par unité d'énergie, peut être valorisée par une taxation du carbone. La puissance ainsi récupérée dans les pays développés serait de l'ordre de 10% de celle du grand hydraulique, mais les oppositions des riverains et des pêcheurs ne permettront sans doute pas d'exploiter totalement cette petite réserve.

Des gains significatifs de productivité (de l'ordre de 10 à 15 %) pourraient être apportés grâce à la vitesse variable ainsi que grâce à des générateurs à plus haut rendement, surtout en petites puissances (machines à aimants). Mais ces technologies, couramment employées dans le secteur éolien, n'ont pas encore pénétré ces marchés.

Au niveau mondial, l'énergie hydraulique pourrait permettre de produire annuellement $40,5 \cdot 10^{12}$ kWh. Sur l'ensemble des sites, $14,3 \cdot 10^{12}$ kWh seraient techniquement exploitables, soit plus que la consommation actuelle totale d'électricité. La Chine arrive au premier rang en termes de potentiel avec 370 GW constructibles et $1900 \cdot 10^9$ kWh annuels.

D'un point de vue technologique, l'hydraulique au fil de l'eau consiste en une turbine placée le long des grands fleuves. La puissance fournie par la centrale, proportionnelle au débit instantané du fleuve, fluctue donc au cours de l'année en fonction du climat. L'hydraulique de barrage se caractérise par la présence d'une retenue d'eau qui permet de moduler la production en fonction de la demande. Cette technologie est la plus utilisée aujourd'hui mais aussi la plus destructrice puisque la création de retenues artificielles entraîne la mise en eau de vastes espaces naturels ou de zones habitées. Seul le quart des 45 000 grands barrages construits dans le monde servent à la production d'électricité. Les trois quarts restants sont souvent uniquement dédiés à l'irrigation ou à la gestion des crues.

A part de ces technologies, le pompage turbinage n'est pas une production d'énergie en soi mais une méthode de stockage largement utilisée en Europe. Une installation de pompage-turbinage nécessite deux retenues d'eau avec une dénivellation entre elles reliées par une conduite forcée. L'électricité est utilisée pour pomper l'eau de la retenue inférieure en période de surproduction (la nuit par exemple) et, quand la demande augmente, on turbine. Le rendement total est de 75 % environ.

D'un point de vue financier, l'investissement varie beaucoup d'une installation à l'autre, notamment du fait de la nature et de la configuration du site, le génie civil pouvant représenter plus de 50 % du coût. Selon l'AIE, le coût d'investissement serait compris dans une fourchette de 1400 à 2000 €/kW. Par contre les coûts d'entretien, de maintenance et de conduite des centrales sont généralement très réduits. L'hydraulique existante en Europe ou en Amérique du Nord a des coûts de production très bas aujourd'hui puisque les installations sont largement amorties après plusieurs décennies de production. La littérature existante fait état de coûts de production entre 2 et 8 ct€/kWh (5 à 22€/GJ).

L'énergie solaire

Le solaire se présente sous deux formes : le solaire thermique et thermodynamique et le solaire photovoltaïque.

La chaleur fournie par des capteurs solaires plans ne peut être utilisée que sur place, compte tenu de son bas niveau de température (60-80°C), pour le chauffage de l'eau et du bâtiment. Cette énergie n'est pas utilisable pour la production d'hydrogène.

Le **solaire thermique** à plus haute température (à concentration moyenne, dans la gamme 200-250°C) n'est réaliste que dans les pays à fort ensoleillement direct et peut alors produire de l'électricité via une machine thermique à cycle de Rankine, laquelle électricité produira de l'hydrogène par électrolyse. Des capteurs solaires à forte concentration peuvent fournir des calories à plus de 800°C utilisables pour la dissociation de l'eau par la voie thermochimique. Pour la production à grande échelle, on trouve principalement deux grandes familles de systèmes solaires thermodynamiques. La première utilise des capteurs paraboliques, cylindro-paraboliques, également appelés « auges », au fond desquels se trouve un tube parcouru par un fluide caloporteur. La seconde famille exploite une tour contenant une chaudière vers laquelle est concentré le rayonnement capté par un champ d'héliostats. Les centrales solaires thermodynamiques peuvent être avantageusement couplées avec un autre mode de chauffage, par exemple au gaz. Le coût de production du kWh peut ainsi devenir compétitif et de très nombreux projets sont en préparation dans le monde. On peut considérer que la filière technologique à auges a atteint une bonne maturité industrielle, le coût de production du kWh atteint 0,1 € et même 0,08 € (2222€/GJ) lorsqu'elle est hybridée avec un chauffage au gaz.

Près de 300 MW de projets sont en cours de réalisation à travers le monde. La principale application en développement est la centrale solaire associée à un cycle combiné gaz (Integrated Solar Combined Cycle). L'Espagne et la Californie envisagent des centrales de 500 MW mais leur réalisation dépendra des recherches en cours sur des projets de bien plus faible capacité.

Le scénario de développement proposé par les professionnels, le programme Solar Paces de l'AIE et Greenpeace international, estiment que le solaire thermodynamique pourrait atteindre une capacité installée de près de 37GW en 2025 (soit 95,8TWh) et même 600 GW en 2040.

L'autre source solaire est le **photovoltaïque**. La conversion de cette énergie solaire par l'intermédiaire d'une cellule photovoltaïque produit de l'électricité qui peut soit être utilisée sur place, soit réinjectée dans un réseau, soit fournir de l'hydrogène par électrolyse de l'eau.

La production des cellules est aujourd'hui en forte croissance (de l'ordre de 15% par an) et son prix est en baisse régulière mais encore trop élevé, d'un facteur 3 environ. Il a un fort potentiel de progrès technique sur le long terme par la recherche qui lui est consacrée. Des sauts technologiques en cours d'étude (comme les cellules à couche mince) devraient permettre d'atteindre les coûts objectifs dans quelques années. La conversion photovoltaïque est statique, elle offre un total silence de fonctionnement et permet d'envisager une très grande fiabilité. Enfin, elle se prête extrêmement bien à une forte décentralisation en exploitant directement les surfaces de toitures des bâtiments. Une importante niche de ce marché réside dans l'usage de générateurs solaires photovoltaïques associés aux bâtiments (toits ou façades solaires) couplés au réseau, dans les régions ensoleillées ayant une consommation de pointe en été. Ces marchés justifient des investissements notables en recherche technologique et apprentissage industriel. L'industrie photovoltaïque est largement dominée par une dizaine de fabricants. La répartition mondiale de la production est assez liée au dynamisme des marchés : Japon 48,2 %, UE 26,2 % (essentiellement Espagne et Allemagne), Chine (Inc. Taïwan) 11,6 %, USA 8,9 %. Les principaux acteurs commencent cependant à installer leurs usines dans les pays au marché prometteur.

Le photovoltaïque représente 26 % des investissements totaux dans les énergies renouvelables en 2005 avec un marché de plus de 9 milliards d'euros. Les industriels ont de plus investi 6 milliards dans le développement de leurs capacités de production. Il faut enfin préciser que le marché a été freiné en 2005 par une pénurie de matières premières et donc une tension entre l'offre et la demande. Dans ces conditions, les prix des équipements pour les ménages n'ont plus baissé.

Des dispositifs à concentration du rayonnement et multijonctions permettent d'envisager des rendements futurs d'environ 40 % et bien d'autres technologies, notamment en couches minces, se développent et émergent. Ajoutons enfin que la technologie en silicium amorphe, dont les rendements sont de l'ordre de 6 à 8 %, est également attractive. L'amélioration des rendements est bien sûr un enjeu important qui permettrait d'accroître la rentabilité et d'améliorer la production par unité de surface. Néanmoins, les objectifs sont avant tout économiques et le rendement n'est pas nécessairement la priorité. Un faible rendement se traduit d'abord par des besoins plus grands en surfaces disponibles. Pour ces raisons de coût élevé, la production photovoltaïque était plutôt réservée à l'alimentation en site isolé d'équipements et d'habitations. Cependant, depuis les années 1990, des programmes incitatifs de « toits solaires » ont fleuri dans quelques pays (Japon, Allemagne, USA...). Ce sont eux, aujourd'hui, qui contribuent le plus au développement des filières industrielles photovoltaïques.

Il y a peu d'installations à grande échelle. En Italie, une usine de 3,3 MW produit 4,6GWh annuels sur le site de Serre (32 000 m² de modules, puissance crête 105 W/m²).

Le coût moyen des systèmes complets est de 6000€/kWc avec une fourchette de 4000 à 7000€/kWc. La part des panneaux solaires y atteint 60 % du coût complet. La courbe d'apprentissage historique du photovoltaïque montre que les coûts ont été divisés par deux à chaque décuplement de la production. L'objectif de l'industrie photovoltaïque est d'atteindre un coût de 2000 €/kWc en 2020 au plus tard pour les systèmes connectés au réseau. Les coûts de production sont très variables de 0,19 à 1 €/kWh (~50 à 270€/GJ).

La capacité installée mondiale a atteint 5000MWc fin 2005. La production mondiale était estimée à 5TWh en 2005.

Le solaire photovoltaïque connaît un taux de croissance annuel important depuis plus de 20 ans de 15 % dans les années 90, 35 % depuis. En 2005, le marché mondial représentait 1727MWc.

Certains pensent que la contribution énergétique globale de ce type de source pourrait atteindre 3,6% en 2025.

Les émissions de GES dépendent à la fois des zones climatiques d'emploi du photovoltaïque, des technologies photovoltaïques et du bouquet d'énergies employé pour fournir l'électricité nécessaire à la fabrication des photopiles (de l'ordre de 2 500 kWh par kW). Elles peuvent donc varier dans une large fourchette, de 20 à plus de 100gCO₂/kWh. Pour des photopiles fabriquées avec le bouquet électrique

européen, et utilisées en Europe, les émissions se situent de 25 à 40 g/kWh, selon les régions et les applications.

Autre enjeu important, l'amélioration des performances environnementales de l'industrie elle-même. Même si le procès fait au « photovoltaïque qui consomme plus qu'il ne produit » est aujourd'hui démenti par l'analyse des temps de retours énergétiques (1,4 à 4 ans), il reste que cette industrie consomme eau, électricité, produits chimiques et certains métaux lourds comme le cadmium. La production de silicium « qualité solaire » permettra d'améliorer encore le bilan mais l'industrie cherche aussi à développer les filières de recyclage et à limiter l'usage de cadmium.

Enfin, et comme pour la plupart des filières, le cadre politique et économique fixé par les Gouvernements reste le facteur majeur conditionnant le rythme de développement.

L'énergie géothermique

La géothermie présente de réelles opportunités, mais marginales et toujours locales, car elles dépendent de particularités géologiques qu'il faut exploiter (Islande, Italie,...). Elle n'est actuellement utilisée que dans les zones volcaniques pour ses applications à haute température permettant une conversion en énergie électrique, ainsi que dans certains bassins sédimentaires privilégiés. Un espoir d'extension de l'usage de la géothermie existe avec l'exploitation de la chaleur contenue dans des roches sèches profondes, par injection d'eau servant de caloporteur, ce qui pourrait conduire à une extension des sites possibles. L'aboutissement des expérimentations en cours permettra d'éclairer cet espoir vers 2020.

Une autre voie qui se développe pour le chauffage individuel est la géothermie peu profonde, puisant la chaleur du sous-sol proche et relevant son niveau enthalpique par une pompe à chaleur. Cette énergie n'est pas utilisable pour la production d'hydrogène.

Les technologies de la géothermie ne sont pas exemptes de difficultés liées notamment à la corrosion des métaux par les sels dissous.

La production d'électricité n'est pratiquement possible qu'avec des sources de température supérieure à 100°C. Les rendements sont globalement assez faibles, de l'ordre de 5 à 10%, mais la géothermie a l'avantage de produire de l'électricité de base de manière parfaitement régulière.

Plusieurs techniques existent, pour les sources de vapeur haute température, l'électricité peut être produite directement par injection de la vapeur dans une turbine ou indirectement par échange de chaleur avec une eau moins corrosive. Pour les sources moins chaudes (moins de 175°C), de nombreuses techniques jouent sur la condensation puis la détente du fluide géothermal. La technique dite du « cycle binaire » utilisée pour des installations de petite capacité utilise la chaleur du fluide géothermal pour vaporiser un fluide au point d'ébullition beaucoup plus bas que l'eau. Enfin, la technologie des « enhanced geothermal systems » (EGS), telle qu'elle est expérimentée à Soultz-sous-Forêts en France, consiste à exploiter la chaleur de réservoirs de faible perméabilité en stimulant des fractures dans celui-ci pour permettre la circulation de fluide géothermal. Cette technique, si elle se développait, permettrait d'accroître très largement le gisement utilisable. Toutes les techniques électriques peuvent bien sûr être couplées à une valorisation de la chaleur par cogénération et permettre ainsi d'améliorer très sensiblement le rendement de l'installation.

L'investissement est très variable en fonction des gisements et des techniques : 1200 à 3900€/kW installé selon les données du Ministère de l'énergie américain (US DOE), 1000 à 10000 euros selon la Commission Européenne. La technologie des EGS espère des coûts à terme de 2 à 3000€/kW. Les coûts de production sont eux aussi très variables en fonction de la qualité des gisements et de la situation géographique : 40 à 120€/MWh (et même entre 12 à 40€/MWh aux États-Unis). La capacité mondiale installée atteignait 8,9 GW fin 2005. Sept pays (États-Unis, Philippines, Mexique, Italie, Japon, Indonésie, Nouvelle Zélande) regroupent aujourd'hui 90 % de cette capacité. La production mondiale d'électricité par géothermie a atteint 55TWh en 2005. Il est intéressant de noter qu'elle représente déjà 10% de la consommation pour trois pays en développement : Philippines, Salvador, Nicaragua.

Le marché de l'électricité géothermique était estimé à environ 1,6 milliards d'euros en 2005, soit 5% du marché total des énergies renouvelables. Le taux de croissance annuel moyen observé depuis les années 80 est de 5%. Le marché des centrales électriques est aujourd'hui concentré en Asie et en Amérique latine. Cinq compagnies se le partagent au niveau international.

Les émissions de gaz à effet de serre se situent dans une fourchette de 15 à 60g CO₂/kWh selon la productivité des puits, la température de l'eau géothermale et l'usage ou non de la chaleur cogénérée. Selon la US Geothermal association, le potentiel équipable pour la production d'électricité atteindrait 85GW à l'horizon 2030 dont 45 pour le seul continent américain, 25 pour l'Asie du Sud Est et 10 pour l'Afrique de l'Est. Le World Energy Assesment 2000, quant à lui, estime quant à lui les ressources économiquement exploitables (chaleur et électricité) à 12Gtep, ce qui est considérable.

L'énergie marée-motrice et hydrolienne

L'énergie hydrolienne exploite l'énergie cinétique des masses d'eau. L'eau est mise en mouvement par les courants océaniques (tel que le Gulf Stream) ainsi que par les marées. Le long des côtes européennes, seuls les courants de marée induisent des vitesses d'eau suffisantes pour envisager une exploitation économique de cette forme d'énergie. La ressource théorique, évaluée à 50 TWh/an environ, dont 10 TWh/an sur les côtes françaises, est modeste. La ressource effectivement exploitable n'est bien entendu qu'une fraction de cette ressource théorique.

Les phénomènes de marée sont à l'origine de courants marins mais ils ne sont pas les seuls ; la rotation de la terre, les écarts de températures jouent également un rôle important. Les courants sont particulièrement puissants là où la configuration de la côte provoque un renforcement local de vitesse du courant. Les sites favorables sont donc toujours localisés à proximité d'un rivage dans des profondeurs d'eau limitées. Dans un chenal de courant, il est envisageable d'installer plusieurs hydroliennes et d'exporter à terre le courant produit par des câbles électriques sous-marins. Il existe des courants très puissants dans de nombreux endroits, notamment dans des estuaires, dans des fjords ou encore dans des étroits bras de mer qui pincent les flux maritimes. Le potentiel, difficilement estimable, est évalué à plusieurs centaines de TWh annuels pour les seules côtes européennes. Ainsi, de très nombreux projets d'éoliennes sous-marines, ne nécessitant pas les barrages et infrastructures des usines marée-motrices, ont fleuri dans les années 1990.

Les hydroliennes comportent un rotor qui peut tourner autour d'un axe horizontal ou vertical. De nombreux concepts sont actuellement en cours de développement et de test en mer. Il existe un grand nombre de variantes technologiques : hydroliennes flottantes ou posées sur le fond, rotor orientable ou non, caréné ou non, etc. L'expérience acquise ne permet pas encore de prédire quels concepts s'avéreront les plus prometteurs. On peut toutefois noter que la dimension des machines restera forcément limitée à cause des faibles profondeurs d'eau (rotors de 10 à 20 m de diamètre). La puissance unitaire sera donc de quelques centaines de kW à 1 ou 2 MW. Une exploitation à grande échelle supposera donc l'implantation d'un grand nombre d'hydroliennes dont il sera nécessaire d'assurer la maintenance de façon économique et en toute sécurité.

Dans certaines zones favorisées, il est possible d'exploiter les grandes amplitudes de marées (environ 2 cycles par jour) et de récupérer une quantité considérable d'énergie, mais pour cela il faut construire des barrages et modifier la configuration de sites côtiers. Pour cette raison, il y a eu très peu de réalisations au monde et la plus grande, de très loin, est l'usine marémotrice de la Rance avec 24 groupes de 10 MW, elle produit annuellement environ 600.10⁶ kWh soit plus de 90 % de l'énergie électrique marémotrice mondiale. Le fonctionnement d'une usine marémotrice s'apparente à celui d'une centrale au fil de l'eau car la hauteur de chute reste faible, mais, contrairement à cette dernière, il est intéressant de fonctionner dans les deux sens ; c'est pourquoi des groupes spéciaux de turbines réversibles ont été développés pour la centrale de la Rance. Son exploitation optimale est également complexe : par exemple, il est en effet parfois intéressant de pomper de l'eau lorsque la marée descend pour accroître le niveau côté terre et turbiner plus tard avec une hauteur de chute avantageuse.

Le pays le plus avancé dans ce domaine est le Royaume-Uni. Ce pays dispose de la principale ressource en Europe et affiche une volonté politique forte d'être leader sur ce sujet. Le projet le plus emblématique à ce jour est le projet SeaGen. Ce prototype d'hydrolienne est installé sur un mât planté dans le sol. Un bras transversal symétrique par rapport au mât porte un rotor bipale de 20m de diamètre à chaque extrémité. Le mât émerge au-dessus de l'eau et le bras peut être relevé pour intervenir sur les rotors pour les opérations de maintenance. Le prototype de 1 MW est implanté dans le fjord de Strangford Lough en Irlande du Nord. En France, on peut citer les projets Marénergie (Rotor à axe horizontal fixe posé au fond), Harvest (Rotor à axe vertical posé au fond), Hydrogen (Roue à aubes flottante). D'autres projets

ont déjà été testés en mer en Italie (Enermar), Norvège (Hammerfest Strom), USA (Hudson River). De nombreux autres sont à des stades divers de développement.

Les marées suivent un cycle astronomique et peuvent être prédites longtemps à l'avance. Toutefois, la vitesse du courant varie fortement selon les heures, les phases de la lune et les saisons, si bien que le taux de fonctionnement équivalent des machines à puissance nominale est d'environ 3000 à 4000 h/an.

Le manque de maturité de la technologie ne permet pas de déterminer ce que seront les coûts réels de l'énergie hydrolienne dans quelques années. Toutefois, par analogie avec les retours d'expérience de l'éolien offshore, on peut penser que le coût des investissements sera de l'ordre de 2500 €/kW à 3500 €/kW selon la profondeur d'eau, le type de sol, la distance à la côte, la taille du parc.

Aujourd'hui, l'expérience acquise a permis d'automatiser le fonctionnement et de tirer le meilleur profit de l'installation. Le prix de revient du kWh, toutes charges comprises, est tout à fait rentable et s'établit à environ 3 c€.

La biomasse

De toutes les sources d'énergie renouvelables, la biomasse est la plus hétérogène. Déchets biogènes, bois usagé, bois en provenance de l'industrie forestière, plantes utiles, résidus agricoles ou restes de nourriture peuvent tous être mis à profit. Les technologies d'exploitation sont tout aussi diverses : combustion, gazéification, fermentation. La biomasse peut être utilisée pour produire de la chaleur, de l'électricité, ainsi que du carburant gazeux ou liquide. En faible mesure, des carburants sont aussi produits à base d'éthanol, d'ester méthylique de colza et de méthane.

La biomasse pourrait être une source d'hydrogène attrayante puisque sa conversion en hydrogène donne lieu à l'émission d'une quantité de CO₂ théoriquement équivalente à celle qui est nécessaire pour sa régénération; l'écobilan est donc à peu près nul. Elle peut produire de l'hydrogène de plusieurs façons :

- par gazéification pour donner du gaz de synthèse (CO + H₂) qui lui-même – après purification – donne de l'hydrogène (voir §4.8). Aujourd'hui, dans le monde, plus de 50 usines de gazéification de la biomasse fonctionnent même si elles ne sont pas dédiées à la fabrication d'hydrogène.
- par bio-photolyse de l'eau en utilisant certaines micro-algues ou certaines cyanobactéries
- par photo-décomposition de composés organiques par des bactéries

Ces deux derniers procédés n'en sont aujourd'hui qu'au stade du laboratoire et peuvent donc être considérés comme futuristes.

Une utilisation rationnelle de la biomasse pour en faire une énergie renouvelable doit éviter la déforestation et peut développer une activité économique rurale. Dans les pays développés, les nouveaux usages de la biomasse se déclinent essentiellement entre le biogaz et les biocarburants. La gazéification des déchets valorise leur traitement et présente une réelle justification économique dans ce cadre. Le débat sur les biocarburants n'est pas étranger à la réflexion sur l'avenir de la Politique Agricole Commune, ou à celui du monde agricole, ni à la recherche de la meilleure utilisation de l'eau, etc. Cela n'en fait pas un problème simple.

Si le dynamisme du monde paysan a placé en tête la production agricole (céréales et oléagineux) sur des terres riches, l'utilisation des produits ligno-cellulosiques, tolérant des terrains plus pauvres ouvre peut-être la porte en Europe à des ressources plus importantes avec des rendements énergétiques supérieurs.

La rentabilité est principalement déterminée par le coût de la biomasse. La palette s'étend de compensations reçues pour l'évitement de frais de traitement des déchets, en passant par des résidus de scierie bon marché, à des plantes énergétiques coûteuses. La fermentation de déchets biogènes afin d'en tirer du méthane et de l'humus est économique et a fait ses preuves. A grande échelle, la biomasse est utilisée dans des centrales thermiques et pour la production de biocarburants. La gazéification de biocombustibles solides, ou des processus de combustion plus efficaces, permettraient de mettre en exploitation des domaines d'utilisation encore plus divers. Ces options ne sont cependant pas encore éprouvées au niveau technologique et restent relativement coûteuses.

Pour la production électrique par combustion de biomasse, la capacité installée est de 44 GW dont 24 dans les pays en développement, 8 en Europe et 7 aux États-Unis. La fourchette des coûts de production est de 4 à 7 ct€/kWh. Les centrales bicomcombustibles présentent des coûts d'investissement inférieurs puisqu'il s'agit souvent de modifications mineures des chaudières.

Il existe en outre encore d'autres sources d'énergies renouvelables mais en proportion moins importantes ou qui n'entrent pas dans le cadre de ce travail. Ces énergies renouvelables supplémentaires sont : l'énergie des vagues, l'énergie thermique des mers,...

À long terme, de l'électricité renouvelable moins coûteuse contribuera à encourager la production d'hydrogène à partir de ressources renouvelables. Le coût de production de l'hydrogène par électrolyse à partir de sources renouvelables n'est pas concurrentiel actuellement dans les applications à grande échelle, en raison de l'importance des investissements initiaux dans l'électrolyseur et du coût plus élevé de l'électricité renouvelable par rapport aux méthodes de production classiques. Si on trouvait une solution aux problèmes de l'infrastructure technologique et commerciale, associés à la production d'électricité renouvelable, l'hydrogène pourrait être produit d'une façon plus durable. Ainsi, les technologies qui mettent l'accent sur la mise au point de meilleurs systèmes de régulation de puissance pour gérer la production et le stockage de l'hydrogène à partir de sources d'approvisionnement en électricité renouvelable (p. ex., systèmes éoliens/d'hydrogène) sont importantes.

Il est important de remarquer que malgré l'apparente innocuité des énergies renouvelables, celles-ci ont néanmoins des impacts non négligeables sur l'environnement. En effet, pour l'ensemble des sources citées ci-dessus, d'une part, la fabrication des installations engendre des dépenses d'énergies, des consommations de matières premières, des déchets et d'autres impacts. D'autre part, les installations elles-mêmes et leur fonctionnement provoquent des perturbations des milieux naturels où elles sont implantées par l'occupation des terres, la destruction de biotopes, l'utilisation des résidus de biomasse nécessaires à la régénération des sols et autres. Il est donc erroné de croire que les énergies renouvelables n'ont aucun impact, et avant toute installation d'un dispositif, il est important de faire une étude d'incidence de celui-ci sur l'environnement. Néanmoins, ces impacts sont moindres que ceux engendrés par les énergies fossiles et a contrario de ces dernières, les énergies renouvelables sont par définition inépuisables ce qui est un intérêt évidemment non négligeable.

4.10.4 Conclusion

Au vu de ces diverses considérations, il apparaît, en ne tenant pas compte des impacts environnementaux, que seule la production d'hydrogène n'est vraiment efficace et rentable qu'à partir des énergies fossiles (voir considérations économiques §7.3). Néanmoins dans une perspective de développement durable, il est clair aussi que cette voie de synthèse n'est à terme absolument pas la solution.

À moyen terme, ce mode pourrait être couplé à la production d'hydrogène par électrolyse réalisée notamment grâce aux énergies renouvelables. L'hydrogène servirait alors comme stockage des énergies renouvelables pour les applications portables ou pour une utilisation lors des pics de demande d'énergie.

À plus long terme, au plus les nouvelles technologies se développent, au plus le rendement augmente et les coûts diminuent, et donc au plus ce panel de production d'énergie pourrait s'orienter vers la production d'hydrogène à partir d'énergies renouvelables, aussi bien "indirecte" via l'électricité que "directe" via la biomasse. Mais afin d'assurer la durabilité de ces éventuels futurs systèmes, il sera impératif d'évaluer les impacts environnementaux de ceux-ci.

L'hydrogène est donc non seulement le moyen de stocker les énergies renouvelables mais aussi d'en rendre l'utilisation aussi souple et aisée que possible, en d'autres termes d'en éviter les principaux inconvénients. De plus, au grand dam des énergies fossiles, les énergies renouvelables sont inépuisables et ce mode de production s'avère donc être le seul durable mais se doit aussi d'être encore intensément développé. Ce scénario est bien évidemment dépendant des choix politiques au sein des pays et des communautés internationales.

L'intérêt de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie réside donc dans la diversité des sources d'approvisionnement ainsi que dans l'impact réduit sur l'environnement. Sur le plus long terme, les qualités de l'hydrogène du point de vue environnemental (notamment en termes d'effet de serre pour certaines des filières) et les enjeux de la diversification énergétique pourraient lui assurer un rôle majeur.

5. Utilisations de l'hydrogène

5.1 Introduction

L'utilisation de l'hydrogène représente un enjeu important pour la mise en place d'une politique de développement durable. En effet, la combustion d'hydrogène dans un moteur, ou son utilisation dans une pile à combustible ne libère pas localement de CO_2 et donc l'impact environnemental est a priori nul. Ces diverses technologies permettant d'utiliser l'hydrogène comme vecteur d'énergie sont exposées dans les paragraphes suivants.

5.2 Moteurs thermiques à hydrogène ¹

5.2.1 Principe de base

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

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

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

5.2.2 Rappel du principe du moteur thermique, application à l'hydrogène

Dans un moteur d'automobile, les moteurs, dits à combustion interne fournissent une énergie mécanique transmise par les pistons, résultante de la combustion du carburant, essence ou gazole, avec l'oxygène de l'air et de la détente des gaz produits auxquels s'ajoute l'azote inerte présent pour les quatre cinquièmes dans l'air aspiré.

Dans le cycle de Beau de Rochas – Otto, le moteur à combustion interne fonctionne suivant un cycle à quatre temps :

- 1) l'admission du mélange air – carburant par le mouvement du piston vers le bas du cylindre,
- 2) la compression par le mouvement du piston vers le haut du cylindre,

¹ Voir documents [11, 13, 15, 16, 55]

- 3) la combustion déclenchée par l'étincelle électrique de la bougie, le mélange est soumis à une combustion vive, communément dite explosion, qui repousse le piston vers le bas du cylindre : c'est la phase motrice du cycle. Dans le cas du moteur diesel, l'allumage est obtenu sans étincelle par la seule compression du mélange, l'air se trouvant comprimé par le mouvement du piston alors que le gazole est introduit sous pression dans le cylindre à travers un injecteur relié à une pompe,
- 4) l'échappement des gaz brûlés repoussés par le mouvement du piston vers le haut du cylindre. Le moteur est alors prêt pour le cycle suivant.

Une soupape assure l'ouverture du cylindre durant l'admission, une autre durant l'échappement, l'une et l'autre sont fermées durant la compression et la détente. Le mouvement linéaire du piston est converti en rotation par un ensemble bielle – manivelle. Un moteur comporte couramment quatre ou six cylindres dont les cycles sont décalés dans le temps afin d'assurer une rotation régulière.

Convertir un tel moteur à l'hydrogène ne change rien au principe, néanmoins quelques modifications deviennent indispensables ; en effet :

- le carburant introduit dans les cylindres est gazeux, il y a nécessité d'injecteurs adaptés,
- lors de l'admission, l'hydrogène occupe un relativement grand volume par rapport à celui qu'occupe l'essence, cela diminue la quantité de fluide de travail (mélange air-hydrogène) à chaque cycle et réduit de 20 à 25% la puissance spécifique du moteur. Mais en raison de la possibilité d'un taux de compression élevé, 13 à 14, le rendement énergétique peut atteindre 36% alors que celui des moteurs classiques à taux de compression plus bas (8 à 9) ne dépasse pas 30%. Des travaux en cours ont pour but de porter ce rendement à plus de 40% grâce à des dispositifs d'injection appropriés qui augmente la vitesse d'inflammation du mélange hydrogène – air,
- l'hydrogène est très sensible à l'autoallumage et aux retours de flamme vers le collecteur d'admission. Pour éviter cet effet, il faut utiliser des électrodes de bougies en iridium et non en platine susceptible, lui, d'agir comme un catalyseur d'autoallumage. En outre le moteur doit être propre, en particulier exempt de dépôts de carbone qui à leur tour pourraient être à l'origine d'auto-allumage. C'est également pour remédier aux inconvénients de l'auto-allumage que le moteur rotatif a été adopté par la firme japonaise Mazda lors de la mise au point de ses véhicules à moteur à hydrogène à combustion interne, car dans ce cas, l'hydrogène est introduit dans une partie du moteur qui reste toujours froide,
- la combustion étant environ six fois plus rapide que celle de l'essence, un réglage précis du moteur est indispensable comme il l'est également pour minimiser les émissions d'oxydes d'azote (nécessité d'une proportion hydrogène-air ne dépassant pas la stœchiométrie de 50%).
- quant aux matériaux constituant le moteur, ils doivent être choisis résistants à l'hydrogène, en particulier pour éviter les risques de corrosion fissurante.

De tels moteurs n'émettent pas de CO₂ mais quelques oxydes d'azote : ils sont bien adaptés à des véhicules hybrides essence-hydrogène comme le sont les prototypes bicarburants construits depuis 1979 par le constructeur allemand BMW qui depuis a perfectionné ses moteurs par une technique d'injection directe à haute pression de l'hydrogène.

Les émissions d'un tel moteur à hydrogène mesurées dans un centre d'essais canadien sur un prototype de 4,9 litres de cylindrée tournant à 2 200 tours/minute et développant une puissance de 80 kW sont :

- en hydrocarbures (provenant des huiles de lubrification) 2,6 ppm soit 1,4g par heure de fonctionnement,
- en oxyde de carbone 0,0 ppm,
- en oxydes d'azote 7,1 ppm soit 5,3 g/heure,
- en oxygène 13,8 %.

5.2.3 Applications

Moteurs de un à quelques kilowatt

Ces moteurs peuvent être utilisés pour des vélomoteurs, motos, scooters, et autres petits engins voire pour la motopompe d'un village reculé d'une zone quasi désertique. La conversion de certains de ces moteurs thermiques à l'hydrogène est possible mais il faut bien garder à l'esprit que le stockage simple, robuste et bon marché d'un à plusieurs kilogrammes d'hydrogène reste encore à développer, voire à imaginer. En Inde plusieurs initiatives de recherche et développement ont été prises pour mettre au point des vélomoteurs et tricycles à moteur à combustion interne à hydrogène d'une autonomie de 60 à 80 km destinés aux déplacements urbains.

Moteurs de quelques dizaines à quelques centaines de kilowatt et plus

Ces moteurs peuvent être mobiles comme ceux des voitures ou autres véhicules ou fixes pour les groupes électrogènes utilisés notamment dans des lieux non desservis par un réseau électrique. Ils peuvent être convertis à l'hydrogène comme ceux que produisent la société américaine Hydrogen Engine Center et sa filiale canadienne Hydrogen Engine Centre Canada.

Au niveau du mégawatt, ce sont des installations industrielles importantes voire des centrales électriques qui peuvent en particulier être associées à des unités produisant de l'hydrogène à partir d'énergies renouvelables par l'intermédiaire de capteurs solaires photovoltaïques ou d'éoliennes. En fait, ces dispositifs génèrent de l'électricité mais qui est difficilement utilisable car produite de manière intermittente et instable puisque liée à l'ensoleillement ou à la présence du vent et surtout obtenue sous forme de courant continu qui demande à être converti en courant alternatif (par des onduleurs) pour être utilisable. En revanche, ce courant continu directement issu des énergies renouvelables est adapté à l'électrolyse qui en dissociant de l'eau produit de l'hydrogène. Les moteurs thermiques fonctionnant alors avec cet hydrogène entraînent des alternateurs dont le courant peut, lui, être directement utilisable ou distribué en réseau. Il est à noter que ce système a un rendement assez faible car l'énergie renouvelable (éolienne-mécanique ou solaire) est transformée en énergie électrique qui est transformée en hydrogène puis retransformée en énergie mécanique et enfin en électricité pour les utilisations finales. Une possibilité d'améliorer le rendement de l'utilisation de l'hydrogène à partir d'énergie renouvelable est d'utiliser une pile à combustible permettant d'éliminer une des étapes de transformation (hydrogène en énergie mécanique pour donner électricité) (cfr plus loin).

Automobile et transport routier

Certains constructeurs étudient ou développent, voire commercialisent, des versions spéciales de leurs modèles équipées de moteurs thermiques convertis à l'hydrogène. Pour éviter les inconvénients que pourraient présenter à la fois la relativement faible autonomie des réservoirs d'hydrogène et la très faible implantation des stations service à hydrogène, les constructeurs ont conçu des véhicules bi-carburants fonctionnant à l'essence et à l'hydrogène : BMW avec son modèle haut de gamme 745 H et Mazda avec la voiture RX-8, équipée d'un moteur thermique rotatif. Dans le même esprit un ensemble de prototypes de camionnettes de démonstration bi-carburant hydrogène-essence a été réalisé au Canada à l'initiative du Saskatchewan Research Council. Ces véhicules sont réalisés à partir de structures (châssis et carrosserie) General Motors et Chevrolet avec l'idée de développer à un coût moindre l'alternative hydrogène pour les transports de proximité les plus courants. D'autres conceptions de véhicules qui peuvent être envisagées pour les moteurs thermiques à hydrogène sont les voitures hybrides actuellement commercialisées : la Prius de Toyota et l'Insight de Honda. Ces automobiles disposent d'un moteur thermique conventionnel, à essence ou gazole, associé à un moteur électrique alimenté par une batterie que recharge le moteur thermique. Ce moteur électrique soit fonctionne seul sans aucun rejet ni aucun bruit (situation particulièrement intéressante en ville) soit, si nécessaire, apporte un supplément de puissance au moteur thermique. Ainsi, la voiture hybride à moteur thermique à hydrogène serait, elle, une voiture propre dans ces deux modes de fonctionnement ! C'est ce modèle de véhicule « idéal » qui est actuellement développé par la firme américaine Quantum : une trentaine circulent au USA et d'autres sont prévus en Norvège dans le cadre du plan HyNor.

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

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

Transport ferroviaire

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

Transport maritime

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

Il est pour cela imaginable que ces bateaux soient équipés de réservoirs à hydrogène liquide, le seul adapté à des stockages de grandes quantités. Cet hydrogène ferait alors fonctionner de puissants moteurs thermiques assurant la propulsion et il pourrait même alimenter des piles à combustible qui fourniraient l'électricité nécessaire au bâtiment. L'intérêt évident de tels navires serait d'éviter la pollution par les fuels lourds. Ce remplacement des hydrocarbures par l'hydrogène dans les moteurs marins qu'ils soient diesels, à turbines à gaz ou à chaudières et turbines à vapeur conduirait certes à prévoir une hausse sur les coûts d'exploitation. Si les turbines à gaz et les diesels rapides utilisent des fuels légers plus coûteux, ce sont des fuels lourds très bon marché qui sont brûlés dans les diesels lents et les chaudières. Le prix de l'utilisation de l'hydrogène serait d'autant plus élevé que son stockage à bord entraînerait aussi des investissements coûteux à la fois par les nécessaires modifications sur l'architecture des navires et les mesures de sécurité. Le problème est connu avec les méthaniers mais dans le cas de l'hydrogène liquide la température de stockage est encore plus basse (20 K contre 110 K !) (voir §6.3).

Applications aéronautiques et spatiales

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

L'utilisation de l'hydrogène dans le domaine spatial est probablement l'application la plus connue en particulier par les moteurs de la fusée Ariane. Dans un tel moteur-fusée, la poussée est produite par l'éjection d'un flux de gaz animé d'une très grande vitesse. Dans le cas particulier des moteurs à liquides comme ceux d'Ariane, combustible et oxydant sont injectés de façon continue dans une chambre où ils réagissent pour donner des gaz à très haute température ($\approx 3000\text{K}$) et à forte pression (3 à 20 MPa). Ces gaz s'échappent ensuite à travers une tuyère de détente où ils sont accélérés, les deux tiers environ de leur énergie thermique se retrouvant ainsi sous forme d'énergie cinétique. Le couple hydrogène-oxygène, tant pour son contenu énergétique, donc pour la température qu'il permet d'atteindre, que pour sa faible masse molaire, est le mieux adapté. Les vitesses atteignent alors couramment 4500m/s, à comparer aux 3300m/s obtenus avec les meilleurs moteurs «classiques».

5.3 Piles à combustible

5.3.1 Fonctionnement d'une pile à combustible : principes de base¹

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

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

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

L'un des intérêts de la pile à combustible est que les températures sont d'un plus faible niveau que dans les turbines ou les moteurs à combustion. Ceci permet entre autres d'éviter la formation de 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, l'utilisation de l'hydrogène est donc préférée.

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



C'est une combinaison de l'hydrogène à l'oxygène produisant de l'eau, de la chaleur et, ce qui est le plus intéressant, de l'électricité correspondant aux électrons libérés par la formation des ions hydrogène (H^+) et hydroxyle (OH^-) dont l'eau est constituée. Le dispositif, qui permet cette réaction, est la pile à combustible comportant essentiellement un électrolyte, milieu conducteur ionique acide ou basique,

¹ Sources voir documents [11, 13, 15, 16]

séparant une anode alimentée en hydrogène et une cathode alimentée en oxygène. Le principe de la pile à combustible est donc l'inverse de celui de l'électrolyse qui par le passage d'un courant électrique dans de l'eau produit de l'hydrogène et de l'oxygène.

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

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

5.3.2 Détail de la technologie¹

Une cellule élémentaire est constituée de 3 éléments (**Figure 11**) : deux électrodes et un électrolyte. Les deux électrodes sont séparées par l'électrolyte. Le combustible (le plus souvent de l'hydrogène, parfois du méthanol) est amené à l'anode et la cathode est quant à elle alimentée en oxygène (ou plus simplement en air, enrichi ou non en oxygène).

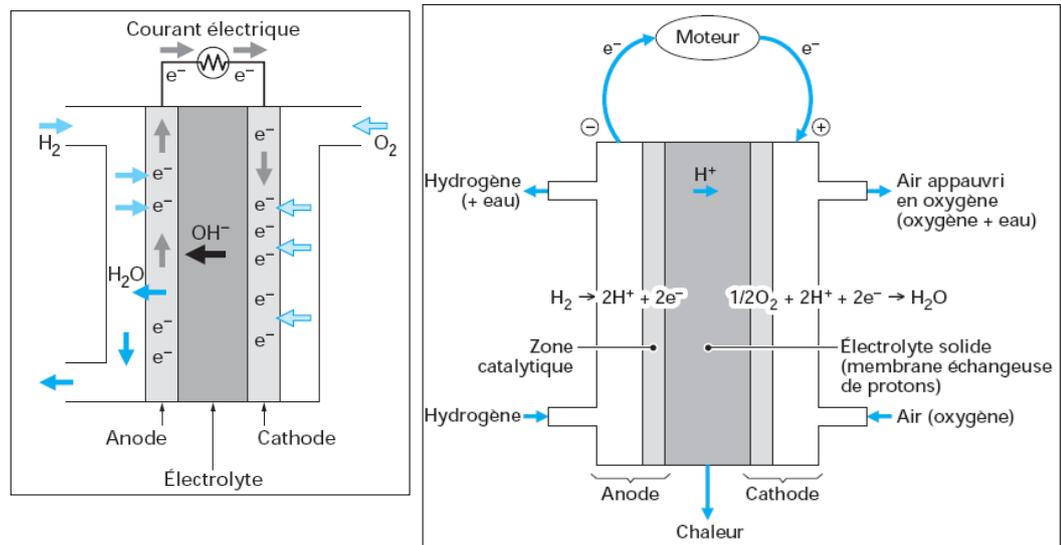


Figure 11 : Schéma d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible à électrolyte basique (AFC) (gauche) ou électrolyte acide (PEM) (droite) (source voir §1.3 de [11])

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

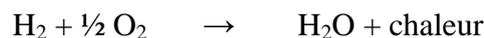
- Si électrolyte acide : $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$
- Si électrolyte basique : $H_2 + 2 OH^- \rightarrow 2 H_2O + 2 e^-$

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

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

- Si électrolyte acide : $\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$
- Si électrolyte basique : $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 OH^-$

Le bilan donne donc:



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

La variation d'entropie étant négative (diminution du nombre de moles), la tension maximale aux bornes de la pile diminue quand la température augmente. Le rendement théorique de la pile diminue donc lui aussi en fonction de la température (voir **Figure 12**).

¹ Sources voir documents [11, 13, 15, 16]

Il est à noter aussi que le potentiel de chaque électrode est fonction de la concentration des réactifs et des produits de la réaction électrochimique ayant lieu à l'électrode. Il est important d'éliminer les produits de la réaction et aussi bien évidemment de rendre disponible un maximum de surface de l'électrode (éviter l'encrassement et l'empoisonnement du catalyseur) afin que ce potentiel soit le plus élevé possible. Lorsque le courant est non nul, la tension de la pile sera inférieure à la tension d'équilibre. Ceci est dû à la présence de surtensions aux électrodes. Elles proviennent des cinétiques réactionnelles dont les vitesses ont des valeurs finies.

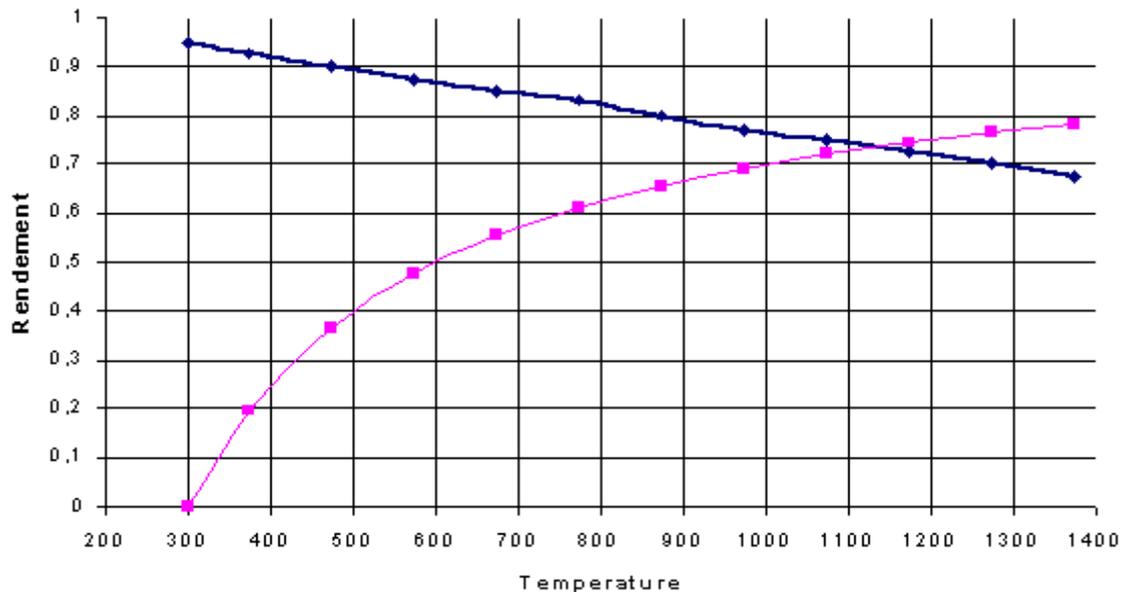


Figure 12 : Rendement d'une pile H_2/O_2 (carrés) comparé au rendement de Carnot (losanges) en fonction de la température (en K) [15]

5.3.3 Différentes piles à combustible¹

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

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

¹ Sources voir documents [9, 10, 11, 13, 24]

Tableau 5 : Les différents types de piles à combustible (voir [24])

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

Entre les divers types (voir Tableau 5), un utilisateur potentiel fera un choix selon les paramètres qui lui sont imposés par son cahier des charges, comme :

- **la température de fonctionnement** : ce choix dépend du temps de démarrage souhaité, du souhait ou non de valoriser la chaleur produite et des contraintes d'environnement. Pour ces caractéristiques, la PEMFC est utilisée pour les véhicules automobiles légers, la basse température permettant à la fois un démarrage rapide et une évacuation aisée de la chaleur par les systèmes classiques actuels. La PEMFC (ou la DMFC) est aussi choisie pour des applications portables. Tandis que la SOFC sera utilisée si on veut profiter au mieux de l'énergie résiduelle contenue dans ses rejets gazeux à haute température pour alimenter un cycle thermodynamique aval.
- **la durée de vie** : les piles « tout solide » (PEMFC/DMFC et SOFC) peuvent prétendre à des durées de vie sensiblement supérieures à celles qui exigent la manipulation et le transfert d'un électrolyte liquide, lequel est, de surcroît, à l'origine de phénomènes de corrosion parfois difficiles à contrôler. La PEMFC a, par exemple, déjà fait la preuve d'un bon fonctionnement au delà de 50000 heures.
- **les contraintes de volume et masse** : selon que l'application est mobile (portable, transports) ou fixe (générateurs stationnaires), on peut être amené à faire des choix différents. Par exemple, la PEMFC se présente actuellement comme la plus compacte (2kW/litre et 1,4kW/kg pour la pile seule et 500 W/litre et par kilo environ pour le système générateur électrique complet) et a été ainsi sélectionnée pour la quasi totalité des projets de générateurs mobiles.
- **l'échéance** : les divers types de piles ne sont pas aujourd'hui au même stade de développement : c'est ainsi que les plus développées sont les PAFC de 200 kW (PureCell™ 200) de UTC Power (ex-ONSI Corp.), disponibles et déjà vendues à plus de 265 exemplaires (fin 2005) alors que les PEMFC, aujourd'hui au stade de prototypes, ne devraient être construites en grande série qu'à partir de 2010.
- **le coût attendu** : du fait de son marché potentiel (les générateurs portables et le transport automobile) et de son fort développement probable, la pile PEMFC sera très vraisemblablement celle qui atteindra les prix les plus bas (on estime généralement que ce prix pourrait atteindre 50€/kilowatt pour les applications automobiles à durée de vie limitée à 3000 heures et 500-1000€/kW pour les applications stationnaires à durée de vie supérieure à 30 000 heures). Mais d'autres considérations (le coût du système, son intégration dans un process complexe, la nécessité de valoriser les rejets thermiques, la nature du combustible, ...) peuvent conduire à un autre choix de pile à combustible.

5.3.4 La pile alcaline, pile AFC (Alkaline Fuel Cell)¹

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

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

Principe de fonctionnement et les composants

La pile alcaline, pile AFC (Alkaline Fuel Cell), a un électrolyte de type alcalin, donc basique, en général de la potasse (ou hydroxyde de potassium KOH, 30 à 45% en masse, soit 8 à 12 mol/L) qui est un électrolyte liquide. La température de fonctionnement de la pile varie autour de 80-90°C, mais cette température peut être plus élevée pour un fonctionnement sous pression (piles Bacon, jusqu'à 200-230°C) ou avec un électrolyte plus concentré (piles Apollo). La potasse qui constitue l'électrolyte peut être soit immobile dans une membrane, imprégnée de potasse (pile IFC de la navette spatiale), soit circulante. Dans ce dernier cas, la circulation permet d'utiliser la potasse comme fluide refroidissement et permet aussi l'extraction de l'eau formée, mais cette solution a pour inconvénient de multiplier les risques de fuites. Les ions hydroxyde de l'électrolyte sont susceptibles de réagir avec le dioxyde de carbone (de l'air ou présent dans l'hydrogène) pour former un composé de carbonate, ce qui réduit la conductivité de l'électrolyte. Il est nécessaire d'opérer avec de l'oxygène et de l'hydrogène purs, ce qui exclut l'utilisation d'air ou d'hydrogène reformé.

Les performances classiques sont élevées du fait de la vitesse des réactions chimiques mises en jeu et se situent autour du point de fonctionnement suivant, à pression ambiante et vers 70°C : $V_N = 0,78$ Volt et $I_N = 100$ mA/cm². Le rendement électrique de ce type de pile est de 60 à 70%.

Un fonctionnement avec des catalyseurs non précieux est possible : anode en Pt ou Ni de Raney ou borure de nickel, et cathode en alliage Pt-Au ou Ag

Les durées de vie peuvent être élevées : des démonstrations jusqu'à 15 000 h de fonctionnement ont été faites aux USA.

Réalisations et aspects économiques

L'ensemble des réalisations est essentiellement destiné aux programmes spatiaux et autres applications aérospatiales.

Cette technologie est simple et pourrait permettre d'atteindre des coûts assez bas mais, de par son principe, elle est handicapée par un inconvénient lié à la nécessité de devoir traiter l'air (source de comburant oxygène pour la pile) pour éliminer le CO₂, polluant majeur de la potasse électrolyte.

5.3.5 La pile à combustible à membrane échangeuse de protons, pile PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)²

Ce type de pile est celui sur lequel sont actuellement concentrés les plus gros efforts de développement. Ce constat tient au fait que la pile PEM a été retenue, par tous les grands constructeurs automobiles, comme convertisseur électrochimique hydrogène – électricité des véhicules légers du futur et par toutes

¹ Sources voir documents [9, 10, 11, 13]

² Sources voir documents [9, 10, 11, 13]

les grandes sociétés de matériel électronique (en concurrence avec sa cousine DMFC, voir plus loin) pour l'alimentation de leurs produits portables (téléphones cellulaires, micro-ordinateurs, caméscopes, ...). Ces efforts de recherche pour augmenter les performances et diminuer le coût, aussi bien de la pile elle-même que de ses périphériques, sont à la hauteur de l'enjeu et de nombreuses réalisations ont vu le jour, tous les grands constructeurs automobiles mondiaux ont maintenant lancé des prototypes et même des petites séries de vingt à soixante véhicules hybrides à pile à combustible sont mises sur le marché de la location depuis le début 2003.

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

Principe de fonctionnement et les composants

La piles à combustible à membrane échangeuse de protons, pile PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), comporte pour l'essentiel une membrane polymère organique qui joue le rôle d'électrolyte et est perméable aux protons. La classe de produit commercial la plus couramment employée est une membrane perfluorosulfonique, c'est-à-dire que la fonction acide est de type sulfonique et que tous les atomes d'hydrogène associés à des carbones ont été remplacés par des atomes de fluor. Cette substitution permet d'obtenir une acidité très supérieure à celle des acides forts conventionnels (acide sulfurique, chlorhydrique, perchlorique, etc.), et d'assurer à ce polymère proche du Téflon® une grande stabilité chimique dans des environnements réducteurs et oxydants que sont respectivement les milieux anodiques et cathodiques de la pile. Cette membrane est par ailleurs très hydrophile et nécessite d'être parfaitement hydratée pour une conductivité protonique optimale. En effet, le mode de conduction se rapproche fortement d'une conduction liquide pour laquelle le proton est solvaté lors de son déplacement par plusieurs molécules d'eau. La température de fonctionnement est ainsi limitée à 100 °C afin d'éviter une perte d'hydratation de l'électrolyte par évaporation à pression atmosphérique. La gestion de l'eau dans ce type de pile demeure aujourd'hui l'un des problèmes majeurs tant au niveau de la membrane que du système complet.

L'hydrogène alimentant l'anode est donc dissocié en protons et électrons. Ces derniers circulent vers la cathode à travers un circuit électrique extérieur alors que les protons rejoignent la cathode en traversant la membrane.

Cette membrane ne supportant pas les températures supérieures à 100°C, les électrodes doivent catalyser les réactions de dissociation de l'oxygène et de l'hydrogène tout en supportant l'acidité de la membrane, des exigences auxquelles jusqu'à aujourd'hui seul le platine a pu répondre. Ces électrodes sont ainsi d'un coût élevé qui, ajouté à celui de la membrane, entraîne un prix de revient rendant difficile la diffusion de ce type de pile. Réduire les quantités de ce métal a été, au cours des dernières décennies, l'un des principaux défis à relever pour espérer voir un jour cette source d'énergie utilisée dans des applications «grand public». Ces quantités, exprimées en milligrammes de platine par unité de surface d'électrode, ont été divisées par cent depuis le début des programmes spatiaux des années 1960 jusqu'à aujourd'hui avec, qui plus est, une augmentation sensible des performances.

Ces progrès ont été rendus possibles par l'utilisation d'électrodes constituées de très petites particules de platine (quelques nanomètres) supportées sur des poudres de carbone développant une grande surface électroactive de catalyseur (jusqu'à plus de 5 m²/g de Pt). Cette amélioration s'est combinée à l'addition d'électrolyte dans la porosité des électrodes, permettant d'utiliser le catalyseur non seulement à l'interface électrode/électrolyte, mais également sur une épaisseur de quelques micromètres. Les électrodes ainsi obtenues permettent de développer des surfaces réactionnelles 100 fois supérieures à la surface géométrique des électrodes. Au point de vue catalytique, si le platine montre un bon niveau de performance avec de l'air ou de l'hydrogène pur, il reste sensible à l'empoisonnement par des produits sulfurés (à partir de quelques dixièmes de ppm) ou par le monoxyde de carbone (à partir de quelques dizaines de ppm à 80°C) lorsque l'hydrogène alimentant l'anode provient du reformage d'hydrocarbures, et à l'empoisonnement par les huiles ou graisses contenues dans l'air du côté cathodique. A une température de 140°C, le taux acceptable de CO monte à des centaines de ppm, d'où l'intérêt de développer des membranes à haute température. Si, à la cathode, ce problème peut être résolu par

l'emploi de filtres adaptés, à l'anode le gaz doit être désulfuré. Une parade à cette sensibilité du platine à l'empoisonnement par le CO est de déposer des traces de Ruthénium à côté du platine, mais cette solution a l'inconvénient d'obliger à déposer un autre métal précieux (coût) qui, par ailleurs, est un poison. La résistance à ces empoisonnements nécessite généralement une augmentation significative des quantités de platine présentes dans les électrodes.

Enfin, le dernier élément important dans ce type de pile concerne les plaques séparatrices (ou plaques bipolaires). Leurs fonctions sont de séparer, dans un empilement, l'anode d'une cellule de la cathode de la cellule suivante, d'acheminer le courant électrique d'une cellule à l'autre, et de distribuer les gaz à la surface des électrodes. Ces plaques devront donc être conductrices électroniques, isolantes ioniques, et résister chimiquement à un environnement oxydant (oxygène de l'air), à un environnement réducteur (hydrogène) et à l'eau (produit de la réaction). Elles sont la plupart du temps constituées de graphite imprégné de résine phénolique et usinées afin de dessiner sur chacune des faces des canaux de distribution des gaz. Si le graphite est très stable chimiquement et très bon conducteur, son usinage devient très coûteux pour des productions de série. De nombreuses recherches sont en cours pour le remplacer par des métaux emboutis ou par des composites moulés ou injectés à base de carbone, les principaux freins rencontrés étant respectivement la résistance à la corrosion des métaux dans ce milieu agressif et les faibles conductivités et tenue mécanique des composites. Ces plaques bipolaires assurent généralement la fonction de plaque de refroidissement par le passage dans leur épaisseur d'un fluide caloporteur.

C'est sur ce type de PAC que la plus grande partie des efforts financiers et techniques se portent pour deux raisons essentielles :

- c'est une pile à basse température
- c'est une pile tout solide, donc à coût potentiel bas.

Le développement de l'électrolyte, membrane conductrice protonique, a été l'élément clef de la percée des piles PEMFC à partir des années quatre-vingt. Plusieurs propriétés sont demandées à ces polymères :

- ils doivent avoir une conductivité protonique la plus élevée possible, afin de limiter les pertes associées à la chute de tension imputable à la résistance interne,
- présenter une bonne tenue chimique et thermique dans ce milieu acide, à l'échelle de quelques milliers d'heures pour les applications au transport léger ou au portable, et de quelques dizaines de milliers d'heures pour les transports publics ou le stationnaire.
- être parfaitement étanches à l'oxygène et l'hydrogène pour éviter leur mélange,
- offrir des propriétés mécaniques alliant résistance et souplesse, permettant l'utilisation de membranes de faible épaisseur : autour de 100 à 200 micromètres en structure simple, ou 10 à 20 micromètres en structure hybride, c'est-à-dire fabriquée autour d'un tissu résistant pour séparer les propriétés mécaniques des propriétés protoniques.

Les membranes répondant aujourd'hui à ces spécificités sont composées de macromolécules perfluorées contenant des fonctions acides $\text{SO}_3 - \text{H}^+$ dont la dissociation en présence d'eau permet la mobilité des protons. Leur température maximale d'utilisation est voisine de 85°C . Le coût actuel de ces polymères, dont le plus répandu est le Nafion® de DuPont de Nemours, de l'ordre de 400 à 500 €/m², est un autre des éléments clef du coût de la pile à combustible. Le coût objectif est de 15 €/m². Toutes les tentatives pour produire un autre électrolyte de mêmes fonctions mais de structure différente, plus économique et capable de fonctionner vers 150 - 160°C , n'ont pas abouti jusqu'à maintenant, mais des progrès encourageants apparaissent dans divers laboratoires.

Les performances

La tension à courant nul, V_0 , à 25°C , pour le couple hydrogène-oxygène est de $1,23$ Volt. Le point de fonctionnement nominal d'une cellule est généralement pris autour des valeurs suivantes :

$$V_N = 0,7 \text{ Volt et } I_N = 0,45 \text{ A/cm}^2$$

Le rendement électrique est voisin de 57% à ce point nominal pour une puissance voisine de $0,32$ W/cm². Ce point de fonctionnement n'est pas au point de puissance maximum (comme sur un moteur thermique),

car le rendement est alors trop faible, de l'ordre de 40% ; cette caractéristique permet donc à la pile, en cas de besoin, de fournir environ 25% de puissance supplémentaire, ce qui est intéressant, en particulier pour les applications automobiles.

Au niveau des performances massique et volumique du module de conversion seul, les valeurs obtenues pour les meilleures technologies (Ballard, General Motors et UTC Fuel Cells) sont voisines des valeurs suivantes : 2,9 kW/litre et 1,4 kW/kilogramme. Ces valeurs sont voisines de celles d'un moteur thermique. Ces mêmes performances sont à diviser par un facteur 3 environ pour un système générateur d'énergie complet, incluant ses périphériques (voir paragraphe suivant), hors réservoir de combustible.

Les périphériques de la pile

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

- *Alimentation en fluides* : à la cathode, la pile est alimentée en oxygène de l'air sous une pression qui varie, selon les constructeurs, de quelques centaines de millibars à 1,5 bars (pressions relatives). Dans le premier cas (Siemens, UTC Fuel Cells), un simple circulateur d'air suffit, tandis que dans le second (Ballard, Nuvera), un compresseur est nécessaire. Le premier est plus séduisant mais impose un contrôle de l'humidité dans la pile ce qui est assez délicat. Le débit d'air dans la pile varie de 1,5 à 2 fois le débit minimum nécessaire (débit stoechiométrique) pour une meilleure répartition de la concentration en oxygène et pour le drainage de l'eau produite. Cet air doit être humidifié pour assurer une conduction protonique correcte de la membrane ; cette fonction peut être assurée de deux façons : soit l'air traverse un humidificateur, soit la membrane est directement humidifiée par remontée capillaire de l'eau produite. La pile est alimentée en hydrogène à partir d'un système de régulation qui impose le débit souhaité (ou encore la puissance désirée) sous une pression sensiblement égale à la pression cathodique pour limiter les efforts mécaniques transverses sur la membrane électrolyte.
- *Elimination de l'eau produite* : le débit d'air à la cathode draine l'eau produite par la réaction et traverse un séparateur en sortie de la pile. Cette eau peut être soit stockée pour servir à diverses fonctions (humidificateur, reformeur), soit être directement rejetée à l'extérieur.
- *Elimination de la chaleur* : la puissance thermique produite dans la cellule est du même ordre de grandeur que la puissance électrique et doit être évacuée pour éviter la surchauffe, et donc la détérioration, de la membrane. Il y a trois façons de l'évacuer :
 - circulation de liquide caloporteur est assurée à l'intérieur d'une plaque bipolaire toutes les 2 à 3 cellules (solution Ballard, ...)
 - injection d'eau avec l'air à l'entrée de la cellule, la chaleur est éliminée par évaporation partielle de l'eau (solution Nuvera)
 - plaques bipolaires équipées d'ailettes, la chaleur est évacuée par circulation forcée d'air à l'extérieur. Si la plaque bipolaire est de section importante, sa conduction thermique longitudinale peut être améliorée en donnant à cette plaque une fonction caloduc.

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

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

- *Gestion de l'électricité* : l'énergie électrique est produite sous faible tension continue (par exemple 80 Volt pour 110 cellules en série) et forte intensité (des centaines d'ampères) alors que l'utilisation stationnaire, industrielle ou domestique exige couramment un courant alternatif sous une tension normalisée. Il est donc nécessaire d'utiliser un convertisseur continu-alternatif qui prend en charge cette adaptation.

- *Gestion de l'ensemble* : le système complet est nécessairement équipé de nombreux capteurs de débits, pressions, températures, humidification, intensité électrique, tensions, concentration d'hydrogène... qui doivent être analysés en continu pour piloter les divers composants, ainsi que les procédures de démarrage et d'arrêt, soit d'urgence soit volontaires. Un ensemble de contrôle-commande assure ces diverses fonctions.

Aspects économiques

Dans un système d'énergie à pile à combustible, le coût total est la somme du coût du module et de celui des périphériques. Dans ce coût, le module représente environ le tiers. Ce coût total est actuellement très élevé (de l'ordre de 2000 à 3000 €/kWe) car la production est – au mieux – au stade de la petite série. Les spécialistes affirment que le niveau actuel de développement technologique permettrait d'atteindre un coût de 500 €/kWe pour le module seul, en grande série. Cette valeur devrait permettre d'atteindre un coût de l'ordre de 1000 €/kWe pour un système complet, qui est le seuil haut pour les applications stationnaires et les bus. Par contre, il est encore 10 à 20 fois trop élevé pour les applications automobiles pour lesquelles il faudrait atteindre 50 €/kWe pour rivaliser avec le moteur thermique. Ce coût bas s'explique par le fait que la durée de fonctionnement d'un véhicule léger (3000 heures) est environ quinze fois moindre que celle des applications décrites avant. Cet objectif impose donc une « rupture technologique pour la membrane » et des progrès significatifs avec les objectifs suivants :

- la membrane électrolyte à 15 €/m², fonctionnant à 150°C minimum pour diminuer la taille du radiateur,
- la plaque bipolaire à 1–2 €/pièce pour environ 300 cm²
- le contrôle de la fabrication en série d'électrodes à faible taux de platine (0,1 mg/cm²),
- la suppression de l'humidificateur pour l'intégrer au module,
- le contrôle du fonctionnement de la pile à basse pression pour supprimer le compresseur d'air et le remplacer par un circulateur

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

5.3.6 La pile à méthanol, pile DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)¹

La DMFC est une pile à combustible directement alimentée en méthanol (CH₃OH). En effet, le méthanol est l'un des rares réactifs avec l'hydrogène (ainsi que le glycol, l'ammoniac ou l'hydrazine) qui ait des caractéristiques d'oxydation suffisamment intéressantes pour pouvoir être utilisé dans les piles à combustible fonctionnant à basse ou moyenne température. L'inconvénient du méthanol est qu'il est très toxique. Cependant l'avantage décisif par rapport aux piles à combustible de type PEM est le fait qu'elles fonctionnent directement au méthanol liquide à température normale, actuellement produit à partir de gaz naturel et qui pourrait bénéficier de l'infrastructure existante pour l'essence. On se dispense ainsi du problème du reformage et/ou du stockage de l'hydrogène. De plus, le méthanol peut aussi être produit à partir de pétrole, du charbon ou surtout de biomasse.

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

¹ Sources voir documents [9, 10, 11, 13]

5.3.7 La pile à acide phosphorique, pile PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)¹

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

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

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

Principe de fonctionnement et les composants

La pile à acide phosphorique, pile PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell), a pour électrolyte de l'acide phosphorique maintenu grâce à une matrice poreuse de carbure de silicium et de Téflon. Cet acide est intéressant car il ne réagit pas avec le CO₂, ce qui permet l'utilisation de gaz issus du reformage. La température de fonctionnement est au moins de 190°C pour éviter la dissolution de l'eau dans l'électrolyte acide et au plus 210°C, température de début de décomposition de l'électrolyte. Il possède de plus une faible tension de vapeur pour des températures élevées ; en revanche, se solidifiant à 42°C, il impose de maintenir la pile au-dessus de cette température à l'arrêt. Les électrodes sont en carbone : il s'agit de films minces réalisés à partir de charbon actif recouvert de platine (catalyseur). Les plaques d'interconnexion, montage bipolaire, sont en carbone poreux, équipées de canaux pour l'alimentation en gaz des électrodes.

L'un des inconvénients de ces piles est l'agressivité chimique de l'électrolyte auquel il faut ajouter le fait que l'acide phosphorique, se solidifiant en augmentant de volume, entraîne à l'arrêt de la pile de fortes contraintes sur sa structure.

L'eau formée par la réaction doit être évacuée à la cathode sous forme de vapeur grâce à un débit d'air sur-stœchiométrique.

La chaleur est évacuée par une circulation de fluide caloporteur (air ou eau) dans les plaques bipolaires.

Performances et caractéristiques

L'allure de la caractéristique courant-tension est la même que celle de la pile PEMFC. Le point de fonctionnement généralement choisi se situe autour de 0,17 W/cm².

Dans la pratique, le point de fonctionnement choisi se situe dans une zone de rendement électrique compris entre 36 et 42% (HHV), proche de l'optimum de puissance spécifique. La puissance spécifique est privilégiée par rapport au rendement, du fait du coût des composants. A titre d'exemple, le *Tableau 6* donne les principales caractéristiques d'un modèle récent (modèle C) de la pile PC25 d'ONSI Corp.

Exemples de réalisations

Il n'est évidemment pas question de détailler toutes les installations réalisées ; le site de UTC Fuel Cells en présente quelques unes, comme l'installation spectaculaire d'une école du Connecticut, avec 6 piles ONSI couplées. Une autre réalisation (ONSI Corp. de 200 kW) et la seule de ce type en France, est celle

¹ Sources voir documents [9, 10, 11, 13]

de Chelles, mise en place en 2000 par EDF et Gaz de France pour alimenter en électricité et chauffage un groupe d'habitations.

Aspects économiques

Les piles ONSI sont actuellement commercialisées dans la fourchette 4000-5000 Euros/kWe (information issue du site du DoE). A titre d'exemple, EDF et Gaz de France ont donné un prix d'achat de la pile de Chelles de 3800 Euros/kW, en 1988.

Tableau 6 : Principales caractéristiques de la pile PC25C de ONSI Corp [10]

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

5.3.8 La pile à carbonate fondu, pile MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)¹

Dans les années 1930 en Suisse, Emil Baur et H. Preis ont expérimenté des piles à combustible à haute température équipées d'un électrolyte à oxyde solide, en utilisant des matériaux tels que le zirconium, l'yttrium, le cérium, le lanthane et le tungstène. Ils se trouvèrent face à des problèmes de conductivité électrique et de réactions chimiques secondaires incontrôlées. Puis O. K. Davtyan en Russie a exploré la même voie sans plus de succès. Dans les années 50, les chercheurs hollandais G. H. J. Broers et J. A. A. Ketelaar comprirent que cette voie représentait des obstacles infranchissables et se tournèrent vers un électrolyte à carbonates fondus.

En 1960, ils ont réalisé une cellule qui a fonctionné 6 mois avec un électrolyte fait d'un mélange de carbonates de lithium et de sodium imprégné dans une structure poreuse d'oxyde de magnésium, mais ils ont constaté que l'électrolyte se détériorait du fait de réactions secondaires avec certains matériaux de structure. Au milieu des années 60, l'U.S. Army's Mobility Equipment Research and Development Center (MERDC) à Ft. Belvoir a testé plusieurs cellules à carbonate fondu fabriquées par Texas Instruments. Elles couvraient la gamme de 100 watts à 1000 watts et étaient destinées à fonctionner avec un combustible militaire en utilisant un reformeur externe.

Principe de fonctionnement et les composants

La pile à carbonate fondu, pile MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell), est une pile dont l'électrolyte est un mélange eutectique de carbonate de lithium et de potassium. Elle fonctionne à 650°C, une température favorable à la cinétique des réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène. Cette haute température permet le reformage direct à l'anode de combustibles type hydrocarbures et une valorisation intéressante des calories rejetées à haut niveau thermique en particulier par le couplage avec une turbine à gaz en aval.

¹ Sources voir documents [9, 10, 11, 13]

Son anode est en nickel poreux auquel est adjoint quelques pour-cent de chrome, sa cathode, également en nickel, est recouverte d'oxyde de nickel lithié.

La réaction électrochimique s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes (l'anode et la cathode) séparées par un électrolyte liquide, conducteur des anions CO_3^{2-} .

Plus précisément, les réactions suivantes interviennent aux deux électrodes :

- À l'anode :
$$\begin{aligned} \text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} &\rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \\ \text{CO} + \text{CO}_3^{2-} &\rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \end{aligned}$$

L'anode est généralement réalisée en alliage nickel-chrome contenant au moins 10% en masse de chrome. Une barrière poreuse est souvent mise en place entre l'anode et l'électrolyte pour éviter le passage de gaz d'une électrode à l'autre.

Dans le cas fréquent d'un reformage interne, deux techniques sont mises en œuvre :

- soit le reformage interne direct au niveau de l'anode grâce à la présence d'un catalyseur,
- soit le reformage interne indirect sur une couche dédiée et placée en contact avec l'anode proprement dite.

- À la cathode :
$$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$$

La cathode est généralement réalisée en oxyde de nickel. Un des problèmes de ce type de pile est le risque de dissolution de cet oxyde dans l'électrolyte et sur l'anode, conduisant ainsi à un court-circuit. Ainsi, d'autres alliages (ferrates et manganates de lithium, éventuellement dopés de cobalt, cuivre ou magnésium) sont parfois utilisés. Le besoin de CO_2 à la cathode nécessite une récupération du CO_2 produit à l'anode.

Les plaques d'interconnexion, de type bipolaire, sont en acier inoxydable (ou alliages à base de nickel) protégé par traitement de surface (couche de nickel à l'anode, par ex.). Sur ce type de pile à combustible, il n'y a pas de catalyseur précieux comme sur les piles à plus basse température. Le nickel rapporté sur l'oxyde de magnésium ou l'aluminate de lithium a une activité catalytique suffisante pour assurer le reformage sur l'anode à 650°C avec un rendement proche de 100%. A la cathode, le catalyseur est $\text{NiO} + \text{Li}$. L'électrolyte est un mélange de carbonates (généralement de lithium et potassium) qui a une tendance à migrer aisément et donc que l'on stabilise, par absorption dans une matrice céramique isolante et chimiquement inerte (LiAlO_2) dont l'épaisseur peut atteindre 0,5 mm. La distribution d'électrolyte dans la matrice doit être le plus uniforme possible : la gestion de cet électrolyte est un des points essentiels du bon comportement de ce type de pile. Dans le cas de reformage interne, le meilleur rendement de reformage étant obtenu à basse pression, la pile fonctionnera à pression proche de l'ambiante et à une température voisine de 650°C . Le reformage interne, quand il est mis en œuvre, facilite beaucoup l'évacuation de la chaleur dans la mesure où cette opération est endothermique. Dans le cas d'un reformage externe, plus facile à gérer mais moins performant, la chaleur évacuée est utilisée en partie pour chauffer la vapeur nécessaire au reformage, le reste de l'énergie nécessaire à cette opération étant assuré par les imbrûlés (CO et CH_4) sortant de l'anode.

Quelques défauts nuisent à l'attractivité de la pile de type MCFC :

- la concurrence directe avec la pile « tout solide » de type SOFC dont les développements se tournent de plus en plus vers des températures dites intermédiaires ($700 - 750^\circ\text{C}$),
- la gestion d'un électrolyte liquide et les risques de corrosion, par comparaison avec l'électrolyte solide de la SOFC,
- la nécessité d'injecter du CO_2 à la cathode, récupéré à l'anode, ce qui complique le système.
- Les risques d'empoisonnement de la pile MCFC sensible aux traces de H_2S (10 ppm max.), SO_2 (1 ppm max.) et HCl du fait de leur action corrosive.

Néanmoins, des industriels américains, européens et japonais en poursuivent le développement et le test en vraie grandeur. Ses applications sont tournées vers le stationnaire dans la gamme des centaines de kW.

La pile à carbonate fondu existe sous forme de nombreux prototypes de quelques dizaines de kilowatts à 2MW qui ont été construits et testés depuis plusieurs années par la filiale MTU de Daimler, FuelCell Energy (États-Unis) et MCFC Research Ass. (Japon).

Performances et caractéristiques

L'allure de la caractéristique courant-tension est de même type que celle de la pile PEMFC. Le point de fonctionnement généralement choisi se situe entre 100 et 200mA/cm² sous une tension de 750 à 900mV par cellule. Dans la pratique, le point de fonctionnement choisi se situe dans une zone de rendement électrique compris entre 36 et 42%, proche de l'optimum de puissance spécifique. La puissance spécifique est privilégiée vis à vis du rendement du fait du coût des composants.

Aspects économiques

Les coûts actuels sont de l'ordre de 3000\$/kW et prochainement ces coûts pourraient diminuer au niveau de 1500\$/kW. Ces valeurs rejoignent celles de tous les autres fabricants de piles stationnaires, quel que soit leur type.

5.3.9 La pile à oxyde solide, pile SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)¹

Dans les années 50, divers centres de recherche aux Pays-Bas et aux États-Unis ont amélioré les connaissances sur la technologie des électrolytes solides. Dans les années 60, des chercheurs de Westinghouse ont réussi à faire fonctionner une cellule utilisant un oxyde de zirconium et un oxyde de calcium (1962). C'est finalement au début des années 80 que les développements ont véritablement débuté (1983 chez Argonne National Laboratory, 1985 chez ECN, Pays-Bas et 1989 chez Ceramtec, USA, par exemple).

Principe de fonctionnement et les composants

La pile à oxyde solide, pile SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) fait partie des piles dites à «électrolyte solide» fonctionnant à haute température, de 650 à 1000°C ; ce niveau de température est nécessaire pour que l'électrolyte solide utilisé (habituellement de la zircone dopée à l'yttrium) ait une conductivité ionique suffisante. Ce niveau de température permet à ce type de pile d'être beaucoup moins sensible que les autres aux impuretés en tout genre, ce qui leur garantit, à terme, un grand avenir. Ce sont encore aujourd'hui les moins développées, malgré les efforts actuels, mais aussi celles sur lesquelles on fonde les plus grands espoirs. Tout comme la pile MCFC, le haut niveau de température de fonctionnement permet une valorisation de la chaleur récupérée, via une turbine à gaz suivie éventuellement d'une turbine à vapeur, permettant ainsi d'augmenter sensiblement le rendement global d'un tel système hybride : le rendement peut ainsi atteindre 70% dans une configuration SOFC + turbine à gaz et 80% dans une configuration SOFC + turbine à gaz + turbine à vapeur et ce sans compter les calories à basse température encore utilisables pour la distribution de chaleur : rendement global (électrique + thermique) supérieur à 80%.

Il faut noter, par ailleurs, que la température élevée de fonctionnement permet un reformage direct, à l'anode, du gaz naturel. Cette caractéristique fait que la pile SOFC est parfois décrite comme une pile au gaz naturel alors qu'il s'agit bien d'une pile à hydrogène avec reformeur intégré à l'anode et que, dans ces conditions, ce type de pile fonctionne tout aussi bien en hydrogène direct.

L'anode est communément en nickel et la cathode en manganate de lanthane dopée au strontium, elle doit être stable en milieu oxydant, permettre une bonne conductibilité électronique et assurer une fonction catalytique pour dissocier l'oxygène.

Cette pile fait l'objet d'efforts importants aussi bien aux États-Unis sous l'impulsion du DOE (Department of Energy), qu'au Japon dans le cadre du programme NEDO/Sunshine, et qu'en Europe avec l'aide des programmes européens 6^e PCRD. Une technologie cylindrique, développée par la firme Siemens-Westinghouse a déjà cumulé plus de 70000 heures de fonctionnement et des prototypes de 100

¹ Sources voir documents [9, 10, 11, 13]

et 200kW fonctionnent avec succès depuis 1998. Une technologie plane, plus complexe mais potentiellement plus compacte, est développée au Japon et en Europe ; les prototypes en test sont au niveau de quelques kilowatts. Les acteurs européens sont : Sulzer-Hexis, les laboratoires allemands de Jülich (qui ont repris récemment la technologie développée par Siemens) et Stuttgart, les laboratoires hollandais de ECN, et en France une entente EDF-GDF avec la collaboration de laboratoires du CNRS et le CEA qui a entrepris des développements technologiques sur le sujet.

La réaction électrochimique s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes (l'anode et la cathode) séparées par un électrolyte solide, conducteur des ions O_2^- .

Plus précisément, les réactions suivantes interviennent aux deux électrodes :

- *À l'anode :* $H_2 + O_2^- \rightarrow H_2O + 2e^-$
Le matériau généralement utilisé à l'anode est du nickel poreux ou un mélange de nickel et d'oxyde de zirconium dopé à l'yttrium.
- *À la cathode :* $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O_2^-$
Les matériaux de cathode fonctionnent en conditions très oxydantes (air ou oxygène + haute température), ce qui interdit l'emploi de matériaux classiques et oblige à l'utilisation de matériaux nobles et/ou exotiques (oxydes semi-conducteurs, oxydes métalliques conducteurs), onéreux donc. Le matériau le plus utilisé à la cathode est une manganite de lanthane dopée au strontium.

Les résistances électriques aux électrodes sont les sources principales de pertes internes. Les plaques d'interconnexion ou plaques bipolaires ont pour fonction de collecter le courant et d'assurer la distribution de combustible et d'air. Les matériaux utilisés dépendent des technologies développées et du niveau de température souhaité : ce peut être du chromite de lanthane dopé au magnésium (pour les températures supérieures à 900°C), ou des alliages à base de chrome et de fer.

Dans le cas de piles fonctionnant à une température inférieure à 750°C, ces plaques peuvent être en acier inoxydable. Ce type de pile n'a pas besoin de catalyseur précieux : à l'anode : un cermet Ni-Zr-O₂, à la cathode : un composé de type $L_xSr_{1-x}MnO_3$.

Habituellement, de la zircone dopée à l'yttrium était utilisé comme électrolyte avec une épaisseur de 100 à 200 μ . Si le maximum de conductivité est atteint avec un pourcentage de 8% d'oxyde d'yttrium, la baisse progressive de conductivité avec le temps conduit à élever ce pourcentage jusque vers 12%. Depuis quelques années, de nombreux travaux ont permis d'abaisser cette épaisseur à 10 μ . Des électrolytes à base de terres rares sont aussi étudiés pour abaisser la température (oxydes de cérium et gadolinium, gallates de lanthanides).

La température de fonctionnement se situe traditionnellement autour de 1000°C mais la recherche de l'abaissement du coût et de l'amélioration de la tenue mécanique de la structure conduit les chercheurs à abaisser cette température autant que possible, tout en la maintenant au dessus de 650°C quand on souhaite utiliser un hydrocarbure et procéder à un reformage interne (gaz naturel, par exemple).

Deux voies sont retenues pour abaisser la température :

- la recherche d'un électrolyte restant conducteur ionique à plus basse température, cette recherche étant contrariée par le fait que les électrolytes retenus (à base de terres rares) ont la fâcheuse propriété d'être suffisamment conducteurs électroniques pour abaisser sérieusement les performances.
- la mise en œuvre de couches très minces avec l'électrolyte traditionnel (zircone dopée à l'yttrium) pour en diminuer la résistance interne. C'est cette dernière technologie qui donne, jusqu'à maintenant, les résultats les plus prometteurs.

L'allure de la caractéristique courant-tension est la même que celle de la pile PEMFC. Le point de fonctionnement se situe autour de 0,27 W/cm² en technologie cylindrique et 4 à 5 fois plus en technologie plane. La température élevée induit une chute de tension d'environ 100 mV par rapport aux autres types de pile (comme la MCFC), toutes choses égales par ailleurs, ce qui induit une perte de rendement de l'ordre de 6%. Dans la pratique, le point de fonctionnement choisi se situe dans une zone de rendement électrique compris entre 50 et 60%, proche de l'optimum de puissance spécifique. La puissance spécifique est privilégiée vis à vis du rendement du fait du coût des composants.

Deux technologies très différentes sont actuellement développées :

- *la technologie tubulaire* : dans cette technologie, essentiellement développée par Westinghouse Electric Corp. et Mitsubishi Heavy Industries, un cylindre en céramique poreuse (environ 50% de porosité) fermée à une extrémité, de diamètre de 15 à 20 mm et de longueur pouvant atteindre 1,5m sert de support et est recouvert extérieurement de couches successives faisant office de cathode (avec son catalyseur), d'électrolyte et enfin d'anode (avec son catalyseur) et enfin, un dépôt (souvent obtenu par projection plasma) servant d'interconnecteur. L'intérieur du tube support sert à la distribution d'air, tandis que le combustible est amené par l'extérieur. Ce concept est très fiable et a été testé sur 100 000 heures. La dégradation de performances est voisine de 0,2%/1000heures pour une alimentation en air. Dans cette technologie, la montée en température est voisine de 200°C/heure, ce qui nécessite 5 heures pour un démarrage. Les inconvénients majeurs de la technologie cylindrique sont la faible puissance spécifique et le coût élevé de fabrication. Un des avantages de la technologie cylindrique est de pouvoir mettre les joints d'étanchéité dans une zone à température plus basse, réduisant ainsi les conséquences de contraintes mécaniques issues des contraintes thermiques et améliorant ainsi la fiabilité.
- *la technologie plane monolithique* : cette technologie est plus récente, comparée à la précédente. Tous ses composants étant actifs (contrairement à la technologie cylindrique où certains composants, comme les supports de tube, ne sont pas actifs), elle permet d'obtenir des blocs plus compacts conduisant aux améliorations suivantes : abaissement de la masse, de l'encombrement, des pertes thermiques et donc montée plus rapide en température. Une difficulté de cette technologie réside dans la mise au point de plaques d'interconnexion assurant à la fois une bonne conduction électrique, une bonne tenue mécanique (en particulier lors des variations de température), une bonne tenue à la corrosion et une bonne étanchéité. C'est un des avantages majeurs de parvenir à fonctionner dans la gamme basse des températures (vers 700°C), car cela permet de choisir des plaques d'interconnexion en métal et non en céramique, gagnant ainsi sur la tenue mécanique et le coût. A titre d'exemple, le Centre de Recherches de Jülich (Allemagne) a annoncé, en avril 2002, le bon fonctionnement d'un module de 40 cellules planes fournissant 9,2kW à 850°C.
- *la technologie plane monolithique* : cette technologie est une variante de la technologie plane ; elle en diffère par le fait que les composants se supportent mutuellement.

Aspects économiques

Très peu d'éléments circulent sur le coût de la technologie SOFC, ce qui s'explique par sa jeunesse et l'absence de produit industriel. Les objectifs sont les mêmes que pour les autres technologies : atteindre un coût dans la fourchette 1000 – 1500 \$/kW.

5.4 Conclusions et perspectives sur les différentes applications

Selon les différentes applications et utilisations, le choix technologique sera différent.

A court terme, l'utilisation de l'hydrogène dans les moteurs thermiques semble être une bonne solution de transition. En effet, excepté le stockage et la distribution de l'hydrogène (voir plus loin), très peu de modifications sont à effectuer sur les moteurs pour les rendre compatibles avec l'utilisation de l'hydrogène comme combustible. Comme décrit plus haut, le rendement énergétique du moteur lui-même est meilleur avec de l'hydrogène (36 à 40%) qu'avec un combustible traditionnel (30%). Néanmoins, il faut ici remarquer qu'on parle uniquement du rendement du moteur et non pas du rendement global de l'utilisation de l'hydrogène dans un moteur thermique. Ce rendement global est quant à lui plus faible que le rendement pour les combustibles fossiles car il faut prendre en compte les rendements de production de l'hydrogène, de stockage et de distribution et enfin celui du moteur lui-même.

Dans cette perspective à court terme, l'utilisation de la pile à combustible serait limitée à des applications électriques portables ou décentralisées.

A plus long terme, étant donné le rendement énergétique plus important et croissant pour les piles à combustible par rapport à celui des moteurs thermiques, ces PAC pourraient augmenter de manière conséquente leurs parts de marché pour les utilisations aussi bien stationnaires que mobiles.

Selon ces utilisations, différents types de PAC pourraient être utilisés :

- *Pour les utilisations stationnaires :*

Dans le cadre de ce type d'application, l'activité est centrée sur deux grands domaines d'applications : la production collective (les puissances mises en jeu sont dans la gamme 200 kW à 1MW) et la production individuelle (les puissances mises en jeu sont dans la gamme 1 à 5 kW). Dans le premier domaine, vu les puissances importantes, les PAC utilisées sont principalement de type PAFC. En effet, étant donné la taille et son mode de fonctionnement, elle ne peut fonctionner que de manière stationnaire voire dans des transports lourds. Les inconvénients majeurs de ce type de pile est le caractère corrosif de son électrolyte et le fait qu'il se solidifie en augmentant de volume en-dessous de 42°C. D'autres technologies font l'objet de tests mais ne sont pas encore au stade d'une commercialisation proche : la MCFC qui fait l'objet de plusieurs tests avec des puissances jusqu'à 1MW et la SOFC qui fait l'objet de plusieurs tests pour des puissances de 100 kW et au-delà. L'avantage de ces deux technologies est la possibilité de valoriser à la sortie de la PAC l'énergie contenue dans la vapeur d'eau à une température supérieure à 500°C via un couplage avec une micro-turbine. La pile de type SOFC semble avoir un avenir prometteur dans le domaine des utilisations stationnaires.

Dans le deuxième domaine de la production individuelle (habitat), plusieurs projets sont en cours et utilisent les trois technologies citées précédemment mais également les piles de types PEMFC dont les puissances sont plus faibles.

- *Pour les utilisations mobiles et portables :*

Dans le cadre d'utilisations mobiles et portables, telles les téléphones mobiles (qui consomment une puissance de l'ordre de 100 mW) et les ordinateurs portables (qui consomment une puissance de l'ordre de 20 W), c'est principalement la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) qui est la plus développée actuellement et qui présente le plus d'intérêt pour ce type d'application. Comme décrit plus haut, les avantages principaux des PEMFC sont que c'est une pile entièrement solide et fonctionnant à basse température. L'inconvénient majeur de ce type de PAC est le prix élevé de la membrane en polymère. Une concurrente de cette pile à combustible à PEMFC est la pile à combustible au méthanol DMFC décrite plus haut mais qui sort du cadre de ce travail. L'utilisation de PAC dans ce domaine présente l'avantage que leur autonomie est plus élevée que celle des batteries classiques, même la plus performante comme la batterie lithium-ion. Pour le même encombrement, les piles à combustibles de type PEMFC donneraient 3 à 5 fois plus d'autonomie qu'une batterie actuelle.

- *Pour les transports :*

C'est le domaine d'application qui est à l'origine du développement de la pile à combustible à partir du début des années 90. Dans ce domaine, de nombreux prototypes ont vu le jour depuis 1993, tous de type PEMFC pour les raisons décrites ci-dessus. La plupart de ces constructeurs ont commencé à mettre en place des mini-flottes de 5 à 60 véhicules dès 2003, mais n'envisagent pas de construction en série avant 2015 – 2020. Le combustible utilisé apparaît, de plus en plus, être de l'hydrogène stocké à bord sous pression (350 bars puis 700 bars) dans des réservoirs en composite, extrêmement légers (voir plus loin). Par ailleurs, il faut aussi noter un intérêt croissant de constructeurs navals (navires civils et militaires) pour la pile PEMFC pour les sous-marins (chantier allemand DWV), et la pile MCFC pour les navires côtiers.

Depuis une vingtaine d'années et du fait de leurs performances énergétiques et environnementales, les piles à combustible connaissent un développement spectaculaire. La plus grande partie correspond aux deux secteurs du portable et du petit stationnaire. Plus de 90% de la technologie utilisée est de type PEMFC/DMFC.

Les caractéristiques techniques obtenues aujourd'hui sont très proches de celles attendues du point de vue des performances massiques (1.5 kWe/kg) et volumiques (plus de 2 kWe/litre) et de la fiabilité (la technologie PEM a été validée aux USA sur plusieurs dizaines de milliers d'heures) mais le coût reste un obstacle majeur à leur diffusion, en particulier dans le domaine du transport et, dans une moindre mesure, dans celui du stationnaire : l'état de la technologie actuelle permettrait de construire en grande série des modules de piles à combustible au niveau de 1000 Euros/kW, mais le manque de diffusion ne les rend disponibles qu'autour de 5000 Euros/kW. Les objectifs à atteindre pour satisfaire les contraintes du marché automobile sont de 50 Euros/kW et les systèmes complets stationnaires doivent atteindre la fourchette 1000 – 1500 Euros/kWe pour concurrencer les systèmes actuels de cogénération.

D'autres verrous technologiques majeurs sont à solutionner avant d'envisager la commercialisation à grande échelle de la pile à combustible. Ces problèmes sont la distribution et le stockage de l'hydrogène.

Il est important de remarquer ici que malgré l'apparente innocuité de l'utilisation des piles à combustible, celles-ci ont malgré tout des impacts non négligeables sur l'environnement de par la production d'hydrogène, comme décrit plus haut dans le §4, mais aussi de par la construction même des PAC. En effet, la fabrication des divers composants des piles à combustibles a des impacts environnementaux, notamment l'extraction et le raffinage des divers catalyseurs, la synthèse des polymères constituant les membranes, la production des électrolytes et des électrodes...

Toutes ces opérations de fabrication des PAC engendrent des consommations de matières premières, d'énergie et la production de déchets.

L'utilisation même des PAC provoquent aussi des impacts sur l'environnement par l'usure des composants, le traitement et l'élimination de ceux-ci en fin de vie des piles.

En conclusion, dans l'optique du développement durable, l'utilisation de l'hydrogène et des piles à combustible doit faire l'objet d'une étude d'incidence afin d'évaluer les impacts environnementaux de cette technologie. Cette évaluation pourrait être réalisée lors d'une analyse du cycle de vie complet de celle-ci mais cela sort du cadre de ce travail.

6. Distribution et stockage de l'hydrogène

6.1 Introduction

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

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

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

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

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

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

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

6.2 Stockage et distribution sous forme de gaz¹

6.2.1 Stockage

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

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

Si l'état liquide s'impose indiscutablement quand le besoin se chiffre en tonnes voire dizaines de tonnes, le stockage à l'état gazeux sous pression présente de nombreux avantages quand les quantités mises en jeu ne dépassent pas quelques kilogrammes ou dizaines de kilogrammes. C'est le cas, en particulier, des véhicules automobiles pour lesquels on vise une autonomie de l'ordre de 400 à 500 km² et même moins

¹ Sources voir documents [11, 13, 15, 22, 23, 54]

² Source voir [23] p1

pour des usages essentiellement urbains. Le stockage et la distribution d'hydrogène sous pression sont cependant une pratique standard, depuis de très nombreuses années, avec des bouteilles ou assemblages de bouteilles cylindriques, en acier, gonflées à 20 ou 25MPa. L'inconvénient de ce mode de stockage est l'encombrement – seulement 14 kg/m³ à 20MPa et à température ordinaire (21°C) contre 100 kg/m³ pour le méthane – et surtout le poids qui résulte de l'utilisation d'aciers à de bas niveaux de contraintes pour éviter les problèmes de fragilisation par l'hydrogène.

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

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

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

Stockages mobiles

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

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

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

Stockages stationnaires

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

Architecture type d'un réservoir Haute Pression

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

- *Une enveloppe étanche* : L'hydrogène, le plus petit élément, a une tendance à traverser les parois ce qui provoque des pertes et la fragilisation des membranes et donc leur vieillissement. Les parois doivent de plus supporter la fatigue due aux cycles répétés mise en pression. Actuellement, l'aluminium et l'acier inoxydable sont les matériaux les plus utilisés. Ils sont étanches, faciles à souder et peu sensibles à la fragilisation. Seulement, les métaux sont onéreux et trop lourds pour le stockage embarqué. Des polymères en plastique ou en fibre et résine sont donc préférés car plus accessibles, moins lourds et moins fragiles mais ils semblent moins étanches. Les hautes pressions envisagées imposent l'utilisation d'un matériau spécifiquement choisi pour son imperméabilité à l'hydrogène. Pour mettre le matériau dans les conditions les plus favorables, le réservoir est soumis en fabrication à une pression largement supérieure à la pression de service afin de provoquer une déformation plastique de cette enveloppe. Il est également possible de dimensionner le réservoir pour que, si la pression interne augmente anormalement, l'enveloppe métallique se déchire et perd son étanchéité bien avant la rupture de la structure composite. Depuis plusieurs années les matériaux polymères, notamment les polyéthylènes haute densité, font l'objet de nombreuses recherches. Diverses voies d'amélioration sont expérimentées pour améliorer l'imperméabilité de ces polymères (formulation du PE, charges, dépôt d'un film métallique) mais les résultats déjà obtenus d'une perte largement inférieure à 1%/jour semblent déjà compatibles avec un usage normal.
- *Une structure travaillante* : qui reprend l'intégralité des efforts de pression transmis par l'enveloppe étanche et des contraintes qui résultent des forces externes appliquées au réservoir. Comme des pressions de service toujours plus hautes et de masses toujours plus faibles sont recherchées, la fibre de carbone s'est imposée comme le meilleur choix suite à l'amélioration de ses qualités principales et annexes ainsi qu'à la baisse du prix au kilogramme. Les résines les plus utilisées actuellement sont thermodurcissables, ce qui exige une polymérisation dans des fours, à des températures et pendant des durées variables selon la résine choisie et les dimensions de la pièce. Cependant, depuis de nombreuses années, des travaux visent à développer et industrialiser des résines thermoplastiques pour ce type d'application. La fibre continue est déposée par un procédé totalement automatisé en couches alternées, longitudinalement et circulaires pour tenir respectivement les contraintes longitudinales et tangentielles. Des renforts locaux sont placés en cours de bobinage, en particulier au niveau des embases mais aussi au niveau des brides de fixation de ces réservoirs.
- *Une couche de protection externe* : La fibre de carbone est relativement fragile et il vaut mieux la protéger des agressions mécaniques extérieures qui pourraient l'endommager. De plus, elle n'apprécie pas particulièrement l'humidité et la résine, choisie pour ses qualités mécaniques ou d'adhérence sur la fibre, n'assure pas nécessairement une protection suffisante surtout pour des durées de vie très longues et des cycles de mise en pression nombreux. De ce fait, une couche extérieure de fibre de verre (bon marché) et d'une résine est placée autour de la structure pour la protéger. D'autres solutions peuvent évidemment être utilisées selon les besoins.

Les performances

Le volume spécifique du stockage (≈ 40 litres/kilogramme H_2) est une contrainte importante pour les véhicules légers. Cela semble beaucoup moins gênant pour des véhicules utilitaires d'un volume utile de plusieurs mètres cube. Remplies à la pression de 20MPa, ces bouteilles offrent un stockage d'un rapport masse/volume de 14kg/m³.

En termes de rapport de masses ($M_{H_2}/M_{RESERVOIR}$) Quantum Technologies, par exemple, annonce une valeur record de 11,3% pour un prototype et 7,5–8,5% pour des produits commerciaux à 35MPa. Le même constructeur fait état de l'agrément du TÜV allemand pour un réservoir à 70MPa. De son côté, le CEA annonce 6,5% pour un réservoir 70MPa dont la pression d'éclatement est de 180MPa.

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

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

Combinaison Haute Pression et Basse Température (HP/BT)

Il est naturellement logique de chercher à combiner haute pression et basse température pour augmenter encore la masse volumique de l'hydrogène chargé. Ainsi, à 200K au lieu de 294K (21°C) le gain est supérieur à 60% à 35MPa. Il est encore supérieur à 30% à 70MPa. A cette température de 200K, l'isolation thermique est relativement simple et peu encombrante. Des optimisations plus fines portant sur le gain en masse volumique, la définition de l'isolation et autres paramètres permettront de définir une plage des températures optimales en fonction des besoins. S.M Aceves et ses collaborateurs(6) du Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) proposent une démarche encore plus radicale qui consiste à concevoir un réservoir capable d'être indifféremment chargé en hydrogène gazeux à haute pression ou en hydrogène liquide à 20K. La logique d'utilisation d'un tel réservoir serait de se contenter d'hydrogène comprimé à température ordinaire lorsqu'une faible autonomie est recherchée et de faire le plein de liquide pour de plus longs trajets.

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

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

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

Standards

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

6.2.2 Transport et distribution

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

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

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

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

Une adaptation des réseaux actuels de distribution de gaz naturel au transport de l'hydrogène peut être possible dans certaines limites. Ainsi, un transport d'un mélange gaz naturel/hydrogène dans des

proportions 9/1 en volume serait possible sans modification du réseau. Au-delà, il faudrait procéder à un redimensionnement et à un changement des installations de compression.

Les pipelines d'hydrogène, comme les gazoducs, peuvent être enfouis. Ainsi, en 1983, Air Products a réalisé le premier forage directionnel à travers une rivière, sur 1.6 kilomètre de long, pour son pipeline de la région de Louisiane.

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

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

- *le transfert direct du gaz sous pression à partir de la réserve de gaz comprimé de la station*, initialement effectué à 25 MPa, se fait actuellement à 35 MPa et peut être à l'avenir à 70 MPa. Ce type de station avait été en 1997 associé aux premières opérations de démonstrations des autobus Ballard à Chicago et à Vancouver. Si la technologie des gaz sous pression est à ce jour parfaitement maîtrisée grâce à la large et ancienne commercialisation des tubes de gaz comprimés (industrie, recherche, assistance médicale etc.), le transfert à répétition dans une station service demande des aménagements particuliers. Alors qu'un liquide s'écoule aisément d'un récipient à l'autre par gravité ou par l'action d'une pompe volumétrique, il en va tout autrement pour un gaz qui ne se déplace en grande quantité que lorsqu'une différence de pression notable – plusieurs MPa – est maintenue entre l'amont et l'aval. Pour remplir un réservoir, deux possibilités :
 - effectuer directement le transfert à l'aide d'un compresseur, mais celui-ci exige un minimum de continuité et de stabilité de ses conditions de fonctionnement en particulier de son débit : une situation peu compatible avec les nombreux remplissages successifs à réaliser dans une station de distribution,
 - effectuer le transfert à partir d'une réserve en surpression. A priori une meilleure solution mais limitée car elle exige que la pression du gaz dans la réserve reste toujours supérieure à la pression finale de remplissage des véhicules, c'est-à-dire une réserve qui soit une enceinte à haute pression – 50 MPa ou plus – jamais vidée au dessous de 25 à 30 MPa.

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

en partie éliminé au cours du transfert dans les tubes de raccordement). Le stockage par adsorption de l'hydrogène comprimé par des structures carbonées aurait l'avantage de diminuer la pression dans le réservoir pour une même quantité emmagasinée. Malheureusement, les effets thermiques de remplissage ne seraient guère atténués car à la chaleur de compression qui serait effectivement moindre, il faudrait ajouter la chaleur d'adsorption.

- *le remplacement du réservoir vide par un réservoir plein préalablement rempli dans la station.* Cette solution qui nécessite quelques moyens de manutention est plus rapide que la précédente et assez bien adaptée aux véhicules légers. C'est ce type de réservoir interchangeable qui équipe le véhicule de démonstration Partner Taxi Pack Peugeot : 9 bouteilles en fibres de carbone et époxy d'un volume total de 80L remplies d'hydrogène comprimé à 30 MPa soit un équivalent de 1,5 kg. Le nouveau consortium H700 (P.S.A., Hyundai, Nissan, Ford, Toyota) vise le développement d'une telle technologie à une pression de 70 MPa.

6.3 Stockage et distribution sous forme liquide¹

6.3.1 Stockage

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

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

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

- **Le cycle de Claude :** Il consiste d'abord en un pré-refroidissement de l'hydrogène gazeux par un échangeur de chaleur à azote liquide. L'hydrogène subit ensuite une succession de compressions-détentes diminuant chaque fois sa température. Une partie de cet hydrogène froid est utilisée pour aider à l'abaissement de la température du système : en d'autres termes l'hydrogène est en partie son propre réfrigérant. La dernière étape, conduisant au liquide, est une détente de Joule Thomson : détente du gaz à faible vitesse qui n'échange ni travail ni chaleur avec le milieu extérieur : détente iso-enthalpique. Elle s'accompagne d'un refroidissement du gaz si la température initiale est inférieure à la température dite d'inversion (au-dessus elle produit un réchauffement, c'est le cas de l'hélium et de l'hydrogène à la température ambiante)
- **Le cycle de Brayton :** Il utilise un réfrigérant séparé, l'hélium, le seul gaz qui se liquéfie à une température plus basse que l'hydrogène. Mais de par son faible poids moléculaire, l'hélium est mal adapté à la compression : aussi est-il souvent mélangé à du néon pour mieux remplir son rôle

¹ Sources voir documents [11, 13, 15, 22, 43, 53]

de réfrigérant lors des cycles de compression - détente (ce dernier gaz n'est pas utilisé seul car sa température de liquéfaction est de 27K).

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

Les performances

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

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

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

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

L'énergie de liquéfaction W_{th} est de l'ordre de 3,9kWh/kg_{H2} pour de l'hydrogène gaz pris au départ à la pression atmosphérique de 0,1MPa. Elle est réduite à 2,8kWh/kg_{H2} pour de l'hydrogène gaz à la pression de 3MPa provenant des colonnes de purification PSA qui équipent la sortie des unités de production à reformage vapeur. L'énergie réelle W_r dépend en plus de l'isolation thermique du liquéfacteur, de l'efficacité de ses échangeurs de chaleur, et du rendement de ses compresseurs. Ainsi le rendement s'améliore avec la taille de l'installation et donc avec sa capacité de liquéfaction : il est de moins de 10% pour les productions inférieures à 1tonne/jour, alors qu'il peut atteindre 40%, voire plus, au-delà de 100tonnes/jour (le liquéfacteur de la société Air Liquide à Waziers dans le département du Nord, qui produit 10tonnes/jour a un rendement supérieur à 40%). L'énergie nécessaire à liquéfaction est deux à dix fois plus importante que pour la compression (22MJ/kg pour le gaz comprimé à 70MPa). Les principaux inconvénients de ce type de stockage résident donc dans le remplissage des réservoirs et dans la consommation importante d'énergie pour la liquéfaction (environ 30%).

Architecture type d'un réservoir

Comme tous les liquides à basse température, dits cryogéniques, l'hydrogène liquide est conservé dans des « cryostats », récipients à double isolation thermique dont le but est de limiter les apports inévitables de chaleur. La première barrière est une isolation thermique contre les apports de chaleur par conduction directe, elle est assurée par le vide maintenu dans la double paroi du cryostat. La seconde, contre les apports de chaleur par rayonnement, est assurée par un feuilletteage métallique réfléchissant disposé dans l'espace entre les parois. Autrefois en verre, les cryostats sont aujourd'hui, pour la plupart, en acier inoxydable avec une capacité qui peut aller de quelques litres au millier de mètres cubes. L'isolation thermique de ces récipients, aussi bonne soit-elle, n'est pas totale avec pour conséquence une légère ébullition de l'hydrogène due aux petits apports de chaleur correspondants à cette imperfection d'isolation. Un cryostat n'est donc pas étanche afin de permettre un dégagement permanent d'hydrogène gazeux qui évite un accroissement excessif de la pression. Cette évaporation permanente correspond à une perte en poids d'environ 1% par jour (chiffre qui dépend de la taille du réservoir, et peut être de seulement 0,3% pour des citernes de quelques dizaines de mètres cubes), elle est un des inconvénients majeurs du stockage de l'hydrogène sous la forme liquide. Dans le cas de l'application à l'automobile,

L'utilisateur ne peut laisser son véhicule dans un lieu confiné. A la rigueur, cela peut se faire au maximum pendant deux à trois jours avec des réservoirs résistants à des pressions de 0.5 à 0.8MPa comme ceux équipant certains prototypes de la firme BMW (735i ; 750hl ; Mini Cooper et 745h). Pour de grosses installations fixes, on peut imaginer une récupération de cet hydrogène par cryoadsorption dans des enceintes supportant la pression et qui, réchauffées à la température ambiante, deviendront des réservoirs d'hydrogène comprimé sans dépense supplémentaire d'énergie.

Intéressant en rapport volume stocké/volume du réservoir, l'hydrogène liquide a été utilisé par certains constructeurs automobiles pour équiper leur prototypes de voiture à hydrogène. Ces réservoirs d'hydrogène liquide, de capacité de l'ordre de 150L, ont ainsi équipé des automobiles à pile à combustible (Daimler-Chrysler Necar 4 ; General-Motors Opel/Zafira/HydroGen1 etc...) ou à moteur thermique (BMW). Si le rapport poids d'hydrogène liquide/poids du réservoir augmente avec la taille du récipient, il reste relativement faible. Ainsi, les réservoirs BMW contenant 9.5kg d'hydrogène pèsent 145kg, soit un rapport en poids de 6.5%. Pour le gaz comprimé, ce rapport est seulement de 1.25% pour les tubes courants à 22MPa mais peut atteindre 10% pour les réservoirs composites à 70 MPa.

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

6.3.2 Transport et distribution

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

D'un point de vue transport jusqu'aux points de distribution, le transport de l'hydrogène liquide par camion est courant pour l'alimentation de clients industriels. Certaines stations services à hydrogène de démonstration mises en œuvre dans de nombreux pays sont également alimentées à l'aide de camions d'hydrogène liquide. L'hydrogène est contenu dans des réservoirs cryogéniques cylindriques à l'image des camions citernes transportant des liquides. Ces véhicules peuvent transporter jusqu'à 3,5 t d'hydrogène liquide pour un poids total de 40t. Le transport sous forme liquide par camion est plutôt réservé à des applications nécessitant des quantités moindres, comme l'industrie du verre, ou une pureté extrêmement élevée comme l'industrie électronique.

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

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

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

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

- *Transfert de l'hydrogène liquide* : le maniement de l'hydrogène liquide est délicat : sa température est très basse ($- 253^{\circ}\text{C}$) et sa vapeur (de l'hydrogène gazeux) est inflammable. Néanmoins, il fait l'objet d'une technologie parfaitement maîtrisée par le secteur de l'aérospatial pour le remplissage des réservoirs de fusée, un savoir-faire qui demande à être adapté aux spécifications et aux critères économiques de l'industrie automobile. On peut ainsi concevoir une station de distribution d'hydrogène liquide comme étant dans son principe constituée d'un gros réservoir d'hydrogène liquide d'où l'on soutire les quantités demandées par une légère pressurisation. Pour réduire la durée des transferts et limiter la consommation d'hydrogène liquide, il faut que le réservoir à remplir ne soit pas réchauffé, c'est à dire qu'il ne soit pas complètement vide d'hydrogène liquide, une contrainte complémentaire pour l'utilisateur.
- *Echange de réservoirs* : une solution qui jusque là n'a pas été expérimentée. Le remplacement du réservoir vide par un plein exigerait un équipement de manutention mais l'opération, outre sa relative rapidité, pourrait présenter l'avantage de reporter le transfert de l'hydrogène liquide hors la présence des clients de la station service.

6.4 Stockage et distribution sous forme solide¹

6.4.1 Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbons actifs

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

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

¹ Sources voir documents [11, 13, 15, 22, 44]

l'effet confinant de l'interaction attractive entre molécules et atomes de carbone près des parois, ce qui réduit la densité des couches adsorbées. Ainsi, lorsque les effets de température et de pression sont pris en compte, le calcul montre que le charbon actif modèle discuté ci-dessus permet à une température de 293K de stocker 14 kg/m³ à 100 bars, soit une masse d'hydrogène par m³ équivalente à celle obtenue par compression à 200 bars et même température.

De nombreuses expériences et calculs ont été réalisés pour évaluer les propriétés d'adsorption effectives des charbons actifs réels dont le réseau de pores et la surface adsorbante associée diffèrent notablement de ceux du cas idéal ci-dessus. Une synthèse récente des résultats expérimentaux obtenus sur les charbons actifs donne les possibilités actuellement offertes par le stockage de l'hydrogène par adsorption. L'efficacité de ce mode de stockage par rapport à celui fondé sur la compression est bien établi dans le domaine de températures de 77 K à 150 K et des pressions de l'ordre 100 bars. Le gain de capacité de stockage est de l'ordre de 100 % à 77 K et de 50 % à 150 K. Malheureusement à la température ambiante le gain d'efficacité devient marginal dans le domaine de pressions de 1 à 200 bars.

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

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

Les nanotubes de carbone sont obtenus par l'enroulement cylindrique d'une partie d'un plan basal de graphite (voir *Figure 13*). Le diamètre d'un nanotube augmente en fonction de la dimension de la partie du plan de graphite constituant sa paroi. Cette configuration de nanotubes est l'une des plus compactes possibles.

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

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

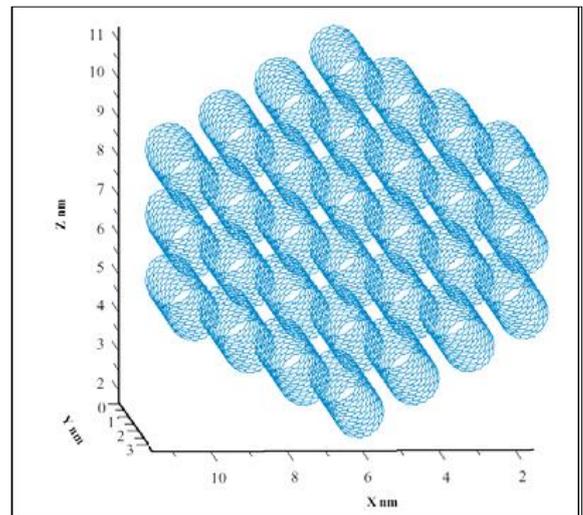


Figure 13 : Représentation schématique d'un faisceau de nanotubes

6.4.3 Stockage dans les hydrures ou stockage par absorption

Une autre méthode de stockage de l'hydrogène, dite absorption, est fondée sur la formation d'hydrures métalliques solides. L'hydrogène moléculaire s'absorbe en effet dans une large variété de métaux et

d'alliages métalliques. Cette absorption résulte de la combinaison chimique réversible de l'hydrogène avec les atomes composant ces matériaux, liaison dite liaison métallique. Les composés ainsi formés sont appelés hydrures métalliques. Certains métaux (V, Pd) ou composés intermétalliques (AB_n avec A correspondant à Y, Zr ou un lanthanide et B un métal de transition ou encore l'association sodium aluminium dopé au titane etc.) sont connus pour leurs capacités à adsorber de façon réversible de grandes quantités d'hydrogène. Leur pouvoir de stockage est souvent tel que la quantité d'hydrogène présent dans 1cm^3 d'un hydrure peut dépasser celle présente dans 1cm^3 d'hydrogène liquide. En revanche, le poids d'hydrogène absorbé, exprimé en pourcentage du poids de l'alliage métallique ou métal absorbant demeure inférieur à 7%. Cependant, en dépit de la faible contribution de l'hydrogène aux poids des hydrures, la densité (~10 fois celle de l'essence) et le prix des métaux et alliages donnant lieu à la formation de ces composés sont élevés et contrecarrent leurs utilisations à grande échelle. De plus l'hydrogène absorbé doit être très pur si l'on veut conserver la capacité d'absorption sans dégradation avec la répétition des cycles absorption – désorption.

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

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

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

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

Un cas particulier qui se distingue des hydrures précédents à liaisons métalliques est celui du borohydrure de sodium, NaBH_4 , qui en présence d'un catalyseur (à base de cobalt, ou de ruthénium) réagit avec l'eau pour produire de l'hydrogène et du borate de sodium. Le processus est réversible. Cela revient à dire que, dans la pratique, on peut obtenir de l'hydrogène à partir d'une solution de borate de sodium dans l'eau en mettant celle-ci en présence d'un catalyseur. Bien que simple dans son principe et, a priori, adapté à l'automobile ce mode de stockage n'est pas encore développé en raison du coût élevé du catalyseur et de la technologie délicate du recyclage du borate de sodium.

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

6.4.4 Stockage de l'hydrogène dans des billes de verre

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

6.4.5 Distribution

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

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

6.5 Conclusion et perspectives sur la distribution et le stockage de l'hydrogène

Malgré les avancées de la recherche et du développement, le stockage et la distribution font partie des principales pierres d'achoppement de l'économie hydrogène, autant du point de vue stratégique que technologique. En effet, le choix du mode de stockage et de distribution s'avère très ardu car les différentes technologies en concurrence présentent chacune des avantages et des inconvénients.

Le stockage et la distribution d'hydrogène sous pression semblent être une technologie relativement simple d'un point de vue mise en œuvre du stockage mais s'avère assez coûteuse pour la compression et assez complexe pour la distribution. Néanmoins pour les réservoirs de petit volume, le stockage sous pression pourrait être une relative bonne solution et est déjà employé dans certains prototypes de véhicule.

Le stockage et la distribution d'hydrogène sous forme liquide sont, eux, plus complexe à mettre en œuvre et nécessite aussi beaucoup d'énergie pour maintenir l'hydrogène à une température inférieure à 20K. De plus, des pertes d'hydrogène dues aux pertes thermiques sont inévitables. Néanmoins, l'hydrogène sous la forme liquide offre le meilleur rapport quantité stockée/volume, et donc, a priori, devrait être bien adapté au stockage à bord des voitures particulières et est d'ailleurs déjà utilisé en petites séries par certains constructeurs automobile.

Encore à l'état de recherche et de développement, le stockage de l'hydrogène dans les solides présente de nombreux avantages notamment pour les hydrures métalliques dont le rapport quantité stockée – volume

du réservoir est trois fois supérieur à celui du gaz comprimé. Néanmoins, le poids du réservoir par rapport à la masse d'hydrogène stockée est énorme et handicape fortement cette technologie pour les applications mobiles. De plus, les coûts des matériaux sont encore assez élevés et ce mode de stockage est donc globalement très onéreux. De nombreuses recherches sont encore en cours à ce sujet et il est donc difficile de conclure si cette technologie a vraiment un avenir.

Si on considère les différentes étapes de conditionnement et de distribution de l'hydrogène, le bilan énergétique est le suivant :

- *Conditionnement et stockage* (voir performance Tableau 7) :
 - Pour la forme de gaz comprimé, la compression adiabatique entraîne une perte en énergie disponible de 10 à 15% entre 20 et 80MPa et même si cette technologie est bien maîtrisée et qu'elle permet un remplissage rapide et a une meilleure concentration volumique que le stockage liquide, elle souffre encore de multiples inconvénients, tels qu'une faible densité énergétique et la nécessité de réservoirs résistants aux chocs et adaptés aux véhicules pour les applications automobiles.
 - Pour la forme liquide, l'énergie requise pour le refroidissement, toujours évaluée en perte de pouvoir énergétique, peut atteindre jusqu'à 30% pour les unités produisant au moins 1t/h et beaucoup plus pour celles de production plus faible. L'avantage est que le réservoir nécessite peu de place, que le remplissage est une technologie maîtrisée et que le stockage liquide offre une meilleure concentration massique que le stockage sous pression mais au vu de la faible température, les pertes thermiques sont inévitables de même que l'évaporation d'une partie de l'hydrogène.
 - Les stockages dans les matériaux poreux et dans les hydrures ne sont pas encore assez développés pour permettre une évaluation des quantités d'énergie qu'ils requièrent, elles seront intermédiaires entre celles que demandent la compression et la liquéfaction. Cela étant, il apparaît clairement qu'actuellement la densité énergétique est encore limitée, ce qui donne des réservoirs trop lourds. Le stockage sous forme de nanotube offre théoriquement la meilleure concentration massique mais cette technologie est encore à étudier et à développer.

Tableau 7 : Performance des différents types de stockage d'hydrogène [13]

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

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

- *Transport et distribution* : en raison du poids élevé des réservoirs, le transport d'hydrogène comprimé par camion est très peu rentable. En effet, la quantité d'énergie pour le transport étant proportionnelle à la distance parcourue, le résultat est que pour 500km l'énergie dépensée est équivalente à celle transportée ! Des conditions peu réalistes qui ne seraient guère améliorées par le recours à des camions à pile à combustible. Seul un camionnage d'hydrogène liquide emmenant une quantité cinq fois plus importante avec le même véhicule semblerait acceptable. En fait, pour transporter de l'hydrogène comprimé, c'est le gazoduc qui est le plus adapté car il demande une

dépense d'énergie pour 150km de seulement 1,4% du pouvoir énergétique du gaz transporté, énergie consommée par les pompes haute pression placées le long du réseau pour assurer un débit constant du gaz.

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

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

7. Economie hydrogène ?

7.1 Introduction

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

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

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

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

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

La production d'hydrogène pour les applications industrielles est déjà largement répandue, mais les piles à combustible sont la première technologie applicable à de nouvelles et plus larges opportunités. D'un rendement élevé et potentiellement silencieux, ces convertisseurs d'énergie intrinsèquement propres peuvent s'adapter à un vaste domaine d'applications commerciales, incluant les appareils portables, des systèmes de cogénération de petite et grande taille dans les secteurs résidentiels et industriels, aussi bien que les transports routiers, ferroviaires, maritimes et aériens.

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

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

7.2 Considérations environnementales¹

D'un point de vue environnemental, a priori l'utilisation d'hydrogène comme combustible n'engendre ni pollution, ni autre impact environnemental, hormis les risques liés à l'utilisation d'un gaz explosif. Ce premier constat lié à un seul aspect a pour conséquence le mythe parfait et la solution idéale qu'est, soi-disant, l'économie hydrogène. Mais pour juger de l'intérêt des filières hydrogène dans l'absolu, en termes de rendement énergétique, de coût, mais aussi d'impact sur l'environnement, il est indispensable de

¹ Sources voir documents [38], [16]

réaliser un bilan global de la production du gaz à son utilisation finale, en passant par son transport et son stockage. En étudiant plus profondément les différentes technologies et autres aspects pour obtenir cette utilisation massive d'hydrogène, il apparaît que l'utilisation de l'hydrogène sans aucun rejet est une utopie. En effet, si dans un premier temps on considère la production de l'hydrogène, il apparaît clairement que les impacts environnementaux ne sont pas nuls et ce quel que soit le mode de production. Pour reprendre ce qui a déjà été dit plus haut, en résumé, les impacts sont les suivants :

- *Production d'hydrogène à partir de combustibles fossiles* : impacts liés notamment au dégagement de dioxyde de carbone, d'oxydes d'azote et de soufre
- *Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau* : la filière électrolytique varie avec le mode de production de l'électricité utilisé au départ.
 - Les impacts sont donc liés à la production de l'électricité à partir de combustible fossiles (notamment CO₂) ou fissiles (déchets radioactifs).
 - Si l'électricité est produite à partir d'énergies renouvelables les impacts sont moindres mais pas nuls : effets sur le paysage et la faune et flore des éoliennes, impacts dus aux barrages hydrauliques, impacts dus à la production des cellules photovoltaïques, impacts dus à la surintensité de la production de biomasse, ... impacts dus à la production des catalyseurs et électrolytes
- *Production d'hydrogène par décomposition thermochimique de l'eau* : impacts liés à la production des divers produits chimiques utilisés dans les cycles thermochimiques et impacts dus à la production de la chaleur nécessaire aux réactions chimiques.
- *Production d'hydrogène par photo-électrolyse* : impacts liés à la production des cellules photo-électrolytiques.
- *Production d'hydrogène par des microorganismes* : peu d'impacts environnementaux hormis l'élimination et le traitement des boues de microorganismes morts mais cette production est encore très méconnues car à l'état expérimental.
- *Production d'hydrogène par transformation thermochimique de la biomasse* : impacts dus au dégagement de CO₂, de NO_x et de soufre et épuisements des sols suite à leur surexploitation.

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

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

Selon plusieurs études¹ réalisées dans le but d'établir de façon plus précise l'intérêt des filières hydrogène en matière d'émission de gaz à effet de serre (GES) et de consommation d'énergie, un véhicule PAC alimenté par de l'hydrogène comprimé produit par électrolyse alimentée par de l'énergie éolienne ou issue de la biomasse présente les meilleurs résultats en termes de rejet de gaz à effet de serre (voir *Figure 14*). En termes de consommation énergétique, ces solutions s'avèrent parmi les plus performantes même si le gain reste faible, en particulier, par rapport aux véhicules hybrides (véhicule associant un moteur à combustion interne et un moteur électrique).

¹ Etudes réalisées dans le cadre d'une collaboration au niveau européen entre le Centre Commun de Recherche de la Commission Européenne (JRC), le CONCAWE (qui est l'association européenne des compagnies pétrolières traitant des questions liées à l'environnement) et l'EUCAR (bras R&D de l'Association Européenne des Constructeurs d'Automobiles)

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

Les solutions PAC utilisant de l'hydrogène ex-gaz naturel présentent un bon bilan, puisqu'elles permettent une réduction de 30% en consommation d'énergie et de près de 50 % en rejet de gaz à effet de serre par rapport à la référence gazole. Ce gain est bien évidemment moindre si on le compare à la solution hybride puisqu'il n'est plus que de 35 % pour les rejets de gaz à effet de serre et de 15 % environ pour ce qui est de la consommation d'énergie. Par ailleurs, on notera l'effet négatif de la liquéfaction qui pénalise de près de 30% cette option par rapport à la solution « hydrogène comprimé », aussi bien en termes de consommation d'énergie que d'émissions de gaz à effet de serre. Il faut également souligner que le bilan « effet de serre » de ces options à base de gaz naturel pourrait être amélioré, si elles sont envisagées avec capture et stockage géologique du CO₂ généré.

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

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

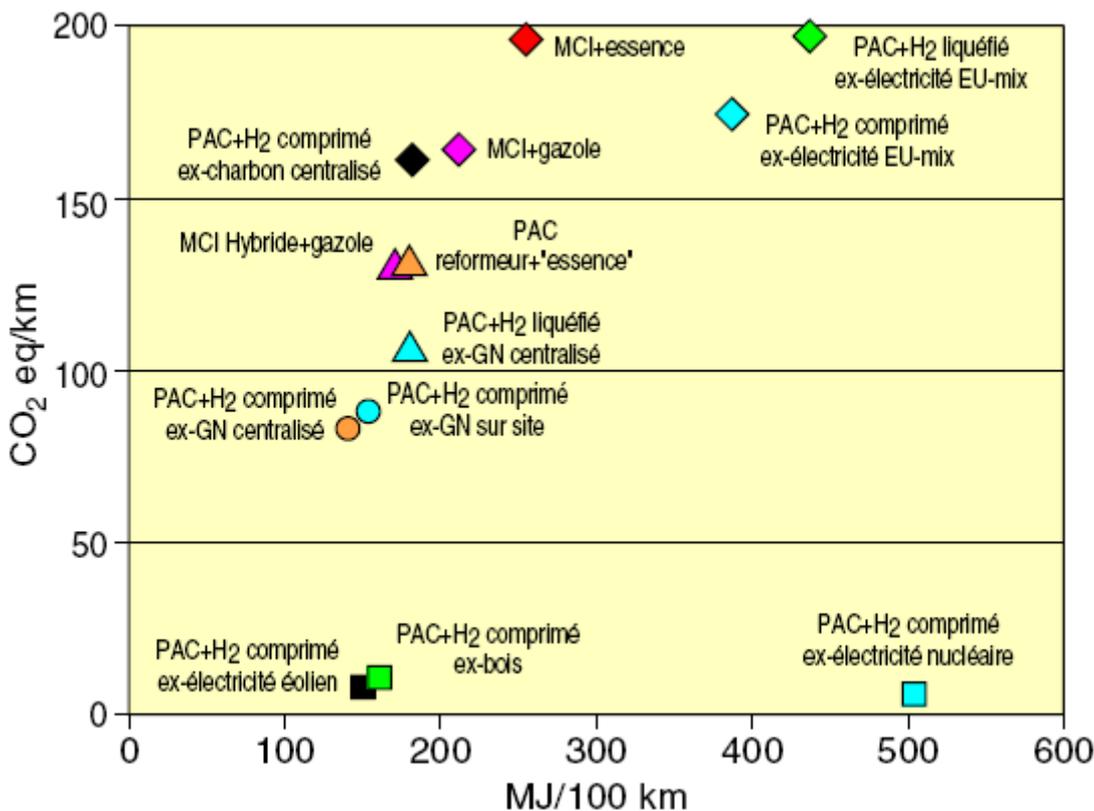


Figure 14 : Résultats « du puits à la roue » des principales filières hydrogène (Source : « Well-to-Wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context », EUCAR, JRC, CONCAWE, November 2003)

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

Néanmoins, la production d'hydrogène à partir des diverses énergies renouvelables et son utilisation dans des piles à combustible génèrent relativement peu de rejets et impactent peu l'environnement, en comparaison avec l'utilisation des énergies fossiles (voir *Figure 14*).

7.3 Considérations économiques¹

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

D'un point de vue purement économique, le choix du mode de stockage de l'hydrogène (comprimé ou liquéfié) à bord du véhicule est difficile à faire. En effet, les résultats obtenus sur ces deux filières restent très proches : les consommations énergétiques importantes du stockage d'hydrogène sous forme liquide sont compensées par des coûts moindres comparés à ceux sous pression (350 ou 700bar). Les constructeurs ayant principalement orienté leurs démonstrateurs vers l'option stockage sous haute pression, seule cette option sera considérée ici.

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

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

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

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

Parmi les éléments qui constituent la PAC, la membrane de la pile mais également le platine (Pt), catalyseur indispensable pour faire fonctionner ce type de convertisseur d'énergie) sont les éléments les plus onéreux. Entre 50 et 100 g de Pt sont nécessaires pour faire fonctionner une PAC membranaire à basse température dans de bonnes conditions de durabilité, de rendement et de performance. La généralisation de la PAC engendrerait une consommation énorme de platine. Au-delà de la question des réserves de platine disponibles, un succès mal maîtrisé des piles à combustible dans le secteur des transports pourrait générer des tensions sur le marché de ce métal, dont la production est particulièrement concentrée : l'Afrique du Sud assure près de 75 % de la production mondiale ; la Russie est le second producteur mondial avec une part de l'ordre de 15 %. À terme, pour que la PAC devienne le convertisseur

¹ Sources voir documents [16, 37]

énergétique du futur, il apparaît indispensable de réduire son contenu en Pt et de prévoir dès aujourd'hui la mise en place de filières de recyclage.

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

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

7.4 Considérations politiques et sociales¹

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

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

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

En conséquence, un important travail d'information auprès du public est à poursuivre pour démystifier ce gaz auquel, pourtant, les citoyens étaient habitués puisque le gaz de ville, après la dernière guerre, était constitué à 60% d'hydrogène, sans qu'il y ait eu davantage d'inquiétudes ni d'accident qu'avec le gaz naturel, aujourd'hui.

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

¹ Sources voir documents [11] ; [15] p96 à 110 ; [26] ; [16]

7.5 Exemples

7.5.1 L'économie hydrogène en Islande¹

Dès 1998, l'Islande, petit pays de 300 000 habitants, a démarré un programme visant à supprimer sa dépendance aux combustibles fossiles provenant des autres pays en établissant une économie énergétique basée sur l'hydrogène. En 1999, l'Icelandic Hydrogen and Fuel Cell Company, dont le nom est désormais Icelandic New Energy Ltd (INE), est créée suite à un accord de coopération entre Daimler-Chrysler, Norsk Hydro, Royal Dutch/Shell et un consortium Islandais. Le principal initiateur de ce projet, Bragi Àrnason, affirmait déjà en 1993 que l'Islande était un laboratoire idéal pour montrer le chemin de l'économie énergétique du futur.

L'INE est la première entreprise créée dans le monde pour développer la production et la distribution industrielles de l'hydrogène pour alimenter tous types de véhicules, terrestres, maritimes et aériens.

Les raisons du choix politique de l'économie hydrogène en Islande sont relativement simples. En effet, d'une part, l'Islande, très petit pays, a un déficit commercial de 10% du produit national brut dont l'importation d'hydrocarbures représente le quart. De plus, les Islandais possèdent un nombre de voitures par habitant parmi les plus élevés et produisent l'une des plus importantes quantités de CO₂ par habitant dans le monde. D'autre part, l'Islande a en son sein une source importante d'énergie renouvelable qu'est la géothermie. De fait, la géothermie fournit déjà 80% des besoins de chauffage résidentiel et de bureaux de l'Islande où par ailleurs l'essentiel de l'électricité est d'origine hydraulique. Enfin, si le gouvernement islandais soutient le projet, c'est entre autres qu'il espère que le pays exportera ses technologies et son savoir-faire dans cette nouvelle technologie.

Pour la production du gaz hydrogène, l'Islande a opté pour la voie de l'électrolyse de l'eau de mer, ressource on ne peut plus abondante pour ce pays, avec une électricité essentiellement hydraulique, qui devrait être de plus en plus épaulée par de l'électricité d'origine éolienne, voire aussi géothermique.

Les responsables du programme ont opté, pour commencer, par un réseau de production d'hydrogène dans de petites unités implantées dans des stations-services et dépôts centraux de flottes de véhicules. Ce choix réduit les risques techniques et sociologiques encore attachés à l'hydrogène et prépare la voie pour une production industrielle massive que les experts islandais n'attendent pas avant 2030. Ainsi, l'Islande a l'ambition de devenir l'un des premiers producteurs et exportateurs mondiaux d'hydrogène carburant.

Il faut remarquer que si les coûts sont estimés en milliard pour créer des stations d'hydrogène dans un pays comme les Etats-Unis, il est chiffré en millions pour un petit pays comme l'Islande.

Le stockage de ce gaz à manier avec les plus extrêmes précautions continue de diviser les experts. Dans un premier temps, les spécialistes de Icelandic New Energy ont opté pour le stockage solide sur hydrure, tout en poussant les recherches sur le stockage cryogénique et une autre forme de stockage solide, sur nanotubes de carbone. Le choix des hydrures est fondé sur la mise au point, par la firme Energy Conversion Devices de Detroit, d'un réservoir hydrure offrant une autonomie d'environ 400 km à une voiture à PAC dans le même volume qu'un réservoir d'essence classique.

En mars 2001, l'INE a présenté un plan de 6 phases pour l'introduction d'une économie hydrogène en Islande, la transition énergétique étant prévue d'être achevée en 2030 ou en 2040. La première phase consiste à mettre sur pied un projet de démonstration, d'évaluation et aussi de sensibilisation de la population à cette nouvelle technologie. Lors de cette phase, des bus à piles à combustible ont été construits et circulent dans la capitale. Cette phase porte le nom de ECTOS ("Ecological City Transport System"). L'hydrogène est fourni par Shell sur site par électrolyse en utilisant les énergies renouvelables (géothermie). La seconde phase consiste à graduellement remplacer les parcs des bus par des bus à pile à combustible. La troisième phase consiste à introduire des voitures à pile à combustible. La quatrième phase consiste à évaluer l'utilisation de piles à combustibles sur les bateaux de pêche. La cinquième phase consiste à éliminer graduellement l'utilisation hydrocarbure dans les bateaux de pêche. La dernière phase consiste à exporter de l'hydrogène de l'Islande vers l'Europe.

¹ Sources voir documents [45, 46, 47, 48]

Il existe aujourd'hui peu d'endroits dans le monde où sont réunis autant d'atouts pour réussir ce grand défi car l'Islande bénéficie à la fois d'abondantes énergies renouvelables, d'un potentiel industriel et scientifique souvent méconnu, d'une volonté politique et surtout d'un formidable consensus social.

Néanmoins, actuellement, officiellement, le programme national Islandais pour l'hydrogène reste inchangé. Mais les seuls résultats tangibles sont trois bus fonctionnant à l'hydrogène circulant dans les rues de Reykjavik depuis 2003 et sont alimentés par une seule station d'électrolyse. Aucun élargissement du parc ne semble au programme, malgré les promesses, et il n'y a pas non plus de voitures ou de bateaux à hydrogène. Plus grave, aucune structure de recherche n'a été construite et aucune industrie de l'hydrogène ne voit le jour. En réalité, la production d'hydrogène de l'Islande est en déclin. Le pays produisait une grande quantité d'hydrogène par électrolyse, qui était mélangé à de l'azote atmosphérique pour produire un engrais ammoniacé. Mais l'usine d'engrais a fermé en 2004. En conséquence, la production d'hydrogène a chuté pour atteindre des niveaux presque négligeables en 2006. Même s'il est vrai que l'implémentation d'une économie hydrogène demande beaucoup de temps et d'argent, il semble que l'engouement pour les divers projets liés à cette technologie a fortement ralenti et diminué en Islande. Il n'y a que peu ou pas de livraisons tangibles dans ces projets, ni de calendrier concret.

Ces retards et ces changements de cap sont en partie dus à l'apparition de nouvelles autres priorités dans la stratégie gouvernementale de l'Islande, dont notamment le développement de l'industrie de l'aluminium. Cette industrie consomme énormément d'électricité. Si cette électricité était destinée à la production d'hydrogène, elle aurait pu alimenter tous les véhicules terrestres et marins d'Islande en combustible hydrogène. Au lieu de cela, le mode de développement choisi par les dirigeants du pays laisse les promesses d'une économie basée sur l'hydrogène dépérir sans soutien tangible du gouvernement.

Une politique énergétique et industrielle saine pour l'Islande ou pour n'importe quel pays doit chercher un équilibre optimal entre différents objectifs, tels que la croissance économique, la création d'emplois, la diversification de l'économie, une amélioration de la balance commerciale, la conservation des ressources, la protection de l'environnement et la promotion de la santé et du bien-être public. Cet équilibre pourrait être atteint par le développement de l'économie hydrogène. Une économie qui construirait son industrie et ses installations de recherche autour de l'hydrogène aurait besoin d'un grand nombre de travailleurs hautement qualifiés.

A contrario, c'est l'industrie de l'aluminium et le profit à court terme qui sont promus et le rêve d'économie basée sur l'hydrogène et de développement durable est passé à l'arrière plan.

Cet exemple est bien une preuve, s'il en faut, que pour mettre en place une économie durable, il est essentiel que ces initiatives soient soutenues et incitées par un choix politique de développement durable.

7.5.2 Le projet éolien-hydrogène d'Utsira¹

Les 230 habitants d'Utsira, île située au sud-ouest de la côte norvégienne, alimentée en électricité par le continent via un câble sous-marin de 18 kilomètres, testent depuis 2004 un système combinant éolienne et hydrogène : l'éolienne pour la production d'électricité, l'hydrogène pour son stockage.

Cette île est un endroit idéal pour y utiliser l'énergie éolienne : les vents y atteignent en moyenne 10 mètres par seconde. Le vent étant cependant parfois trop fort ou trop faible pour la production d'électricité, il est essentiel de disposer d'un moyen adapté de stockage de l'électricité. Ce moyen peut être offert par l'hydrogène. Lorsque les conditions éoliennes sont bonnes, l'électricité en surplus peut être utilisée pour produire de l'hydrogène par électrolyse. Quand une énergie supplémentaire est requise, elle peut alors être fournie par une pile à combustible à hydrogène et un moteur à combustion d'hydrogène. L'hydrogène présente un avantage particulier en tant que vecteur de stockage énergétique.

Le principal critère de conception du projet était la capacité du système à fonctionner de manière autonome, répondant à la fois à la demande en pointe et à la consommation en base, avec une qualité du courant comparable à celle de l'électricité actuellement fournie par la connexion par câble au continent.

¹ Sources voir documents [15] p54 et 55 ; [49] ; [50]

La consommation de l'île est d'environ 3500MWh/an, la pointe de consommation en hiver étant de l'ordre de 900kW.

Ce projet Utsira a été initialement lancé sous la forme d'un effort commun des autorités locales et du groupe industriel norvégien StatoilHydro, engagé dans la production et l'utilisation de l'hydrogène, auxquels s'est joint par la suite l'allemand Enercon.

Dans le futur, un tel système éolien-hydrogène pourrait, quand la technologie testée sur Utsira sera enfin viable économiquement, rendre d'autres îles comme Utsira indépendantes tant pour l'électricité que pour le carburant. Cependant, produire et stocker de l'énergie de cette manière est toujours, quatre ans plus tard, bien plus onéreux que la production d'hydro-électricité sur la partie continentale de la Norvège et la technologie ne sera pas compétitive avant plusieurs années. Malgré cela, StatoilHydro ambitionne de développer ce système pour concurrencer les productions d'énergie en sites isolés.

La plus grande partie de la population vit dans la vallée qui traverse l'île du nord au sud et il existe quelques résidences secondaires. Le niveau maximal de bruit autorisé pour l'habitation la plus proche a été fixé à 40dBa par la Norwegian Pollution Control Authority. Pendant les travaux de construction, un site archéologique vieux de 10000 ans a été découvert. Hydro a décidé de déplacer le lieu d'érection des turbines pour protéger ce site. La décision finale d'installer les éoliennes et le choix du site s'est fondée sur les résultats d'une étude d'impact EIA (Environmental impact assessment study). Le projet de démonstration, qui s'étale sur deux années, a démarré au deuxième trimestre 2004 en vue d'une inauguration l'été suivant.

Les défis énergétiques auxquels est confrontée Utsira sont typiques de ceux que connaissent de nombreuses autres îles et des sites isolés en Europe et dans d'autres régions du monde : le désir de posséder un système d'énergie renouvelable autonome et le besoin de stockage énergétique équilibrant les variations de la demande suivant les périodes de l'année. Utsira ayant des besoins énergétiques plus élevés en hiver, de nombreuses îles situées plus au sud ont des consommations plus élevées en été avec l'arrivée de touristes. Les îles mettant en œuvre des systèmes d'énergie renouvelables disposeront d'une attraction supplémentaire, particulièrement pour un nombre croissant de touristes "verts".

Le système éolien-hydrogène offre plusieurs avantages sur le diesel : des émissions polluantes nulles, son inscription dans un développement durable et une image positive. Le prix est également une question importante, les coûts de transport et de stockage pouvant être élevés pour le diesel dans beaucoup de ces sites.

7.5.3 Le Canada¹

Politique et stratégie gouvernementale du Canada

Le gouvernement du Canada appuie la transition vers une économie axée sur l'hydrogène en contribuant depuis plus de 25 ans à la création et au transfert de connaissances dans l'industrie canadienne des piles à combustible et des piles à hydrogène. En fait, les ministères fédéraux apportent une aide active à toutes les étapes de l'innovation, aux activités de recherche et développement fondamentales et appliquées aux activités de démonstration et de commercialisation. Il s'est engagé aussi à promouvoir des initiatives connexes de communications et de diffusion externe. Ces communications, l'éducation du public et le soutien à des projets d'installation et de démonstration de prestige sont essentiels pour accroître la confiance du public dans cette technologie. En mettant en place des politiques visant la réglementation de l'utilisation et de la production d'hydrogène, le gouvernement canadien augmente la confiance du public envers la sécurité de la technologie des piles à combustible. Les gouvernements et la politique ont un rôle essentiel à jouer pour faire adopter rapidement cette technologie par le marché et assurer un lancement commercial réussi.

Pour permettre une commercialisation complète et permettre la transition vers une économie axée sur l'hydrogène, il est nécessaire d'établir une coopération transfrontalière afin de tirer parti des connaissances, des compétences et d'autres ressources.

¹ Sources voir document [15] p96 à 110 ; [48] ; [51]

Le Canada a aussi mis en place des incitants financiers des particuliers et des sociétés pour encourager la recherche et le développement en matière de techniques des piles à combustible et l'adoption de ces techniques.

La Direction générale de l'énergie et des industries environnementales joue le rôle de catalyseur pour ce qui est de faire progresser la transition du Canada vers une économie basée sur l'hydrogène en se concentrant sur cinq sphères d'activités clés en collaboration avec les parties intéressées :

- la planification, la coordination et l'analyse des politiques ;
- les communications et les activités extérieures ;
- le service consultatif en matière R&D ;
- la commercialisation et la diffusion ;
- les partenariats publics-privés et les activités internationales.

Les principales activités englobent les démonstrations commerciales, la promotion de partenariats stratégiques à l'échelle internationale, l'éducation et les activités extérieures, de même que la formulation de politiques, d'analyses et de recommandations concernant les problèmes de commercialisation au sein du secteur.

Programmes et projets

Un projet à Vancouver sur les véhicules à piles à combustible consiste en l'utilisation de véhicules à pile à combustible et de systèmes de ravitaillement en hydrogène dans des applications en conditions réelles. Cinq voitures Focus à piles à combustible, de Ford, seront utilisées et évaluées durant le projet. L'IIPC-CNRC est l'hôte du site de démonstration, qui compte un poste de ravitaillement et un électrolyseur de Stuart pour produire de l'hydrogène à partir de l'eau. La Focus de Ford est un véhicule hybride électrique de troisième génération qui utilise un moteur à pile à combustible Mark 092 de Ballard, de fabrication canadienne, et un réservoir à hydrogène comprimé de Dynetek. Le Projet de Vancouver sur les véhicules à piles à combustible constitue une étape déterminante de l'établissement, au Canada, d'un réseau de transport viable non polluant qui contribuera à la réduction de la pollution et des gaz à effet de serre. Les scientifiques et les ingénieurs en évalueront les résultats pour améliorer le rendement du réseau. Ce projet de démonstration contribue aussi à faciliter la normalisation et la codification sur la scène internationale et le déroulement d'autres activités essentielles à la préparation du marché à l'utilisation généralisée de sources d'énergie propres.

Un autre projet est la création d'un village de l'hydrogène. Trente-huit organismes ont uni leurs efforts pour créer ce village. L'un des projets de démonstration les plus ambitieux du Canada, le village compte de nombreux nœuds de l'infrastructure de distribution de piles à combustible et de piles à hydrogène établie dans la région du grand Toronto. Ces nœuds seront financés conjointement par l'industrie et le gouvernement. Les objectifs de ce projet sont le perfectionnement des techniques, la réduction des coûts, le développement du marché, la formation des intervenants et la sensibilisation du public, la formulation de normes et de codes de sécurité et enfin l'accroissement des investissements dans le secteur.

Les projets de démonstration comportent la mise à l'essai et le perfectionnement d'applications en conditions réelles ; ils jouent un rôle essentiel à la commercialisation de toute nouvelle technologie. Au Canada, le gouvernement, l'industrie et le milieu universitaire se sont engagés activement, au fil des années, dans des douzaines d'importants projets de démonstration des piles à combustible et des piles à hydrogène.

L'Institut d'innovation en piles à combustible (IIPC) du CNRC mène des projets de démonstration sur le développement durable. La première phase, menée en collaboration avec le British Columbia Institute of Technology (BCIT), intègre la photovoltaïque à un électrolyseur de Hydrogenics pour produire de l'hydrogène pour les laboratoires de l'IIPC-CNRC et, en fin de compte, alimenter un système à pile à combustible de secours pour l'immeuble.

Un autre projet de démonstration en cours est l'essai de la camionnette de livraison hybride à pile à combustible et du système de ravitaillement en hydrogène sur place, de Purolator. Il s'agit de la première étape du remplacement des véhicules conventionnels au diesel de l'entreprise par des véhicules à pile à combustible sans émission. Le projet est financé par l'Alliance canadienne sur les piles à combustible dans les transports (ACPCT).

Un autre important projet de démonstration de l'ACPCT porte sur la technologie de stockage de pointe de l'hydrogène de Dynetek Industries pour faciliter le transport de carburant à bord, améliorer l'autonomie du véhicule et réduire les coûts du système.

L'essai d'un autobus à pile à combustible a été mené à Vancouver et complété avec succès en juillet 2000. Le projet de démonstration a été rendu possible grâce à un financement accordé aux termes d'une entente d'association pour le développement économique de l'Ouest pour l'achat, par BC Transit, de trois moteurs à pile à combustible pour autobus à XCELLSIS Fuel Cell Engines Inc. (qui fait maintenant partie de Ballard Power Systems). Au cours de la démonstration, les autobus ont parcouru plus de 67 000 km et transporté 110 000 passagers. L'hydrogène utilisé pour alimenter les piles à combustible des autobus a été fourni par BC Hydro et produit au moyen d'électricité pendant les heures de faible demande.

À l'échelle internationale, de 2002 à 2003, le nombre de projets de démonstration de piles à combustible et à hydrogène a augmenté de 219 %, passant de 79 à 252.* Et bien que 70 % de ces projets soient menés à l'extérieur du Canada, nombre d'entre eux ne pourraient être réalisés sans nos produits et notre expertise.

Partenariats internationaux

L'avancement mondial de l'industrie des piles à combustible et des piles à hydrogène peut créer d'énormes possibilités pour l'industrie canadienne. La coopération est bénéfique à tous pour formuler des normes universelles et faciliter les échanges commerciaux. C'est pourquoi le Canada s'est engagé à établir une collaboration stratégique avec ses partenaires du monde entier pour accélérer l'avancement des techniques, des procédés, des normes et leur commercialisation de nature à favoriser l'émergence d'une économie axée sur l'hydrogène.

Il existe bien évidemment d'autres exemples de programmes ayant pour objectifs le développement des techniques liées à l'hydrogène, notamment des pays faisant partie de l'IPHE (The International Partnership for the Hydrogen Economy) mais ceux-ci ne seront pas développés ici.

8. Conclusions

Dans ce travail, les différentes technologies de production, d'utilisation, de distribution et de stockage de l'hydrogène ont été décrites et analysées. Plusieurs exemples de projets et tentatives d'économies basées sur l'hydrogène ont été exposés. Mais que conclure de ce travail ? L'hydrogène est-il LE vecteur énergétique de l'avenir ?

Une réponse par oui ou par non à cette question ne serait absolument pas représentative de la réalité.

Dans le contexte où le réchauffement climatique devient problématique, où les réserves de combustibles fossiles s'amenuisent et où leurs prix augmentent fortement, l'hydrogène s'avère être un vecteur d'énergie qui semble avoir sa place dans le bouquet énergétique futur.

Si on ne regarde que du point de vue de l'utilisation, l'hydrogène semble être la solution miracle pour sortir de la crise énergétique et environnementale actuelle. En effet, l'hydrogène semble inépuisable et est présent partout sous forme d'eau, il peut donc être produit dans tous les pays, ce qui résout les tensions économiques et sociopolitiques entre les pays. De plus, il ne crée a priori aucune pollution.

L'hydrogène semble donc idéal mais cette vision est extrêmement simpliste et ne prend pas en compte les diverses difficultés évoquées précédemment concernant la production, le stockage, la distribution et l'utilisation.

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

D'un point de vue technologique, plusieurs autres améliorations sont à faire et des verrous technologiques restent à lever. Notamment, un point crucial est la problématique du stockage et de la distribution de l'hydrogène.

D'un point de vue économique, si les prix des combustibles fossiles continuent à croître et si l'industrialisation des technologies de l'hydrogène continue son cours, celles-ci deviendront compétitives et pourront être commercialisées à grande échelle, ce qui réduira encore les prix.

D'un point de vue sociopolitique, pour que l'hydrogène soit accepté par le public, il est impératif que les gouvernements communiquent et l'informent et surtout prouvent la sûreté de la technologie par des projets de démonstration et par la mise en place de normes. Il est aussi nécessaire que les gouvernements promeuvent l'hydrogène en gardant une stratégie de développement de cette technologie et en mettant en place des incitants financiers pour les industries et les particuliers.

Finalement, la conclusion est que, étant donné la mutation en devenir des réseaux énergétiques vers une production plus décentralisée, exploitant davantage les ressources renouvelables et les moyens de stockage, l'hydrogène aura de plus en plus sa place, une place de choix dans le panel des vecteurs d'énergie (voir Figure 15) mais il n'est pas, dans le cas présent, l'énergie miracle qui remplacera intégralement les combustibles fossiles et de nombreuses actions sont encore à mener pour que l'hydrogène entre dans notre vie de tous les jours.

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

de l'énergie et sur un panel de ressources énergétiques varié (voir *Figure 15*). Ce panel devra comprendre, en grande proportion, les sources d'énergie renouvelables provenant des diverses technologies déjà citées précédemment ou encore d'autres encore mal connues voire inconnues. De ces sources, l'énergie ainsi fournie pourra être dans le meilleur des cas soit directement utilisée, soit stockée notamment sous forme d'hydrogène dont les verrous technologiques ont été cités précédemment.

Pour assurer la durabilité, l'utilisation de cette énergie devra alors être faite dans un souci d'économie et de récupération, motivée par une conscientisation collective et par des technologies adéquates permettant d'atteindre notamment des rendements de conversion optimaux tout en garantissant des prix équitables pour chacun et une conservation de l'environnement.

Au vu des conditions qui sont exposées ici, il est clair que le chemin est long et laborieux pour atteindre ce modèle de société, et cela déjà en ne considérant ici que la problématique de l'approvisionnement énergétique, sujet de ce travail. Ce modèle de société semble être une utopie mais en fait, il n'est rien d'autre que celui d'une société basée sur un développement durable qu'il est, à terme, impératif de mettre en place.

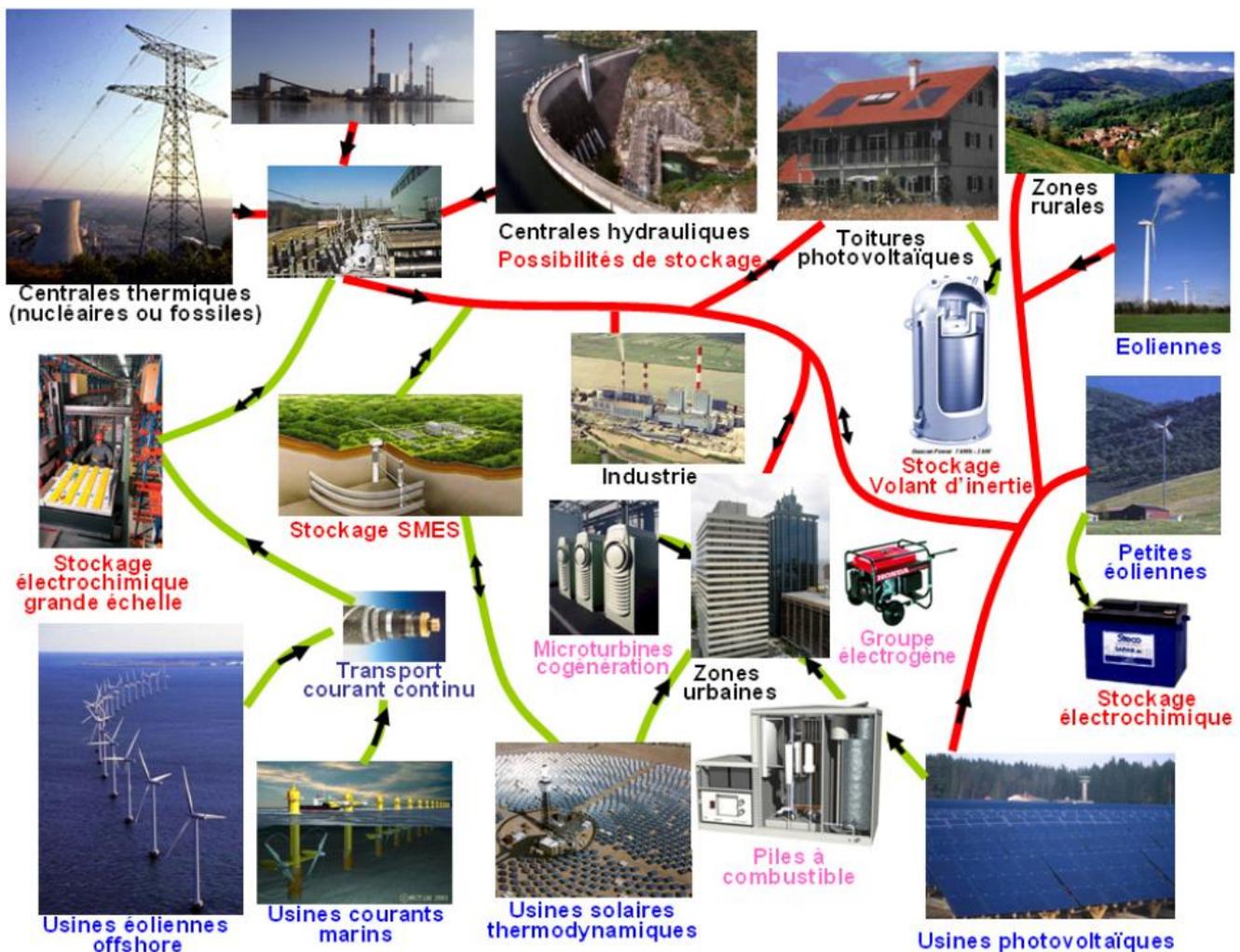


Figure 15 : production décentralisée exploitant les ressources renouvelables et les moyens de stockage [33]

Bibliographie

- [1] BERNARD BENSAID – Direction des Etudes Economiques – Institut Français du Pétrole – Mémento de l'hydrogène : fiche 1.3 – *avril 2007* - Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [2] P. MALBRUNOT – Mémento de l'hydrogène : fiche 2.1 – *octobre 2003* - Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [3] GÉRARD CLAUDET (CEA) – Mémento de l'hydrogène : fiche 3.3.1 – *octobre 2003* - Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [4] F. WERKOFF (CEA) – Mémento de l'hydrogène : fiche 3.2.2 – *mars 2007* - Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [5] TH. ALLEAU – Mémento de l'hydrogène : fiche 3.2.3 – *mars 2007* - Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [6] J. LEGRAND (GEPEA) – Mémento de l'hydrogène : fiche 3.3.2 – *octobre 2003* - Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [7] S. HIS ET P. LE THIEZ (IFP) – Mémento de l'hydrogène : fiche 3.1.2 – *mai 2004* - Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [8] J.P. JONCHÈRE – Mémento de l'hydrogène : fiche 3.1.1 – *octobre 2003* - Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [9] T. ALLEAU – Mémento de l'hydrogène : fiche 5.2.2 – *juin 2007* - Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [10] T. ALLEAU – Mémento de l'hydrogène : fiche 5.2.3 ; 5.2.4 ; 5.2.5 ; 5.2.6 – *janvier 2004* - Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [11] DARKRIM-LAMARI (Chargée de recherche au CNRS) et P. MALBRUNOT (Directeur du comité technique à l'AFH2) – Techniques de l'ingénieur : *article BE8565 et BE8566* : Combustible hydrogène : Production et utilisation – 2006
- [12] F. CARRE et C. RENAULT (CEA - Direction du Développement et de l'Innovation Nucléaire – Techniques de l'ingénieur : *article BN 3230* : Réacteurs nucléaires du futur – 2007
- [13] R. MOSDALE (Docteur-ingénieur en électrochimie – Chercheur au Laboratoire Hydrogène et Pile à combustible Commissariat à l'énergie atomique-Grenoble) – Techniques de l'ingénieur : *article D5570* : Transport électrique routier : Véhicules électriques à pile à combustible – *mai 2003*
- [14] A. DAMIEN (Ingénieur des Arts et Manufactures, Ingénieur-chercheur Électricité de France (EDF)) – Techniques de l'ingénieur : *article J6366* : Hydrogène par électrolyse de l'eau – *décembre 1992*
- [15] Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) : revue Clefs CEA n°50/51 : L'hydrogène, les nouvelles technologies de l'énergie : *Hiver 2004-2005* – <http://www.cea.fr/>
- [16] S. HIS (Institut Français du pétrole IFP) – Panorama 2004 : L'hydrogène : vecteur énergétique du futur ? – *décembre 2003*

- [17] M. DUWE – Hydrogen technology overview – Climate Action Network Europe Workshop – *septembre 2003*
- [18] G. BOURBONNEUX, Chapitre « Production d'hydrogène » dans « Procédés de transformation » par P. LEPRINCE, Technip, 1998.
- [19] U.S. Department of Energy's : sites internet (*mars2008*) <http://www.energy.gov/index.htm> ; <http://www.fe.doe.gov/programs/powersystems/> ; <http://www.fe.doe.gov/programs/fuels/index.html> ;
- [20] Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan: Planned program activities for 2003-2010 – US DOE EERE – *February 2005*
- [21] EUROPEAN COMMISSION http://europa.eu.int/comm/research/energy/index_en.html (*mars 2008*)
- [22] P. MALBRUNOT – Mémento de l'hydrogène : fiche 4.5.1, fiche 4.5.2, – *septembre, mai 2003* – Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [23] C. JOHNSON – Mémento de l'hydrogène : fiche 4.2 – *octobre 2003* – Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [24] AFH2 – Mémento de l'hydrogène : fiche 5.2.1 – *janvier 2006* – Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [25] Les piles à combustible et l'hydrogène <http://www.annso.freesurf.fr/> - *avril 2008*
- [26] Hydrogène H2 : <Http://www.h2-hydrogene.com/index.php> - *avril 2008*
- [27] AFH2 – Mémento de l'hydrogène : fiche 0.1 – *octobre 2001* – Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [28] AFH2 – Mémento de l'hydrogène : fiche 1.1 – *février 2007* – Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [29] Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) : De l'hydrogène à la production d'énergie - *janvier 2004* – <http://www.cea.fr/>
- [30] AFH2 – Mémento de l'hydrogène : fiche 7.1, 7.2, 7.3 – *juin 2001* - Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [31] Gilles LEFEBVRE et Claude RAIMBAULT (Institut Français du Pétrole) – Techniques de l'ingénieur : *article J 6367 : Hydrogène H2 – 12/1998*
- [32] Le captage et le stockage géologique du dioxyde de carbone (CO₂). DGEMP-DIREM, *mars 2006* : <http://www.industrie.gouv.fr/energie/prospect/textes/sequestration.htm>
- [33] B. MULTON, H. BEN AHMED (ENS Cachan – Antenne de Bretagne, SATIE) – *Revue 3E.I, n°48, mars 2007, pp. 18-29* – Le stockage stationnaire d'énergie électrique : pourquoi et comment ?
- [34] Encyclopédie en ligne Wikipédia : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Hydrogène> (*avril 2008*)

- [35] ALPHEA HYDROGÈNE – Veille thématique n°2 – Bulletin mensuel sur un sujet thématique lié à l'hydrogène et ses applications : Production d'hydrogène – *avril 2006* - Association Lorraine pour la Promotion de l'Hydrogène Et de ses Applications (A.L.P.H.E.A.) : www.alphea.com
- [36] Rachid BENCHRIFA, Abdelaziz BENNOUNA et Driss ZEJLI : Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique Unité technologies économies des énergies renouvelables (Algérie) – Rôle de l'hydrogène dans le stockage de l'électricité à base des énergies renouvelables – *Octobre 2007*
- [37] AFH2 – Mémento de l'hydrogène : fiche 10 – *avril 2006* – Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [38] PIERRE LE THIEZ (Institut Français du pétrole IFP) – Panorama 2004 : La séquestration du CO₂ – *décembre 2003*
- [39] Fondation pour l'appui technologique canadien au développement durable du Canada – Rapport d'investissement du développement durable : Carburant renouvelable – hydrogène Analyse d'investissement – *Version 1 : novembre 2006*
- [40] R. DUCROUX (Académie des technologies – Commission énergie environnement) – "Que peut-on faire contre le CO₂? " : Capture et séquestration du CO₂ – *Edition février 2005*
- [41] Benjamin DESSUS (Global Chance) – Petit mémento des énergies renouvelables : Éléments pour un débat sur les énergies renouvelables en France – *Septembre 2007*
- [42] AFH2 – Pourquoi l'hydrogène? Version 4.4 – *Octobre 2006* – Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [43] C. JOHNSON – Mémento de l'hydrogène : fiche 4.3 – *novembre 2003* – Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [44] C. JOHNSON – Mémento de l'hydrogène : fiche 4.4 – *mars 2007* – Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [45] Freyr SVERRISSON – Portée disparue : une économie de l'hydrogène en Islande – L'état de la Planète N°30 – *novembre/décembre 2006* - <http://www.delaplanete.org/>
- [46] Icelandic New Energy Ltd. : <http://www.newenergy.is/newenergy/en/> - *avril 2008*
- [47] Maria H Maack (University of Iceland), Jon Bjorn Skulason (Icelandic New Energy) – Implementing the Hydrogen Economy – *novembre 2004*
- [48] AFH2 – TH. ALLEAU – Mémento de l'hydrogène : fiche 9.2.1 – *avril 2003* – Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>
- [49] Ivar HEXEBERG (Hydro Oil and Energy) – Utsira Wind-Hydrogen System – *mars 2005* – <http://www.hydro.com>
- [50] T. NAKKEN, L.R. STRAND, E. FRANTZEN, R. ROHDEN, P.O. EIDE (Hydro Norway) – The Utsira wind-hydrogen system : operational experience – *décembre 2005*
- [51] Site internet du gouvernement du Canada consacré à l'hydrogène : <http://h2pac-h2fc.gc.ca/fr/> - *mars 2008*

[52] Roby MARSEU Ingénieur de l'École nationale supérieure de chimie de Strasbourg (ENSCS) Docteur en sciences pétrolières de l'École nationale supérieure des pétroles et moteurs (ENSPM) Service « études stratégiques – compétitivité – industrie » de la Société des Pétroles – Techniques de l'ingénieur : *article J5440* : Gazéification des résidus pétroliers par le procédé Shell – *mars 1997*

[53] Jean GALLARDA Ingénieur de l'École centrale de Paris Docteur Ingénieur Expert Hydrogène de la Société Air Liquide Ancien assistant en thermodynamique à l'École centrale de Paris – Techniques de l'ingénieur : *article J3603* : Liquéfaction de l'hydrogène – *juin 2001*

[54] Eric FORTUIT Ingénieur de l'École Centrale de Lille Société Air Liquide Direction Maîtrise des Risques et Sécurité – Techniques de l'ingénieur : *article BM4140* : Distribution des gaz et vapeurs sous pression – *janvier 2001*

[55] AFH2 – Mémento de l'hydrogène : fiche 5.1.1 – *mars 2007* - Association Française de l'Hydrogène : <http://www.afh2.org/>

[56] Pierre MILLET Ingénieur de l'Institut national polytechnique de Grenoble et Maître de conférences à l'université Paris-sud – Techniques de l'ingénieur : *article J4810* : – *septembre 2007*