République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de MÉDÉA

Faculté des Sciences et de la Technologie



Mémoire pour l'obtention du diplôme de Magister

Spécialité : Génie mécanique

Option : Energétique

MEMOIRE DE MAGISTER

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES METHODES DE PRODUCTION D'HYDROGENE

Présenté par :

M^{me} : BOUARAR Hézia

Devant le jury composé de :

M. Announ	**MCA**	**Université de Médéa**	**Président**
A. Korichi	**MCA**	**Université de Médéa**	**Examinateur**
Dj. El Hadi	**MCA**	**Université de Blida**	**Examinateur**
N. Moulai-Mostefa	**PR**	**Université de Médéa**	**Directeur de Mémoire**

Décembre 2014

REMERCIEMENTS

Avant tout, je dois remercier Allah, Le tout Puissant, le sage, l'omniscient, l'omnipotent, à lui les noms parfaits, qui m'a donné la santé, la force, la volonté et le savoir durant la réalisation de ce présent mémoire et m'a accordé son soutien durant les périodes les plus difficiles.

Je voudrais adresser mes remerciements les plus sincères à mon directeur de mémoire, Mr MOULAI-MOSTEFA Nadji, Professeur à l'Université de Médéa pour m'avoir proposé et dirigé ce travail, ses encouragements, sa rigueur et ses conseils m'ont permis de mener à bien ce travail. Je le remercie pour la confiance qu'il a su me témoigner.

Je remercie Mr M. ANNOUN, Maître de Conférences à l'Université de Médéa, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire, ainsi j'exprime toute ma gratitude à Mr A. KORICHI, Maître de Conférences à l'Université de Médéa et M, Dj. EL HADI, Maître de Conférences à l'Université de Blida d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Ma gratitude va également à Mr Chérif Si Moussa, Maitre de Conférences à l'université de Médéa*, qui a contribué à ma formation en mathématiques et à la programmation sous MATLAB.*

Je voudrais exprimer mes remerciements les plus sincères et le plus chaleureux à toutes les personnes qui ont contribué de prés ou de loin au bon déroulement de ce travail, notamment Mme S. Kerrache, Kh. Youcef Ettoumi pour le support et le soutien qu'ils m'ont toujours apporté.

Je remercie aussi tous mes collègues de travail au sein de hall de technologie pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble, mes amis que j'ai connus et rencontrés pendent mes études et qui ont été généreux dans leurs conseils.

A tous ceux et toutes celles qui ont toujours été très ouverts à mes multiples questions et interrogations.

Dédicace

À mes très chers et adorables parents,
qui m'ont toujours encouragé, aidé à surmonter touts les obstacles
que j'ai rencontré dans ma vie et être à mes cotés dans les moments les plus difficiles.

Merci pour votre amour, votre tendresse, vos prières, vos sacrifices et vos précieux conseils.
Savez que vous êtes extraordinaires et que grâce à vous je suis ou j'en suis.

Enfin Merci tout simplement d'être…mes parents avec ma profonde affection.

À mon très cher mari pour son soutien moral et physique.
Il m'a soutenu tout au long de cette thèse, dans les bons moments comme dans les moments de découragement. Sache que tu es extraordinaire, merci beaucoup « lyes ».

À mon formidable enfant, le bijou de ma petite famille « Mohamed Amine »,
je souhaite que Dieu te protège et te garde pour nous…

À ma grande soeur Naima et son mari Omar et ces enfants
« Yacine », « Aya »et « Oussama ».
Khadidja et son mari Foudil et ces enfants

« Anes » et « Rayane »

Nawel et son mari Mohamed. Et son fils« Akram »

À mes très chers et magnifiques frères :

Mohamed, Soufiane et Ilyes.

Merci pour vos encouragements, vos conseils et l'amour dont vous m'avez entouré.
Je vous exprime ici, toute mon affection et mes souhaits de bonheur et de succès.

À tous les membres de la famille BOUARAR et HAMIDA.

À mon formidable amies Amel et Meriem,.

À tous mes amies et mes collègues, pour les sympathiques moments qu'on a passés ensemble.

À tous ceux qui me connaissent, et surtout qui m'aiment.

Je dédie ce modeste travail.

HEZIA

ملخص

تم تحديد هدفين رئيسيين أثناء هذه الدراسة، من جهة، استخلاص التكنولوجيات الحديثة المستعملة في إنتاج الهيدروجين ومن جهة أخرى، استعمال نموذج إنتاج الهيدروجين عن طريق الكتلة الحيوية. اختيارنا وقع على التحليل الكهربائي الميكروبي الذي يعتبر طريقة مبتكرة. لهذا استخدمنا نموذج كامل لمحاكاة إنتاج الهيدروجين عن طريق التحليل الكهربائي باستخدام الكتلة الحيوية باعتبارها الركيزة. يتم استخدام هذا النموذج لاختيار و تحليل نتائج المحاكاة و مقارنتها مع النتائج المحصل عليها من المراجع. أهم النتائج المتحصل عليها أثبتت أن تزايد كمية الهيدروجين المنتجة تتزايد مع ارتفاع التيار الكهربائي و حجم المقصورة الأنودية.

كذلك، تأثير العوامل نتيجة تنفيذ النموذج السطحي استجابة لتسليط الضوء على العوامل التي تؤثر على معدل و كفاءة إنتاج الهيدروجين باستخدام تقنية تصميم التجارب.

دراسة إحصائية أجريت عن ردود تأثير العوامل المدروسة على معدل و كفاءة إنتاج الهيدروجين.

كلمات مفاتيح:الهيدروجين، إنتاج، التحليل الكهربائي الميكروبي، النمذجة، المحاكاة، تصميم التجارب.

Résumé

On s'est fixé dans cette étude deux objectifs principaux, d'une part la synthèse de nouvelles technologies utilisées pour la production de l'hydrogène et d'autre part, la modélisation du procédé de production d'hydrogène à partir de la biomasse. Notre choix s'est porté sur l'électrolyse microbienne qui semble un procédé novateur. Pour cela, on a utilisé un modèle complet pour la simulation de la production d'hydrogène par électrolyse en utilisant la biomasse comme substrat. Le modèle est utilisé pour tester et analyser les résultats de simulation qui sont comparés avec ceux obtenus dans la littérature. Les principaux résultats obtenus ont montré que la quantité d'hydrogène produite augmente avec l'augmentation du courant (I_{MEC}) et du volume de compartiment anodique(V).D'autre part, une modélisation en surface de réponses est réalisée afin de ressortir les effets des facteurs ayant une influence sur le débit et le taux de production d'hydrogène en utilisant la technique des plans d'expériences. Une étude statistique sur les réponses a mis en évidence l'influence des facteurs étudies sur le débit et le taux de production d'hydrogène.

Mots clés : Hydrogène, Production, Electrolyse microbienne, Modélisation, Simulation, Plans d'expérience.

Abstract

It was fixed in this study two main purposes, firstly the synthesis of new technologies for the production of hydrogen and secondly the modeling of the process of hydrogen production from biomass. The microbial electrolysis was selected as an innovative process. For this, a complete model was used for the simulation of the production of hydrogen by electrolysis using biomass as a substrate. The model was employed to test and analyze the simulation results that were compared with those obtained from the literature. The main obtained results showed that the amount of produced hydrogen increases with the increase in current density and the volume of anode compartment. On the other hand, a response surface modeling was performed in order to evaluate the effects of factors that influence the flow and hydrogen production rate using the technique of design of experiments. A statistical study on responses highlighted the influence of selected factors on the flow rate and hydrogen production.

Key Words: Hydrogen, Production, Microbial electrolysis, Modeling, Simulation. Experimental design.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

***Liste des figures*……I**
***Liste des tableaux*……IV**
***Nomenclature*……V**
***Abréviations et symboles chimiques*……..VII**

INTRODUCTION GENERALE…….……**1**

CHAPITRE 1 : L'HYDROGENE ET SON INTERET INDUSTRIEL

1.1. Bref historique……..4
1.2. Introduction …….4
1.3. L'hydrogène comme vecteur d'énergie……...6
1.4. Caractéristiques de l'hydrogène……...7
1.5. Utilisations industrielles de l'hydrogène……9
1.6. Hydrogène renouvelable …….....9
1.7. Modes de production d'hydrogène……..10

1.8. Systèmes de stockage d'hydrogène……...11

1.9. Méthodes de stockage d'hydrogène……...12

1.9.1. Stockage d'hydrogène dans des cylindres pressurisés……..12
1.9.2. Stockage d'hydrogène sous forme de liquide cryogénique(LH_2)…….12
1.9.3. Stockage réversible d'hydrogène dans des métaux hybrides……...13
1.9.4. Stockage dans les nano-fibres de carbone……14

1.10. Consommation d'hydrogène…….....14
1.11. Avantages et les inconvénients de l'hydrogène ……15
1.11.1. Avantages…….15
1.11.2. Inconvénients ……...15

1.12. Conclusion……...16

CHAPITRE 2 : METHODES DE PRODUCTION D'HYDROGENE

2.1. Introduction……18
2.2. Procédés de production d'hydrogène……18
2.2.1 .Production d'hydrogène à partir d'énergie fossile……....20
2.2.1.1. Vapo-reformage ……...21
2.2.1.2 .Oxydation partielle……23
2.2.1.3. Reformage autotherme…….....26
2.2.1.4. Reformage plasma ……27
2.2.2. Production d'hydrogène par décomposition d'eau……28
2.2.2.1. Par électrolyse de l'eau……28
2.2.2.1.1. Historique de l'électrolyse de l'eau……29
2.2.2.1.2. Principe de l'électrolyse de l'eau……...29
2.2.2.1.3. Différentes technologies d'électrolyses…….....31
- Electrolyse alcaline
- Electrolyse PEM
- Electrolyse à haute température

2.2.2.1.4. Caractéristique électriques des électrolyseurs……...34
2.2.2.2. A partir d'un réacteur nucléaire……..35
2.2.2.3. Photolyse de l'eau……...35
2.2.2.4. Par cycle thermochimique……...35
2.2.3. Production par gazéification du charbon……36
2.2.4. Production biologique de l'hydrogène……...38
2.2.4.1. Photolyse de l'eau ……...40
2.2.4.2. Photo fermentation ……41
2.2.5. Production à partir des énergies renouvelables……..42
2.2.5.1. Géothermie……...42
2.2.5.2. Solaire……..42

2.2.5.2.1. Solaire thermique……...42
2.2.5.2.2. Photo-électrolyse……...43
2.2.5.3. Eolienne……...44
2. 2.5.4. La biomasse……44
2.2.6 .Production à partir de la biomasse……45
2.2.6.1. Gazéification et la pyrolyse de la biomasse……45
2.2.6.2. Transformation thermochimique de la biomasse……46
2.2.6.3. Bio production d'hydrogène par des micro-organismes photosynthétiques…….47
2.2.6.4. Production de l'hydrogène à partir du micro algues……47
2.2.6.4.1. Les micro algues……48
A- Caractéristiques de base des microalgues……..48
B- Les classes des microalgues……...49
C- Les hydrogénasses……..52
2.3. Risque associé……54
2.3.1. Risque d'inflammation ou d'explosion……54
2.3.2. Risque mécanique à température et pression élevées……..54
2.3.3. Risque lié au caractère toxique ou corrosif des produits……55
2.4. Conclusion……..55

CHAPITRE 3 : PRODUCTION MICROBIENNE D'HYDROGENE

3.1. Introduction……57
3.2. Electrolyse microbienne……57
3.2.1. Définition……57
3.2.2. Principe de fonctionnement……58
3.3. Modèle mathématique de l'électrolyse microbien……59
3.3.1. Formulation du modèle……59
1- Equation sociométriques et bilans de matière……59
2- Bilan de matière……60
3- Biofilm……..60
4- Bilan de matière pour l'intracellulaire……..61
5- Equation cinétique……61

6- Quantité d'hydrogène produite……61
3.4. Résolution numérique du modèle……..63
3.4.1. Modèle de Runge Kutta à pas unique……..63
- Méthode de Runge Kutta d'ordre 2……...63
- Méthode de Runge Kutta d'ordre 4……...64
3.5. Résultats et discussion……...64
3.5.1. Influence du courant(I_{MEC})……...64
3.5.2. Influence de la concentration initiale de substrat……68
3.5.3. Influence de la concentration initiale de microorganisme acetoclastic……70
3.6. Quantité d'hydrogène produite……..72
3.6.1. Influence du courant(I_{MEC})……...73
3.6.2. Influence du volume de compartiment anodique……75
3.7. Conclusion……76

CHAPITRE 4 : EVALUATION DES EFFETS DES FACTEURS SUR LA PRODUCTION D'HYDROGENE

4.1. Introduction……78
4.2. Planification des expériences……78
4.3. Résultats et discussion……...81
4.3.1. Etude de la variation du débit de production d'hydrogène……..81
4.3.1.1 Influence des facteurs sur la réponse retenue……..82
4.3.2. Etude de la variation du rendement de production d'hydrogène et de la concentration des métabolites……84
4.3.2.1. Influence des facteurs sur le rendement de production d'hydrogène et sur la concentration des métabolites……..85
4.4. Conclusion……88

CONCLUSION GENERALE……....90
Références bibliographiques

Liste des figures

Figure 1.1. Chaine de production d'hydrogène ……7

Figure 1.2. Cycle de l'hydrogène pour un développement durable……11

Figure 1.3. Evolution de la consommation mondiale d'hydrogène entre 2004 et 2006……..15

Figure 2.1. Répartition des modes de production d'hydrogène actuels……...19

Figure 2.2. Production d'hydrogène par reformage conventionnel du méthane à la vapeur (avec capture de CO_2)…….22

Figure 2.3. Procédé de reformage auto thermique……...27

Figure 2.4. Évolution des principales fonctions thermodynamiques avec la température pour la décomposition de l'eau……29

Figure 2.5. Principe d'une Cellule d'électrolyse de l'eau……30

Figure 2.6. Principe de l'électrolyse alcaline……31

Figure 2.7. Électrolyse de l'eau avec membrane polymère échangeuse de protons……32

Figure 2.8. Principe de l'électrolyse à haute température selon le type d'électrolyte……...33

Figure 2.9. Production d'hydrogène par gazéification conventionnelle du charbon (avec capture de CO_2)……37

Figure 2.10. Les principaux types de réacteurs utilisés en gazéification du charbon pour la production d'hydrogène…….38

Figure 2.11. Schématisation de la production d'hydrogène par bio photolyse directe……42

Figure 2.12. Schéma de fonctionnement d'un four……..43

Figure 2.13. Schéma de principe de la décomposition photochimique de l'eau……..44

Figure 2.14. Schéma de la transformation thermochimique de la biomasse……46

Figure 2.15. bio-production d'hydrogène…….47

Figure 2.16. Diatomées (bacillariophycées)…….49

Figure 2.17. Algues vertes (chlorophycées)…….50

Figure 2.18. Cyanobactéries (cyanophycées)……...50

Figure 2.19. Algues dorées (chrysophycées)……51

Figure 2.20. Principales options de transformation de la biomasse algale……..52

Figure 2 .21. Conversion du méthylène –H4MPT en méthényl - H4MPT+ ……..53

Figure 2.22. Photobioréacteur torique……..54

Figure 2.23. Photobioréacteur de type colonne à bulles……..54

Figure 3.1. Schéma simplifié d'une électrolyse microbienne …….59

Figure 3.2. Variation de la concentration du substrat (S) en fonction du temps……..65

Figure 3.3. Variation de la concentration de microorganisme anodophilique en fonction du temps……...65

Figure 3.4. Variation de la concentration de microorganisme acetoclastique (X_m) en fonction du temps ……66

Figure 3.5. Variation de la concentration de microorganisme hydrogenotrophique (X_h) en fonction du temps …….66

Figure 3.6. Variation de la concentration de microorganisme anodophilique (X_a) en fonction du temps ……..68

Figure 3.7. Variation de la concentration de microorganisme acetoclastique (X_m) en fonction du temps……69

Figure 3.8. Variation de la concentration de microorganisme hydrogénotrophique (X_h) en fonction du temps……..69

Figure 3.9. Variation de la concentration de microorganisme anodophilic (X_a) en fonction du temps……71

Figure 3.10. Variation de la concentration de microorganisme acetoclastique (X_m) en fonction du temps……..71

Figure 3.11. Variation de la concentration de microorganisme hydrogenotrophique (X_m) en fonction du temps……72

Figure 3.12. Variation de la quantité d'hydrogène en fonction du temps (IMEC=5 et 10mA)……73

Figure 3.13. Variation de la quantité d'hydrogène en fonction du temps (IMEC=15 et 20mA)…….....73

Figure 3.14. Variation de la quantité d'hydrogène en fonction du temps (IMEC=25 et 30mA) ……74

Figure 3.15. Variation de la quantité d'hydrogène en fonction du temps(IMEC=35 et 40mA)……..…74

Figure 3.16. Variation de la quantité d'hydrogène en fonction du temps……76

Figure 4.1. Effet des facteurs sur la réponse 1 ……82

Figure 4.2. Courbe iso réponse : débit de production de l'hydrogène en fonction du temps et du pH ……83

Figure 4.3. Surface de réponses : débit de production de l'hydrogèneen fonction du temps et du pH…….83

Figure 4.4. Effet des facteurs sur le rendement de production d'hydrogène……...85

Figure 4.5. Effet des facteurs sur la concentration des métabolites…….85

Figure 4.6. Variation du rendement de production d'H_2 en fonction du pH……86

Figure 4.7. Variation de la concentration des métabolites en fonction du pH……86

Figure 4.8. Variation du rendement de production d'H_2 en fonction de la nature des métabolites……..87

Figure 4.9. Variation de la concentration des métabolites en fonction de la nature des métabolites……..87

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène……8

Tableau 2.1. Coûts des principaux procédés de production de l'hydrogène en fonction de la source d'énergie primaire……..20

Tableau 2.2. Composition du mélange gazeux en sortie de vaporéformage……...22

Tableau 2.3. Etapes du vaporeformage pour les voies méthanisation et PSA…….....23

Tableau 2.4. Caractéristiques principales de la production d'hydrogène par steam reforming et oxydation partielle pour quelques réactifs riches en hydrogène……24

Tableau 2.5. Etapes de l'oxydation partielle pour les procèdes Texaco et Shell…….....25

Tableau 2.6. Caractéristiques technico-économiques des électrolyseurs ……...34

Tableau 2.7. Microorganismes utilisés pour la production de l'hydrogène……39

Tableau 3.1. Exemples de réactions microbiennes aux électrodes …….58

Tableau 3.2. Paramètre de modèle ……..62

Tableau 4.1. Facteurs et domaine expérimental pour le débit de production d'H_2……..78

Tableau 4.2. Facteurs et domaine expérimental pour le rendement de production d'H_2 et la concentration des métabolites…….79

Tableau 4.3. Matrice d'expérience 1 ……...……80

Tableau 4.4. Matrice d'expérience 2 ……...80

Tableau 4.5. Résultats des mesures de la matrice de réponses 1…….81

Tableau 4.6. Facteurs de modélisation…….81

Tableau 4.7. Résultats des mesures de la matrice de réponses 2…….84

Nomenclature

C_p : Capacité thermique massique à pression constante.	(J/Kg.K)
C_v : Capacité thermique massique à volume constante.	(J/Kg.K)
F: Constante de Faraday	(A.s/mol)
F_{in} : Débit entrant	(l/j)
I_{MEC} : Courant d'électrolyse microbienne	(mA)
$K_{S,a}$: Constante de demi-débit du microorganisme anodophilic	(mg/l)
$K_{S,m}$: Constante de demi-débit du microorganisme acetoclastic	(mg/l)
K_M : Constante de demi-débit du médiateur	(mg/l)
K_h : Constante de demi-débit	(mg/l)
$K_{d,a}$: Taux de décroissance du microorganisme anodophilic	(j^{-1})
$K_{d,m}$: Taux de décroissance du microorganisme acetoclastic	($j^{-1)}$
$K_{d,h}$: Taux de décroissance du microorganisme hydrogenotrophic	(j^{-1})
K_1, K_2, K_3 et K_4 : Coefficients	/
M_{tot} : Fraction totale du médiateur	/
M_{ox} : Fraction oxydée de médiateur	/
M_{red} : Fraction réduite de médiateur	/
P: Pression de cathode	(atm)
Q_{H2} : Quantité d'hydrogène produite	(ml H_2/j)
R : Constante des gaz parfaits	(J/mol.K)
$R^{'2}$: Coefficient de corrélation	/
S_0 : Concentration initiale de substrat (mg/l)	
T : Température de l'anode	(K)
V : volume de compartiment anodique	(l)
X_1 : Temps	(h)

X_2 : pH

X_3 : Nature des métabolites

X_{a0} : Concentration initiale de microorganismes anodophilic (mg/l)

X_{m0} : Concentration initiale de microorganismes acetoclastic (mg/l)

X_{h0} : Concentration initiale de microorganismes hydrogenotrophic (mg/l)

Y_M : Rendement oxydé du médiateur

Y_{H2} : Efficacité de la cathode /

Y_h : Rendement de consommation d'hydrogène par le microorganisme acetoclastic (ml/mg.j)

Y_1 : Débit de production d'hydrogène (mlH_2/h.l)

Y_2 : Rendement de production d'hydrogène (mol H_2/mole glucose)

h : Pas de calcul /

m : Nombre d'électrons transférés par mole de médiateur /

n: Coefficient stœchiométrique /

$q_{max,a}$: Vitesse maximale de réaction du microorganisme anodophilic (mg-A/mg-x.j)

$q_{max,m}$: Vitesse maximale de réaction du microorganisme acetoclastic (mg-A/mg-x.j)

ΔH: Enthalpie (KJ/mol)

γ : Masse molaire de médiateur (mg/mol)

$\mu_{max,a}$: Taux de croissance maximale du microorganisme acetoclastic (j^{-1})

$\mu_{max,m}$: Taux de croissance maximale du microorganisme anodophilic (j^{-1})

$\mu_{max,h}$: Taux de croissance maximale du microorganisme hydrogenotrophic (j^{-1})

Abréviations et symboles chimiques

Abréviations

ATR: **R**eformage **A**uto**T**herme

ADM : **M**odèle de **D**igestion **A**naérobie

ATEX : **At**mosphère **Ex**plosive

A : **A**cide acétique

BtL: Liquide de la Biomasse (**B**iomass **t**o **L**iquid)

CtL: Liquide de Charbon (**C**oal **t**o **L**iquid)

GNT: Nano fibres graphitiques

GES : **G**az à **E**ffet de **S**erre

GPL : **G**az de **P**étrole **L**iquifié

MFC : Pile à combustible microbienne (**M**icrobial **F**uel **C**ell)

MEC : Electrolyse microbienne **(M**icrobial **E**lectrolysis **C**ell)

MWNT : Nano fibres de carbone tubulaires multi parois

ODE : **E**quation **D**ifférentielle **O**rdinaire

PCI : **P**ouvoir **C**alorifique **I**nférieur

PCS : **P**ouvoir **C**alorifique **S**upérieur

Prox : **Ox**ydation **Pr**éférentielle

ppm: **P**artie **p**ar **m**illion.

PSA: Adsorption modulée en pression (**P**ressure **S**wing **A**dsorption)

PBR : **P**hoto- **B**io**R**éacteur

pH : **P**otentiel **H**ydrogène

PEM : Membrane d'échange de protons (**P**roton **E**xchange **M**embrane)

RK: **R**unge **K**utta

S: **S**ubstrat

SWNT: Nano fibres tubulaires de carbone paroi

PSI : Photosystème I

PSII : Photosystème II

Fd : Ferredoxin

Symboles chimiques

H_2 : Hydrogène

H_2O : Eau

C_xH_y : Hydrocarbure

D_2O : Eau lourde

HDO : Eau deutérée

^1H: Protium

^2H: Deuterium

^3H: Tritium

^4H: Tétradium (quadrium)

CO_2 : Gaz carbonique.

O_2: Oxygène

CO: Monoxyde de Carbone.

LH_2 : Liquide cryogénique

Ti : Titane

Fe : Fer

Mn : Manganèse

Ni: Nickel

Cr: Chrome

LiH: Lithiume hydride

BeH_2: Beryllium hydride

B_2H_6: Diborane

NaH: Sodium hydride

CaH_2 : Calcium hydride

AlH_3 : Aluminium hydride

TiH_2: Titane hydride

$LiBH_4$: Lithium borohydride

Al $(BH_4)_3$: Aluminium borohydride

$TiFeBH_2$: Titane Fer borohydride

CH_4: Methane

NaOH: Hydroxyde de sodium

N_2: Azote

OH^-: Hydroxyl

KOH : Hydroxyde de potassium

TiO_2: Dioxyde de titane

AsGa: Arséniure de gallium

CH_3COOH: Acide acétique

C_2H_5OH: Ethanol

Zn: Zinc

$C_6H_{12}O_6$: Glucose

Indices

A/cm^2 : **A**mpère par **c**entimètre **c**arré

j : **j**our

KW: **K**ilo**W**att

Km: **K**ilo**m**ètre

max : **Max**imale

Mt/an: **M**éga **t**onne par **an**née

Mtep: **M**éga **t**onne **e**quivalent **p**étrole

Nm^3/an: **N**ormaux **m**ètre **c**ube par **an**née

Nm^3/h : **N**ormaux **m**ètre **c**ube par **h**eur

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

L'augmentation du prix de pétrole, sa raréfaction future et l'émission de gaz à effet de serre, ont provoqué un regain d'intérêt de la part de l'opinion et des pouvoirs publics pour l'emploi d'énergies alternatives.

Ainsi, l'utilisation d'hydrocarbures peut être substituée par d'autres sources d'énergie (renouvelables,…) pour la production d'électricité. En revanche les carburants fossiles restent actuellement incontournables comme source d'énergie. Pour remplacer les moteurs à hydrocarbures, un grand espoir est placé dans les piles à combustible **[1].**

La production propre d'hydrogène est un des enjeux majeurs actuels de l'industrie en raison de l'importance grandissante de ce gaz dans les secteurs chimique, pétrolier, énergétique ou des transports. En effet, l'hydrogène peut être utilisé directement dans les moteurs à combustion interne ou encore dans les piles à combustible pour produire de l'électricité. Si l'utilisation d'hydrogène est propre puisque les rejets associés sont essentiellement de l'eau**,** l'hydrogène n'existe pas à l'état naturel. Il faut donc le produire à partir de composés riches en atomes d'hydrogène (eau, biomasse, hydrocarbures,… etc.) en fournissant de l'énergie.

A l'heure actuelle, la production de l'hydrogène revient beaucoup plus chère que l'utilisation d'hydrocarbures, ce qui est le principal frein au développement des piles à combustibles. Paradoxalement, le procédé actuel le moins cher pour produire l'hydrogène consiste à craquer les hydrocarbures, ce qui ne résout pas les problèmes précités. Par conséquent, l'augmentation constante et inéluctable du prix du pétrole pourra rendre la production de l'hydrogène compétitive dans les années à venir. **[2]**

Par ailleurs, la production de l'hydrogène à faible coût à partir d'une source renouvelable (biomasse, eau) est un des grands défis de la recherche énergétique.

L'objectif principal de cette étude consiste en une synthèse des nouvelles technologies utilisées pour la production de l'hydrogène à savoir, la production de l'hydrogène à partir de la biomasse, la gazéification à la vapeur d'eau et l'électrolyse. Ce projet fera appel à plusieurs techniques, la modélisation, les techniques électrochimiques et les méthodes numériques.

Ce manuscrit est organisé selon deux parties majeures, elles-mêmes découpées en différents chapitres.

Dans un premier temps, une recherche très approfondie sur l'état de l'art dans ce domaine. Une revue bibliographique relative à l'ensemble des informations scientifiques concernant l'hydrogène et son intérêt industriel et sur tous les procédés de production utilisés sera réalisée en axant la recherche sur les procédés simples à mettre en œuvre.

En seconde partie, une étude sera réalisée sur l'utilisation d'un procédé microbien de production d'hydrogène. Cette partie comporte deux chapitres :

- Le chapitre 3 est consacré à la présentation des résultats de simulation d'un modèle mathématique de l'électrolyse microbienne. Dans ce chapitre, les effets de la variation du courant d'électrolyse microbien, des différentes modifications de concentrations initiales des substrats et des microorganismes et de la variation de volume du compartiment anodique sur les réponses du modèle sont évalués.
- Dans le chapitre 4, une étude sur l'évaluation de l'effet des principaux paramètres sur le débit et le rendement de production d'hydrogène en utilisant une méthodologie expérimentale basée sur les plans d'expériences est présentée.

Enfin, une conclusion générale est présentée et dans laquelle on retrouve une récapitulation des résultats obtenus montrant les points les plus importants qui ressortent au terme de cette étude et des perspectives éventuelles pour la poursuite de ce travail.

CHAPITRE 01 :

L’HYDROGENE ET SON INTERET INDUSTRIEL

1. 1. BRIEF HISTORIQUE

- ***1671***: Robert Boyle dissout des tournures de fer dans de l'acide chlorhydrique dilue et rapporte que les 'vapeurs' dégagées sont hautement inflammables.
- ***1766***: Le chimiste britannique Henry Cavendish parvient à isoler une étrange substance gazeuse qui en brûlant dans l'air, donne de l'eau:"L'Hydrogène".
- ***1781***: Appelé jusqu'alors "gaz inflammable", ce gaz fut nommé "Hydrogène" en 1783 par le grand chimiste français Antoine Lavoisier qui effectuent la synthèse de l'eau.
- ***1782***: Les frères de Montgolfier gonflèrent des petits ballons avec de l'hydrogène pour les voir s'envoler.
- Le 1er décembre ***1783***, Jacques Charles poursuivit ces travaux et découla avec un ballon gonflé à l'hydrogène et parcourut 35 Km.
- ***1804***: Le français Louis Joseph Gay-Lussac et l'allemand Alexander Von Humboldt démontrent conjointement que l'eau est composée d'un volume d'oxygène pour deux volumes d'hydrogène.
- ***1839***: L'anglais William R. Grove découvre le principe de la pile à combustible : il s'agit d'une réaction chimique entre l'hydrogène et l'oxygène avec production simultanée d'électricité, de chaleur et d'eau en utilisant des électrodes de platine poreux et de l'acide sulfurique comme électrolyte.
- ***1898***: James Dewar produit pour la première fois de l'hydrogène liquide.
- ***1900***: Le premier "Zeppelin" effectue son vol inaugural, rempli d'hydrogène.
- ***1931***: Harold Urey découvre le deutérium.
- ***1939 – 1953***: L'anglais Francis T. Bacon fait progresser les générateurs chimiques d'électricité qui permettent la réalisation du premier prototype industriel de puissance.
- Au début des années ***1950***, l'idée d'utiliser de l'hydrogène dans un réacteur pour la propulsion d'avion.
- ***1960***: À partir de cette date, la NASA utilise la pile à combustible pour alimenter en électricité ses véhicules spatiaux (capsules Apollo et Gemini) **[1,3].**

1.2. INTRODUCTION

Sur Terre et hormis les composés avec d'autres atomes, la molécule d'hydrogène se présente le plus souvent sous la forme d'un corps simple gazeux : le dihydrogène (H_2), souvent appelé simplement « hydrogène ». L'hydrogène est présent dans de nombreuses molécules : eau, sucre, protéines, hydrocarbures **[4].**

Le nom hydrogène vient des deux mots : ***hydro*** = eau, et ***gène*** = générateur, donc le mot hydrogène signifie " ***générateur d'eau***", c'est l'élément le plus abondant dans l'univers (Il compose 75% de la masse de toute la matière dans les étoiles et les galaxies.), c'est le carburant du soleil (chaque seconde 620 millions de tonnes d'hydrogène sont converties en 615,7 millions de tonnes d'hélium), Jupiter est constitué de 99,8% d'hydrogène et d'hélium. **[5].** Il est également le principal constituant du Soleil et de la plupart des étoiles, dont l'énergie provient de réactions de fusion thermonucléaire de l'hydrogène **[4].**

Étonnamment, l'hydrogène est un métal : lorsqu'il est sous forme solide (très hautes pressions et très basses températures), il cristallise avec une liaison métallique. Dans le tableau périodique des éléments, il est d'ailleurs dans la colonne des métaux alcalins. N'étant pas présent à l'état solide sur Terre, il n'est toutefois pas considéré comme un métal en chimie. De façon simpliste sa nature métallique est due à son électron périphérique sur son unique et dernière couche saturée à deux électrons **[4].**

L'atome d'hydrogène est l'atome le plus simple qu'existe, il n'est composé que d'un proton et d'un électron. C'est le premier élément de la classification périodique des éléments. On trouve l'hydrogène lié sous forme chimique, principalement à l'oxygène (H_2O : eau) ou au carbone(les hydrocarbures : par exemple de formule chimique C_nH_{2n} ainsi que d'autres matières organiques). L'hydrogène est un élément d'électronégativité moyenne, il peut être présent sous la forme d'un gaz pur moléculaire H_2 sous forme d'atome d'hydrogène H, ou sous forme d'un atome ionisé ou cation H^+ dans le but de l'implantation ionique de l'hydrogène **[6].**

L'hydrogène est le seul élément dont chaque isotope porte un nom spécifique, car leur différence de masse (comparativement à celle de l'atome d'hydrogène) est significative : du simple au double ou au triple, ce qui explique que, contrairement à ce qui vaut pour les isotopes en général, ces différences peuvent influencer les propriétés chimiques du deutérium ou du tritium par rapport au protium (effet isotopique). L'eau lourde (D_2O) est par exemple toxique (à forte dose) pour de nombreuses espèces : en raison de la grande différence de masse entre les isotopes la cinétique, des réactions en solution aqueuse « lourde », est considérablement ralentie **[6].**

Les isotopes connus de l'hydrogène sont :

- **L'hydrogène léger** ou protium (^1H) ; c'est le plus abondant (≈ 99.98%). Il est simplement constitué d'un proton et ne possédant donc pas de neutron, c'est un isotope stable.
- **Le deutérium** (^2H ou D) ; beaucoup moins abondant (≈0.015% en moyenne ; de 0.0184 à 0.0082% de l'hydrogène naturel), il possède un proton et un neutron et c'est un

isotope stable. Présent essentiellement (sur terre) sous forme d'eau deutérée HDO (eau demi-lourde).

- **Le tritium** (^{3}H ou T) ; constitué d'un proton et de deux neutrons, il n'est présent qu'en infime quantité (un atome de tritium pour 10^{18} atomes d'hydrogène).instable, c'est le seul isotope radioactif de l'hydrogène, dont il possède semble-t-il les mêmes propriétés chimiques et physiques si ce n'est qu'il se transforme en ^{3}He par émission d'un électron (radioactivité □$^-$). ^{2}H et ^{3}H peuvent participer à des réactions de fusion nucléaire….
- **Le quadrium** ou le tétradium (^{4}H ou Q) est l'isotope le plus instable de l'hydrogène à émission de neutron. Sa demi –vie est ultracourte : $1.39*10^{-22}$ secondes.
- **L'hydrogène 7**, l'isotope le plus riche en neutrons jamais observé. Sa demi –vie est de l'ordre de 10^{-21} secondes **[6].**

1.3. L'HYDROGENE COMME VECTEUR D'ENERGIE

L'hydrogène est régulièrement cité comme vecteur énergétique d'avenir, il est important de préciser qu'il ne s'agit pas d'une source primaire d'énergie mais seulement d'un mode de stockage, un peu comme une batterie. L'impact écologique de son utilisation dépend donc complètement de son mode de production, qui est nécessairement consommateur de matière première d'énergie, et générateur de pollution et de gaz à effet de serre.

Actuellement, seulement 1% de la production d'hydrogène est utilisée comme vecteur énergétique, uniquement dans le cadre des applications spatiales. L'hydrogène pourrait être utilisé comme vecteur énergétique avec des applications telles que la pile à combustible ou le moteur à hydrogène. Il est souvent cité comme alternative aux moteurs à combustion interne "traditionnels", en raison notamment de son caractère « propre» **[6]**.

Il doit donc être fabriqué avant d'être stocké et utilisé. Il est essentiellement obtenu par reformage ou gazéification d'hydrocarbures, par électrolyse de l'eau ou par thermochimie (au stade des développements) **[7,8].**

Le choix du procédé de fabrication de l'hydrogène (Figure 1.1) se fait en fonction de nombreux paramètres tels que le type d'énergie primaire disponible, la pureté et le débit. De ce fait, l'électrolyse représente aujourd'hui moins de 1% de la capacité totale de production de cet hydrogène et n'est utilisée que si l'électricité est bon marché et/ou si une pureté élevée de l'hydrogène produit est requise **[7,8].**

Après l'électrolyse industrielle avec des puissances unitaires pouvant aller jusqu'à plusieurs mégawatts, utilisées en secours d'autres moyens de production d'hydrogène (unités chlore-soude) ou encore pour stocker un excédent d'électricité produit par un barrage isolé

(usine d'Assouan en Egypte), on assiste aujourd'hui à l'essor des électrolyseurs de capacités petites à moyennes, typiquement de 1 à 100 kW **[9].**

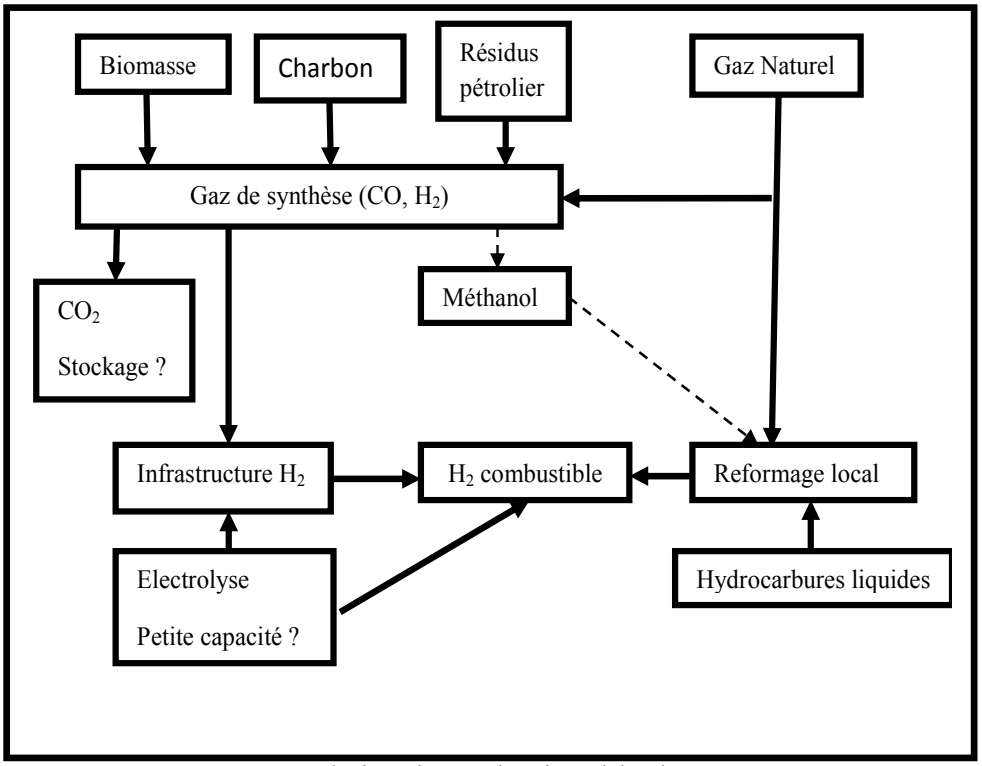


Figure 1.1. Chaine de production d'hydrogène **[9]**

1.4. CARACTERISTIQUES DE L'HYDROGENE

L'hydrogène est un gaz connu depuis fort longtemps. En effet les alchimistes l'appelaient "l'air inflammable" et l'obtenaient par traitement de la limaille de fer avec de l'acide sulfurique. Ses propriétés furent précisées par Cavendish en 1766. C'est Lavoisier qui lui donna son nom en 1783 en constatant que sa combustion avec l'oxygène donnait de l'eau.

C'est un gaz incolore, inodore et non toxique. Il est le plus léger de tous les corps dans des conditions normales de température et de pression. Il est quatorze fois moins lourd que l'air, sa densité par rapport à l'air étant de 0,07. En conséquence il a une grande facilité de diffusion à travers les parois métalliques et diffusion à travers les substances poreuses. C'est probablement l'élément le plus abondant de l'univers mais ne représente que 0,9% en poids de la croûte terrestre **[10].** La molécule d'hydrogène est très stable thermiquement, ce qui explique sa faible réactivité à basse température. Il est donc nécessaire d'amorcer les réactions à chaud ou utiliser un catalyseur qui favorise sa dissociation **[10].**

Il possède le pouvoir calorifique massique le plus élevé. Il est après l'hélium, le gaz le plus difficile à liquéfier ; sa température de liquéfaction est de -253°C. C'est un assez bon conducteur de la chaleur et de l'électricité **[10].**

Tableau 1.1 Caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène [**11]**

Caractéristiques	**Valeur numérique**
Masse volumique du gaz à p_{atm} et 273K	0.08988Kg.Nm^{3-}
Masse volumique de la vapeur à p_{atm} et 20.3K	1.34 $Kg.m^{3-}$
Masse volumique du liquide à p_{atm} et 20.3K	70.79 $Kg.m^{3-}$
Enthalpie massique inférieur(PCI)	119930 $kJ.Kg^{-1}$
Enthalpie massique supérieur(PCS)	141860 $kJ.Kg^{-1}$
Capacité thermique massique à pression constante(C_p)	14266 $J.Kg^{-1}.K^{-1}$
Capacité thermique massique à volume constante(C_v)	10300 $J.Kg^{-1}.K^{-1}$
Conductivité thermique du gaz	0.1897 $W.m^{-1}.K^{-1}$
Enthalpie massique d'évaporation à 20.3 K	445.4 $kJ.Kg^{-1}$
Enthalpie massique théorique de liquéfaction	14112$J.g^{-1}$ (3.92$KWh.Kg^{-1}$)
Electronégativité (échelle de Pauling)	2.1
Masse atomique relative	1.0079
Constante thermodynamique du gaz	4124.5 $J.Kg^{-1}.K^{-1}$
Température de solidification	14.01 K
Température d'ébullition (à 1013mbars.abs)	20.268 K
Température critique	33.30 K
Température d'auto-inflammation dans l'air	858 K
Température de flamme dans l'air à 300K	2318 K
Limites d'inflammabilité dans l'air	4 à75 % vol
Limites de détonation dans l'air	13 à 65 % vol
Energie minimale d'inflammation	20µJ
Surpression de détonation (mélange stœchiométrique)	14.7 bar
Coefficient de diffusion dans l'air	0.61 $Cm^2.S^{-1}$
Vitesse de flamme dans l'air	260 Cm. S^{-1}
Vitesse de détonation dans l'air	2.0 Km. S^{-1}
Mélange stœchiométrique dans l'air : $1S = \frac{Nb\ de\ moles\ de\ combustible}{Nb\ totale\ de\ moles\ figurant\ dans\ l'équation\ de\ combustion} * 100$	29.53 % vol

1.5. UTILISATIONS INDUSTRIELLES DE L'HYDROGENE

Il est produit environ 45 millions de tonnes d'hydrogène par an dont 10% en Europe. Un certain nombre de grands producteurs d'hydrogène sont des firmes européennes: Air Liquide, Air Product, Linde, Messer Griesheim **[12].**

L'hydrogène est couramment utilisé dans un grand nombre de secteurs industriels (industrie des corps gras, électronique, carburant et industries chimiques).

a - Industrie des corps gras

Les corps gras insaturés alimentaires (colza, soja, tournesol,...) doivent être hydrogénés afin de les rendre solides à la température ambiante et augmenter leur aptitude à la conservation. Les corps gras non alimentaires sont également hydrogénés pour fabriquer du savon, des lubrifiants, des peintures et des vernis **[12].**

b - Industrie électronique

L'hydrogène est utilisé pour l'élaboration de cristaux de semi conducteurs de silicium.

c - Hydrogène carburant

La température de flamme très élevée (2700°C) atteinte avec l'oxygène l'a fait choisir sous forme liquide comme propulseur des fusées et engins spatiaux **[12].**

d - Industries chimiques

Les utilisations de l'hydrogène sont très variées dans ce domaine **[12]**:

- synthèse de l'ammoniac par réaction avec l'azote pour fabriquer essentiellement des engrais, mais aussi des explosifs, des matières colorantes ou des résines.
- raffinage: hydro sulfuration des fuels pour éliminer le soufre, hydroraffinage pour améliorer les lubrifiants et pour produire des essences spéciales.
- synthèse du méthanol par réaction du gaz à l'eau pour la fabrication de caoutchoucs, de résines et de produits de base pour la synthèse chimique comme l'acide acétique, le chlorure de méthyle , les esters...
- chimie organique : hydrogénation d'une part d'un certain nombre de matières pour la production de colorants et d'autre part de précurseurs des sulfamides ou des vitamines.
- chimie minérale: production d'eau oxygénée. Les utilisations de l'hydrogène dans l'industrie sont donc très diversifiées.

1.6. HYDROGENE RENOUVELABLE

Afin d'être une énergie vraiment avantageuse en termes d'environnement, l'hydrogène doit notamment pouvoir être produit à partir d'énergie renouvelable. Il est possible de réaliser l'électrolyse de l'eau à partir d'électricité renouvelable mais le rendement faible de cette étape

diminue la quantité d'énergie globale disponible. Une autre voie de production d'hydrogène renouvelable se fait par fermentation de biomasse, on peut alors parler de biohydrogène. Certains travaux de recherche se font sur la fermentation directe d'hydrogène à partir de substrats et micro-organismes spécifiques. Une autre voie est la fermentation anaérobie, voie de dégradation de matière organique (déchets notamment) très courante, la production de biogaz et le reformage du méthane contenu dans le biogaz, en hydrogène comme présenté plus haut dans la partie vapo-reformage **[6].**

1.7. MODES DE PRODUCTION D'HYDROGENE

Comme nous l'avons mentionné, l'hydrogène n'est pas directement disponible dans la nature. Il a cependant l'avantage de pouvoir être produit à partir des trois grandes sources que sont les énergies fossiles, nucléaire et renouvelable. Mais pour être économiquement et écologiquement viable, la production d'hydrogène doit répondre à trois critères **[13]**:

- Compétitivité : les coûts de production ne doivent pas être trop élevés ;
- Rendement énergétique : la production d'hydrogène ne doit pas nécessiter trop d'énergie.
- Propreté : le processus de fabrication doit être non polluant sous peine d'annuler l'un des principaux atouts de l'hydrogène.

Plusieurs méthodes sont aujourd'hui opérationnelles, mais aucune ne répond pour l'instant parfaitement à ces trois critères. Les coûts de production restent notamment très élevés, ce qui est un obstacle pour des utilisations massives. De nouvelles voies prometteuses sont en cours d'élaboration **[13]**, comme le montre la figure 1.2.

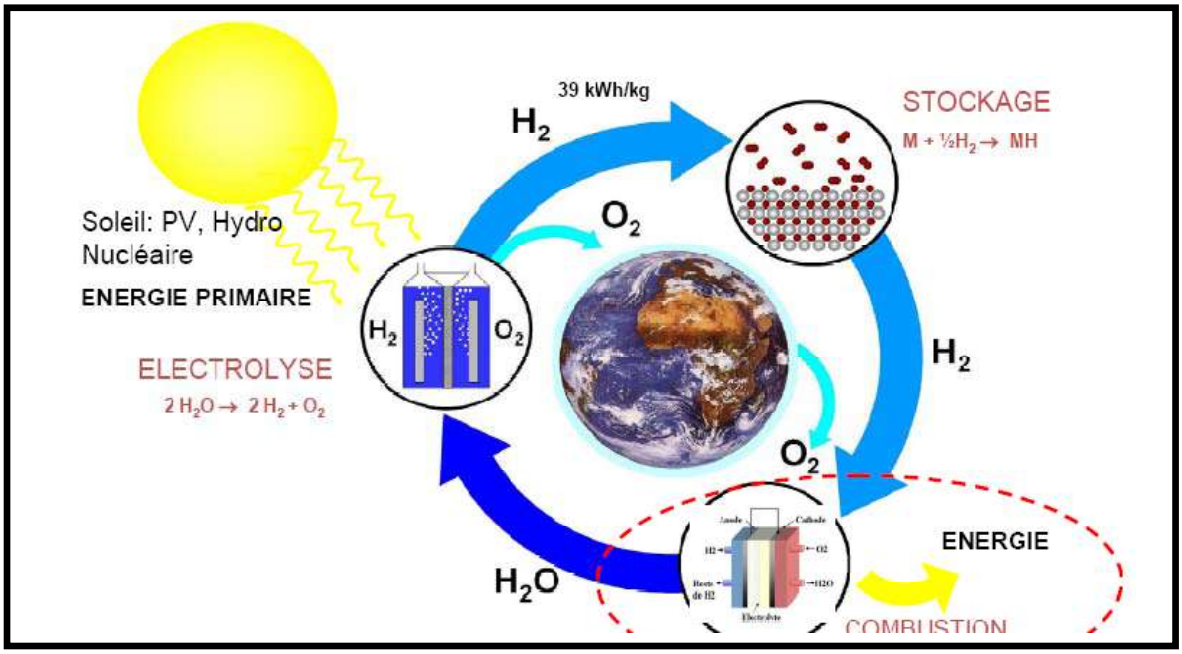


Figure 1.2. Cycle de l'hydrogène pour un développement durable **[14]**

1.8. SYSTEMES DE STOCKAGE D'HYDROGENE

L'hydrogène représente un moyen important pour le stockage de l'énergie électrique produite par ressources énergétiques renouvelables. Cependant, son stockage pose des difficultés dues à ses propriétés physicochimiques **[15],** telles que :

- **Volume spécifique :** malgré sa densité d'énergie spécifique la plus élevée, la densité d'hydrogène est très faible, résulte d'un grand volume spécifique par Kg de masse d'H_2. Par conséquent, pour obtenir une grande masse d'hydrogène dans un petit volume, cela ne se fait qu'à des pressions très élevées
- **Liquéfaction :** sa liquéfaction est très difficile, il ne peut être comprimé facilement comme le GPL ou le butane. L'hydrogène doit être refroidi à 22 K, et même sous sa forme liquide sa densité reste faible 71 Kg/m^3.
- **Risque d'explosion :** l'hydrogène est un élément gazeux, possède le poids moléculaire le plus faible par rapport aux autres gaz. Il a la conductivité thermique, la vitesse du son, la vitesse moléculaire : les plus élevées et la viscosité la plus faible et sa densité est la plus faible que les autres gaz.
- **Problème de fuite :** ses propriétés conduisent l'hydrogène d'avoir un taux de fuite élevé à travers des orifices très étroits. Le taux de fuite d'hydrogène égal à 2.8 le taux de fuite du méthane et 3.3 celui de l'air. En plus, l'hydrogène est un gaz très volatil et très

inflammable. Par conséquent, l'hydrogène doit être transporté soigneusement et les systèmes de stockage doivent désignés de façon à éviter toute fuite.

- **Problème d'incendie :** le problème de sécurité qui peut se produire avec l'hydrogène est lorsque l'hydrogène s'enflamme sa flamme est presque invisible. Par conséquent l'équipe de feu doit avoir les équipements nécessaires pour la détection du feu. Cependant, l'hydrogène présente un potentiel de danger, il demeure un gaz moins dangereux que les autres gaz couramment utilisés tels que le méthane, le propane.

1.9. METHODES DE STOCKAGE D'HYDROGENE

Les méthodes de stockage d'hydrogène sont :

- stockage par compression dans des réservoirs pressurisé.
- Stockage sous forme d'un liquide cryogénique.
- Stockage dans un métal absorbant-comme un métal hybride réversible,
- Stockage dans les nano-fibres de carbone.

Outre le stockage d'hydrogène sous forme liquide ou gaz comprimé, d'autres méthodes sont en cours de développement. Les méthodes chimiques peuvent être utilisées telles que le méthanol, le sodium boro-hybride et les métaux alkali **[16].**

1.9.1. Stockage d'hydrogène dans des cylindres pressurisés

Le stockage d'hydrogène dans des cylindres pressurisés est la méthode la plus utilisée pour le stockage des petites quantités du gaz dans des établissements de recherche et des petites usines. L'hydrogène peut être stocké dans des cylindres standards à 200 bars fabriqués en alliage d'acier utilisé dans les laboratoires ou dans des cylindres à 300 bars utilisés pour le grand stockage d'hydrogène dans les bus. Ces réservoirs sont fabriqués par une couche intérieure en aluminium de 6mm d'épaisseur entourée par un matériau composite à une haute ductilité (résine époxy renforcée par des fibres d'aramide). La faible masse d'hydrogène stocké est due à sa faible densité qui est 0.084 Kg/m^3 **[15].** Les principaux avantages de ce type de stockage sont la simplicité, la durée de stockage indéfinie, et l'absence des limites de pureté d'hydrogène **[16].**

1.9.2. Stockage d'hydrogène sous forme de liquide cryogénique (LH_2)

La liquéfaction d'hydrogène (LH_2) permet son stockage en grandes quantités**.** L'hydrogène cryogénique est utilisé dans les processus de raffinage du pétrole et la production de

l'ammoniac. Les réservoirs du LH_2 sont souvent de formes cylindriques doubles parois. Les parois sont d'environ 3 cm d'épaisseur et consistent en 70 couches de films d'aluminium collés sur des fibres de verre. La pression de service est 5 bars. Le réservoir stocke 120 l d'hydrogène cryogénique. La densité du LH_2 est faible (71 Kg/m^3), représentant 8.5 Kg seulement. Lorsque le réservoir de LH_2 est au cours de remplissage, il faut éviter le passage de l'air à l'intérieur pour empêcher la formation d'un mélange explosif. Par conséquent, le réservoir doit être purgé avec du nitrogène avant le remplissage **[16].**

1.9.3. Stockage réversible d'hydrogène dans des métaux hydrides

Certains métaux en particulier les alliages de Ti, Fe, Mn, Ni, et Cr et autres, peuvent réagir avec l'hydrogène pour former un métal hydride par une réaction réversible exothermique facile à contrôler, cette équation générale est :

Réaction de charge : $M+H_2 \leftrightarrow MH_2+chaleur$

Réaction de décharge : $chaleur+MH_2 \leftrightarrow M+H_2$

La réaction de décharge est endothermique. Ainsi pour libérer l'hydrogène, une faible quantité de chaleur est requise. Cependant, les alliages métalliques peuvent être choisis pour la formation des hydrides ou la réaction a lieu dans un large intervalle de température et de pression. Par conséquent, il est possible de choisir des alliages convenables pour un fonctionnement à pression atmosphérique et à température ambiante **[16].** Le Tableau 1.2 donne une idée sur les métaux hydrides utilisés pour le stockage d'hydrogène.

Tableau 1.2 Potentiel de stockage d'hydrogène dans les métaux hydrides **[15]**

Type	Nom	Formule
Hydrides simples	Lithium hydride	LiH
	Beryllium hydride	BeH_2
	Diborane	B_2H_6
	Sodium hydride	NaH
	Calcium hydride	CaH_2
	Aluminium hydride	AlH_3
	Titane hydride	TiH_2
Hydrides complexes	Lithium borohydride	$LiBH_4$
	Aluminium borohydride	$Al(BH_4)_3$
	Titane Fer borohydride	$TiFeBH_2$

A la pression atmosphérique, l'hydrogène est fourni à un alliage métallique dans un container.

L'hydrogène réagit avec l'alliage pour former le métal hydride. Le container peut être refroidi par l'air pour évacuer la chaleur libérée par la réaction. La pression commence à augmenter ce qui nécessite l'arrêt de l'alimentation en hydrogène. La pression du système est environ 2 bars. Pour l'alimentation des piles à combustible, le métal hydrique est connecté à la pile pour libérer l'hydrogène. Si la pression augmente au dessus de la pression atmosphérique, la réaction s'amortie ou s'arrête. La réaction réversible est endothermique, par conséquent, il faut fournir de la chaleur au système. Cette chaleur peut être fournie à partir du circuit de refroidissement des piles à combustible. Ce processus peut être répété en plusieurs cycles de charge/décharge comme les batteries électrochimiques **[16].**

Si le système est rempli à pression élevée, la réaction de charge sera trop rapide et le matériau peut être endommagé à cause de la température élevée. Le système peut être endommagé par les impuretés qui peuvent se trouve dans l'hydrogène, alors l'hydrogène doit être de haute pureté **[15].**

1.9.4. Stockage dans les nano-fibres de carbone

En 1998, Chambers **[17]** a montré que les nano-fibres de carbone peuvent absorber plus de 67% d'hydrogène. Il existe trois types des nano-fibres de carbone ; les nano-fibres graphitiques (GNT), les nano-fibres tubulaires de carbone paroi(SWNT), et les nano- fibres de carbone tubulaires multi-parois(MWNT) **[16].**

1.10. CONSOMMATION D'HYDROGENE

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

La demande s'établit dès à présent aux alentours de 60 Mt d'hydrogène par an. La moitié est liée à la consommation des raffineries, un tiers à la production d'ammoniac (cf. Figure 1.3). Le raffinage est donc devenu la première industrie consommatrice d'hydrogène avec une demande qui croît rapidement. Cette tendance est amenée à s'accentuer d'une part en raison des spécifications de plus en plus rigoureuses pour les carburants et de la qualité de plus en plus médiocre du pétrole issu des forages. La demande en hydrogène d'une installation de production d'ammoniac requiert quant à elle de l'ordre de 200 tonnes d'hydrogène par jour. Les autres débouchés tels que la production d'huiles alimentaires, l'industrie du semi-

conducteur ou la production de carburant cryogénique sont plus marginaux, mais la production de métaux ou de ciment pourraient contribuer à faire croitre la demande dans les années à venir **[18].**

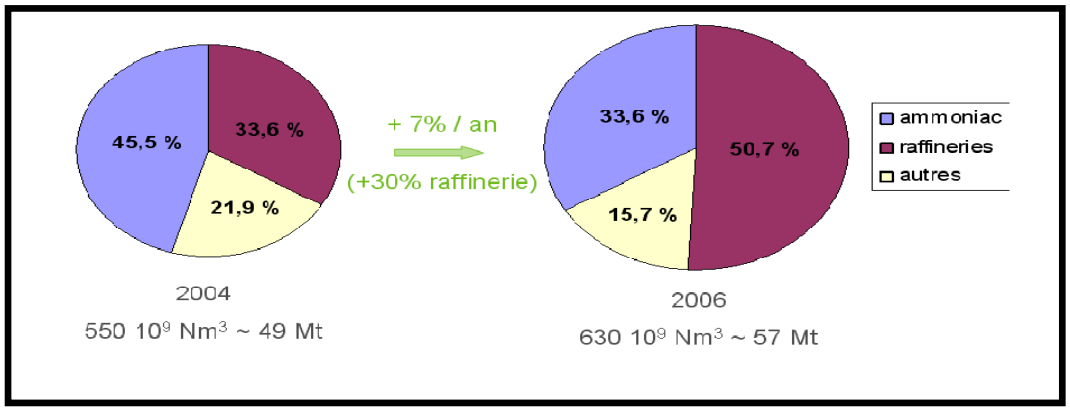


Figure 1.3. Evolution de la consommation mondiale d'hydrogène entre 2004 et 2006 **[18]**

1.11. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE L'HYDROGENE

1.11.1. Avantages

- L'avantage majeur est que l'hydrogène produit environ 2.8 fois l'énergie par unité de masse que l'essence,
- Quand l'hydrogène est brulé, la seule émission qu'il fait est la vapeur d'eau, donc un avantage important de l'H_2 est une fois brulés, le CO_2 n'est pas produit,
- L'H_2 est l'élément le plus abondant dans l'univers (eau,…), ce qui représente environ ¾ de toutes les matières,
- Réduction de la dépendance du pétrole,
- Non polluant,
- Non toxique,
- Très léger : diffusion aisée dans l'eau,
- Transport aisé,
- Facile à produire,
- Combustible idéal des piles. **[12]**

1.11.2. Inconvénients

- Sa légèreté implique une densité énergétique volumique moins favorable au transport et au stockage sous forme gazeuse, que pour le gaz naturel.

- Ses limites d'inflammabilité et de détonation avec l'air sont plus larges que celles du gaz naturel. En dehors d'une situation dite « confinée » (c'est-à-dire que le gaz est emprisonné avec de l'air dans un volume fermé).
- l'hydrogène est moins dangereux que le gaz naturel. En situation confinée, l'énergie explosive théorique par m^3 de gaz est 3,5 fois plus faible pour l'hydrogène. L'énergie minimale à fournir pour l'enflammer est 10 fois plus faible que pour celle d'hydrocarbures classiques.
- Sa flamme est presque invisible.
- Son image dans le public n'est pas bonne (considéré comme un gaz dangereux) et son acceptabilité n'est donc pas encore acquise. **[12]**

1.12. CONCLUSION

L'hydrogène, considéré comme une énergie du futur et un nouveau vecteur énergétique, il attire de plus en plus l'attention. Mais les difficultés liées à sa production limitent encore son utilisation. Sa production de manière plus « propre » et économiquement intéressante devient un challenge pour le monde entier.

CHAPITRE 02 :

METHODES DE PRODUCTION D'HYDROGENE

2.1. INTRODUCTION

La production annuelle d'hydrogène est d'environ 550 milliards de Nm^3/an (soit environ 50 Mt/an ou 130Mtep). Actuellement, l'essentiel de l'hydrogène (près de 96%), est produit à partir de combustibles fossiles 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 **[10].**

2.2. PROCEDES DE PRODUCTION D'HYDROGENE

La production propre d'hydrogène est un des enjeux majeurs actuels de l'industrie en raison de l'importance grandissante de ce gaz dans les secteurs chimique, pétrolier, énergétique ou des transports. Afin de répondre à la demande déjà existante et celle nécessaire dans la perspective de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique, le développement de procédés intégrant les contraintes que nous avons détaillées est nécessaire. Actuellement, la production d'hydrogène par les procédés maîtrisés est réalisée à 95% en utilisant des ressources fossiles **[19].**

L'hydrogène est un vecteur énergétique et non une énergie primaire. L'atome d'hydrogène lié à l'oxygène est très abondant sous forme d'eau ou lié au carbone, dans la biomasse. Les molécules d'hydrogène, elles, ne se trouvent pas à l'état pur. Il est donc nécessaire de posséder des technologies capables de le produire. Il existe de nombreuses méthodes de production d'hydrogène qui demandent toutes un important apport énergétique **[20].**

Les méthodes traditionnelles comprennent principalement :

- L'électrolyse de l'eau ;
- Le vapo reformage du gaz naturel ;

- L'oxydation partielle des hydrocarbures ;
- Le craquage du gaz naturel ;
- La vapo-gazéification du charbon.

96% de l'hydrogène est produit à partir de gaz naturel, de charbon, de pétrole, ce type de procédé entraîne la libération de CO_2. Il n'est donc valable sur le plan environnemental que si le CO_2 est stocké.

Les méthodes nouvelles de production d'hydrogène concernent :

- La production à partir du nucléaire ;
- La production à partir d'énergie solaire ;
- La production à partir de la biomasse.

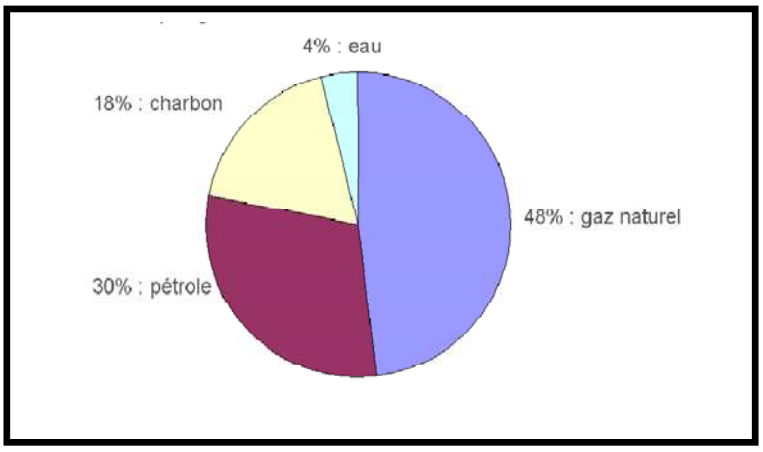


Figure 2.1. Répartition des modes de production d'hydrogène actuels **[17]**

La production d'hydrogène est très énergivore car l'hydrogène est extrait de molécules particulièrement stables. L'industrie de masse s'est donc naturellement orientée vers les options les plus efficaces du point de vue économique. Nous donnons dans la table suivante (Tableau 2.1) le coût des principaux procédés de l'hydrogène en fonction des énergies primaires. Ces données sont issues d'une étude du ministère de l'économie des finances et de l'industrie effectuée en 2002 **[21].**

Tableau 2.1 Coûts des principaux procédés de production de l'hydrogène en fonction de la source d'énergie primaire **[21]**

	Procédés	**Cout de l'H_2 (Euros/GJ) en PCI**
Reformage gazéification	-Vaporeformage du gaz naturel	6 à 8
	-Oxydation partielle des résidus pétroliers	7 à 11
	-Vaporeformage du naphta	9.5
	-Gazéification du charbon	13 à 15
	-Gazéification de la biomasse	10 à 18
Electrolyse	L'électrolyse de l'eau lorsque l'électricité provient :	
	-Réseau	25
	-Photovoltaïque	37 à 76
	-Solaire thermique	45 à 73
	-Eolien	30 à 46
	-Hydraulique	11

2.2.1. 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 avec d'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 CO_2, 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 CO_2, 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 CO_2). 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 **[22].**

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 **[22].**

2.2.1.1. Vapo-reformage

Le vapo-reformage (reformage à la vapeur) consiste à faire réagir le méthane avec la vapeur d'eau sur un catalyseur à base de Nickel sur des anneaux d'alumine imprégnés par 10 à 6 % en masse de Ni, cette transformation a lieu à haute température (840 à 950°C), à pression modérée (20 à 30 bars) et selon une réaction endothermique **[5] :**

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 - \Delta H^\circ \qquad (2.1)$$

avec ΔH°(298K)=206.2 Kj/mol (H_2O gaz)

E_t=252.3 Kj/mol (P=0.1 Mpa)

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

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 - \Delta H^\circ \qquad (2.2)$$

Avec ΔH°= -41.1 Kj/mol si tous les réactifs sont sous forme de gaz à pression et température ambiantes et ΔH°= -5,0 kJ/mol si l'eau est liquide **[5, 23].**

Alors le procédé de vaporeformage se sépare en deux réactions : la première est la réaction du méthane avec l'eau qui produit du CO et de l'hydrogène, la seconde est la réaction de Water Gas Shift entre l'eau et le CO qui produit du CO_2 et du H_2.

La première réaction du reformage à lieu vers 800-900°C pour une pression de 25 bars, celle-ci donne un gaz riche en CO et en H_2 contenant aussi du CO_2 **[5].**

Il faut ensuite éliminer le CO, pour cela on utilise un réacteur de Water Gaz Shift pour traiter les gaz produits où s'effectue la troisième réaction dans des conditions plus appropriées de température environ 200°C. Enfin un réacteur Prox (dit d'oxydation préférentielle) permet

l'élimination des dernières traces de CO par oxydation de celui-ci en CO_2. On obtient alors un gaz avec essentiellement H_2, CO_2, H_2O, un peu de CO et du CH_4 avec des fractions molaires moyennes données dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 Composition du mélange gazeux en sortie de vaporéformage **[5]**

H_2 (%)	70
CO_2 (%)	28
N_2, CH_4, … (%)	2
CO (%)	quelques ppm

Cette étape est suivie d'une dernière purification du gaz : l'adsorption des impuretés sur des lits de tamis moléculaire "PSA" (Pressure Swing Adsorption) permet d'obtenir de l'hydrogène pur à 99,99%. On peut également purifier le mélange avec des procédés cryogéniques, soit par refroidissement dans des échangeurs, ce qui permet d'obtenir H_2 avec 2 à 5 % de CO, soit par méthanisation. Dans ce dernier cas, on élimine d'abord une grande partie du CO_2 en le faisant réagir avec une solution d'hydroxyde de Sodium (NaOH) : le CO_2 se dissout alors sous forme d'ions carbonates. Le CO et le CO_2 restant réagissent ensuite avec H_2 en formant du méthane. **[5].** La Figure 2.2 présente les principales étapes du reformage du méthane à la vapeur **[24].**

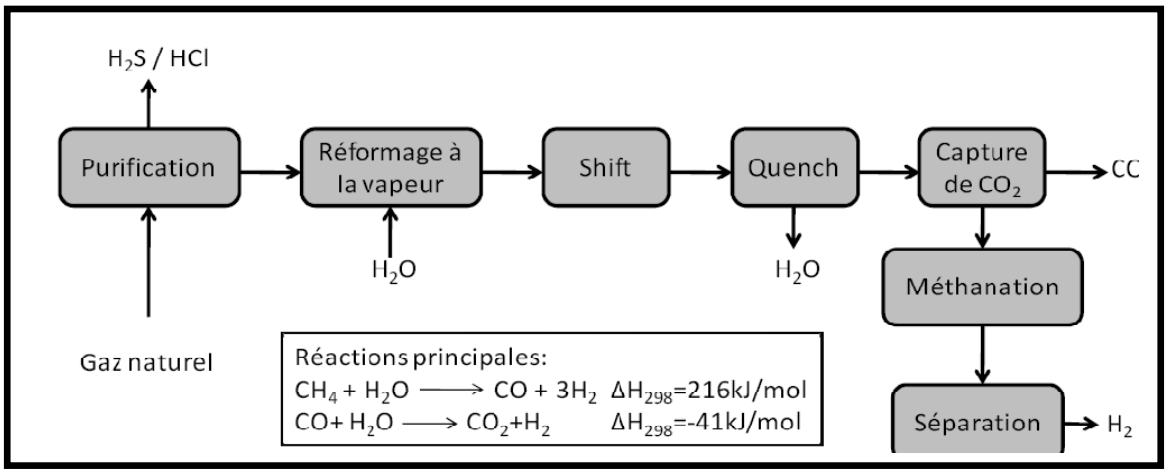


Figure2.2. Production d'hydrogène par reformage conventionnel du méthane à la vapeur (avec capture de CO_2) **[24]**

Le Tableau 2.3 représente les étapes du vaporeformage pour les voies de méthanisation et PSA.

Tableau 2.3 Etapes du vaporeformage pour les voies méthanisation et PSA **[5, 25]**

Etape	***Méthanisation***	***PSA***
1-Production de gaz de synthèse (vaporeformage)	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ (1)	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ (1) CH_4 résiduel 3 à 8% vol
2-Conversion du CO en H_2 et CO_2 (Water-gas –chift unit)	Conversion en 2 étapes : $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ (2) CO résiduel 0.3 à 0.8% vol	Conversion en 1 étape : $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ (2) CO résiduel 1% ou 2 à 3% vol
3-Elimination du CO_2	Décarbonations : -amines (MDEA ou MEA) -carbonate en chaud (CO_{22} résiduel 0.005 à 0.1 %vol)	
4-Purification de l'H_2		Adsorption sélective (PSA)
Remarque : -Pureté de l'H_2 -taux de récupération de l'H_2 (à partir du gaz de synthèse)	95 à 98 % ˜98%	99.9 % 85 à 90 %

2.2.1.2. Oxydation partielle

On peut synthétiser l'hydrogène par l'oxydation des hydrocarbures en présence d'air ou d'oxygène pur, cette procédure appelée l'oxydation partielle qui est également un processus de production maîtriser **[5].** Dans le cas du méthane, l'oxydation partielle de ce dernier peut être décrite par les équations suivantes :

$$\mathrm{CH_4} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \leftrightarrow \mathrm{CO} + 2\mathrm{H_2} \qquad \Delta H^{\circ}(298K) = -35.7 Kj/mol \qquad (2.3)$$

$$\mathrm{CH_4} + \mathrm{O_2} \leftrightarrow \mathrm{CO_2} + 2\mathrm{H_2} \qquad \Delta H^{\circ}(298K) = -319 Kj/mol \qquad (2.4)$$

Ces types des réactions sont exothermiques et se déroulent (en général) sans catalyseur.

Mais l'oxydation partielle du gaz naturel qui est composé essentiellement de méthane subit les deux réactions suivantes:

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2 \qquad \Delta H^{\circ}(298K)=-36Kj/mol \tag{2.5}$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H^{\circ}(298K)=-41Kj/mol \tag{2.6}$$

Le bilan des deux réactions est :

$$CH_4 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO_2 + 3H_2 \qquad \Delta H^{\circ}(298K)=-77Kj/mol \tag{2.7}$$

La première réaction est exothermique et se caractérise par un rapport H_2/CO de l'ordre de 2 et la deuxième réaction est également exothermique et presque complète **[5].**

Pour le bilan des deux réactions, le rendement massique maximal en hydrogène par rapport au méthane est de : 6/16 = 0,375 ou 37,5%.

Pour chaque réactif, sont indiqués dans le tableau 2.4, la fraction molaire d'hydrogène, une fois les produits liquides à température ambiante soustraits, la fraction molaire typique de monoxyde de carbone ainsi que le domaine de températures de travail. A l'aide de ce tableau, il est possible de distinguer un réactif parmi les autres qui peut devenir la source d'hydrogène la plus prometteuse pour la production d'hydrogène **[26,27].**

Tableau 2.4 Caractéristiques principales de la production d'hydrogène par steam reforming et oxydation partielle pour quelques réactifs riches en hydrogène **[26,27]**

Procédé	Fraction molaire de l'H_2 –fraction sèche [%/mol]	Fraction molaire de CO Dans les produits (uniquement la réaction considérée) [%/mol]	Température de la réaction [K]
Stream reforming du…			
Méthane	78.0	11.2	1000-1100
Méthanol	71.9	0.8	500-560
Ethanol	71.5	10-14	˜800-1000
Essence, diesel, fioul	73.3	20.0	1000-1150
Oxydation partiel du…			
Méthane	46.3	20.0	1500-1600
Essence, diesel, fioul	34.0	25.0	1150-1900

La fraction molaire d'hydrogène est un paramètre important pour le fonctionnement de la pile à combustible. Si cette valeur est trop basse, comme dans le cas de l'hydrogène produit par les réactions d'oxydations partielles, l'efficacité de la pile va s'en ressentir. La conséquence immédiate de ce faible pourcentage sera une augmentation de la taille de la pile pour permettre d'atteindre une puissance similaire. La réaction d'oxydation partielle ne se prête donc pas vraiment à la production de l'hydrogène lorsque ce dernier est employé avec une pile à combustible **[26,27].**

La production d'hydrogène par oxydation partielle du méthane augmente avec la température de processus, mais atteint une valeur de plateau à environ 1000 K. L'efficacité théorique est semblable à celle de la vaporéformage conventionnelle, mais il exige un peu d'eau **[5].**

Le désavantage principal de ce procédé est une fois encore les émissions de gaz à effet de serre liées à la production de l'hydrogène i.e. Co-émission de CO et de CO_2 **[24].** Outre le fait de consommer des hydrocarbures précieux pour le secteur des transports et des plastiques.

Les deux technologies majeures au niveau industriel sont les procédés Shell et Texaco et ces différentes étapes sont présentées dans le Tableau 2.5.

Tableau 2.5 Etapes de l'oxydation partielle pour les procèdes Texaco et Shell **[5, 25]**

Etape	Texaco (trempe)	Shell (chaudière de récupération)
1-Production de gaz de synthèse (oxydation partielle)	$C_nH_m + (n/2)O_2 \rightarrow nCO + (m/2)H_2$	$C_nH_m + (n/2)O_2 \rightarrow nCO + (m/2)H_2$
2-Conversion du CO en H_2 et CO_2+ désulfuration	$nCO + nH_2O \leftrightarrow nCO_2 + nH_2$ (2 bis) Puis désulfuration	désulfuration puis $nCO + nH_2O \leftrightarrow nCO_2 + nH_2$ (2 bis)
3-Elimination du CO_2 (étape optionnelle)	Décarbonatation	Décarbonatation

4-Purification de l'H_2 • Méthanisation du CO et CO_2 résiduaires Ou • PSA	Méthanisation ou PSA $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ $CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$ Adsorption sélective	Méthanisation ou PSA $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ $CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$ Adsorption sélective
Remarque : -pureté de l'H_2 -Taux de récupération de l'H_2 (à partir du gaz de synthèse)	99.9% (PSA) 80 à 85% (PSA)	99.9% (PSA) 80 à 85% (PSA)

2.2.1.3. Reformage autotherme

Le reformage autotherme (ou ATR) est un procédé particulièrement intéressant. On l'utilise essentiellement sur gaz naturel. Il est basé sur l'association, au sein d'un même réacteur, d'une oxydation partielle à l'oxygène pur, suivie d'une zone catalytique de vaporeformage **[28].**

La combustion directe du méthane avec l'oxygène fournira alors l'énergie nécessaire pour compenser l'endothermicité de la réaction de reformage à la vapeur. On utilise en général une technologie à lit fixe avec un catalyseur à base de nickel, à des températures de l'ordre de 950 à 1100°C **[29].**

Le reformage autotherme est une combinaison de l'oxydation partielle et du vaporeformage présentée dans les équations suivantes **[5] :**

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow Co + 3H_2 \qquad \Delta H^{\circ}(298K)=206\ Kj/mol \qquad (2.8)$$

$$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H^{\circ}(298K)=-802\ Kj/mol \qquad (2.9)$$

Dans ce procédé, le gaz naturel et l'oxygène sont mélanges en parallèle a de la vapeur d'eau avant d'être préchauffes. Ils sont ensuite dirigés vers le réacteur (catalyseur à base de nickel, pression de 20 à 60 bars et température de 900 à 1100°C) pour la production de gaz de synthèse. La composition typique du gaz obtenu est : 68% H_2, 20% CO, 10% CO_2, un peut de CH_4 et de N_2 **[5].**

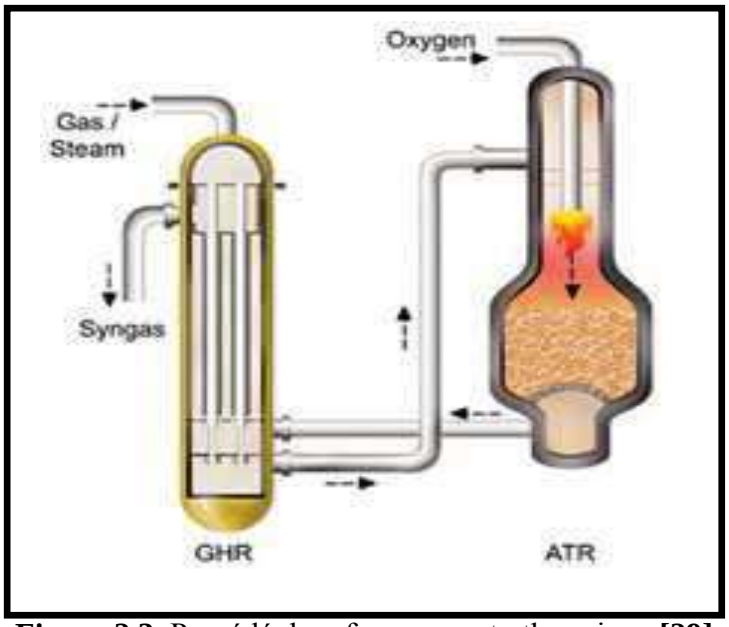


Figure 2.3. Procédé de reformage auto thermique **[29]**

2.2.1.4. Reformage plasma

Un plasma est un gaz ionisé qui peut être obtenu de différentes manières, par combustion ou décharge électrique par exemple. Les plasmas sont caractérisés par une conductivité électrique élevée et une très forte réactivité. Ce sont le haut niveau énergétique des plasmas et leur réactivité qui les ont désignés comme des candidats possibles pour le reformage des hydrocarbures. Selon leur niveau énergétique, leur température et leur densité électronique, les plasmas sont qualifiés de plasma haut température ou de plasma froid. Les éclairages de type néons par exemple sont des plasmas froids ont montré que des rendements comparables en hydrogène peuvent être obtenus avec les deux types de plasmas. Evidemment, un plasma froid est moins consommateur d'énergie **[30].**

Le reformage plasma consiste à provoquer une décharge électrique dans un milieu réactif d'hydrocarbures afin d'y créer un état ionisé, le plasma, créant une réaction en chaîne qui accélère la décomposition en hydrogène et en carbone. Le reformage plasma, de son côté, se heurte aux températures élevées du procédé, synonyme de pertes d'énergie, et à sa dépendance à l'énergie électrique qui en fait un procédé cher **[28].**

La dissociation par plasma signifie la conversion du méthane provenant du gaz naturel, des déchets solides municipaux ou de la biomasse grâce à l'application d'une décharge de plasma à basse température produite électroniquement. Les extrants dépendent de la température, de la durée de la réaction et de la matière première. Le carbone peut être stocké pour être revendu comme produit chimique de base et l'hydrogène est utilise dans une variété d'appareils répondant a des besoins énergétiques ou de transport **[31].**

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \quad (2.10)$$

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2 \quad (2.11)$$

$$2CO \rightarrow C + CO_2 \quad (2.12)$$

2.2.2. Production d'hydrogène par décomposition d'eau

2.2.2.1. Par électrolyse de l'eau

La production d'hydrogène par la technique d'électrolyse est actuellement très intéressante, car elle utilise une source d'énergie non productrice de gaz à effet de serre (énergie renouvelable ou nucléaire). De plus, elle reste la technique de base pour fournir aux applications qui exigent de petits volumes d'hydrogène de grande pureté, notamment l'industrie des semi-conducteurs et de l'alimentaire **[28].**

Le processus d'électrolyse ne nécessite pas des parties mobiles. Cette technique est très propre et rentable, et peut produire plus de 99.98% d'hydrogène gaz pur **[19].**

Ce processus repose sur la dissociation de la molécule d'eau en ses deux éléments constitutifs, (l'hydrogène et l'oxygène) par l'effet de l'énergie électrique **[5].**

La décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène s'effectue suivant les réactions électrochimiques **[19] :**

-En solution acide :

A la cathode : $2H + 2e^- \rightarrow H_2$ (2.13)

A l'anode : $2H_2O \rightarrow 2OH^- + 2H^+ + 2e^-$ (2.14)

Puis : $2OH \rightarrow 2H_2O + \frac{1}{2}O_2$ (2.15)

-En solution alcaline :

A la cathode : $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H^-$ (2.16)

A l'anode : $2H_2O \rightarrow 2OH + 2H^+ + 2e^-$ (2.17)

Puis : $2OH^- \rightarrow 2H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$ (2.18)

Dans les deux cas, la réaction globale s'écrit :

$$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 \quad (2.19)$$

Etant donné que l'enthalpie de dissociation de l'eau est : ΔH=285 kJ/mole, cette décomposition nécessite un apport d'énergie électrique, le potentiel théorique de la décomposition est de 1.481 V à 298°K **[27].**

La figure 2.4 illustre bien que cette réaction n'est possible spontanément qu'à partir de 4100°C.

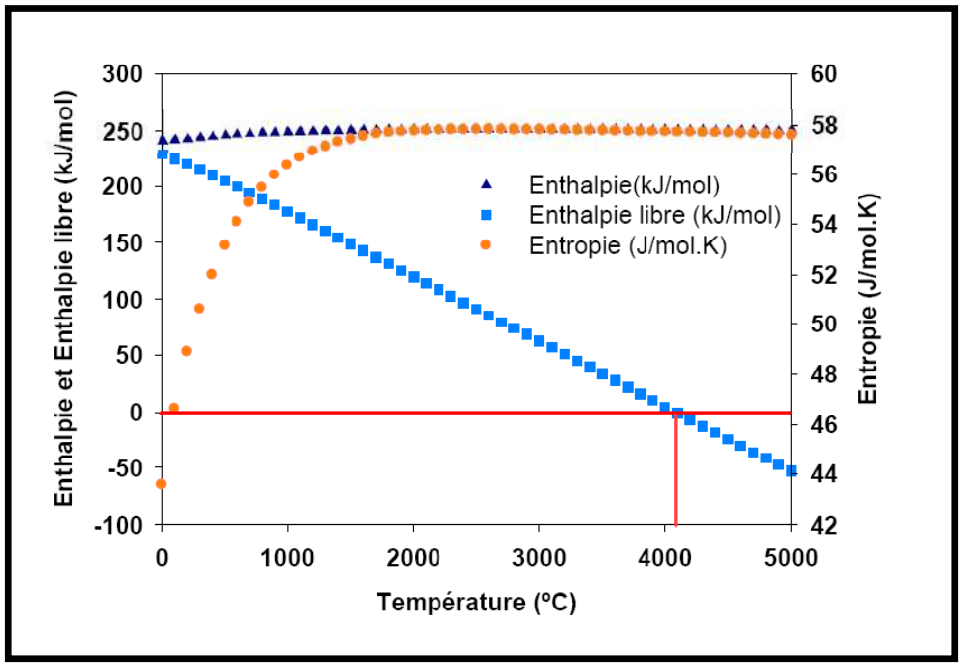


Figure 2.4. Évolution des principales fonctions thermodynamiques avec la température pour la décomposition de l'eau **[32]**

2.2.2.1.1. Historique de l'électrolyse de l'eau

C'est à William Nicholson, chimiste britannique du XVIIIe siècle (1753-1815), qu'est attribuée la paternité de l'électrolyse de l'eau, au tout début du XIXe siècle. Après avoir lu les travaux de Volta sur les batteries électriques, il en construisit une lui-même et découvrit qu'en immergeant les extrémités des conducteurs électriques dans l'eau, cette dernière était décomposée en hydrogène (H_2) et oxygène (O_2) moléculaires. Avec cette découverte, Nicholson devint le premier homme dont l'histoire a conservé le nom, qui réussit à effectuer une réaction chimique à l'aide de l'électricité **[33].**

2.2.2.1.2. Principe de l'électrolyse de l'eau

L'eau ne se décompose pas spontanément en hydrogène et en oxygène. Il faut lui fournir de l'énergie pour cela. L'électrolyse de l'eau est donc une réaction électrochimique « forcée », qui se fait dans un appareil particulier appelé électrolyseur. Dans un tel appareil, on injecte un courant électrique (à l'aide d'un générateur électrique) et de l'eau liquide, et l'on récupère en sortie de l'hydrogène et de l'oxygène gazeux. On fait donc de la chimie, c'est-à-dire que l'on transforme un composé chimique (l'eau) en d'autres composés chimiques (H_2 et O_2), avec de l'électricité **[33].**

Cependant, une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes (anode et cathode, conducteurs électroniques) reliées à un générateur de courant continu, et séparées par un électrolyte (milieu conducteur ionique).

L'électrolyte peut être **[28]**:

- soit une solution aqueuse acide ou basique,
- soit une membrane polymère échangeuse de protons
- soit une membrane céramique conductrice d'ions O^{2-}.

L'électrolyse de l'eau consiste en deux réactions chimiques ayant lieu séparément sur deux électrodes **[30].**

Dans le cas d'une membrane échangeuse de protons, les réactions sont les suivantes :

- à l'anode, des électrons sont formés suite à l'oxydation de l'eau en oxygène et en protons (oxydation)

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + 2e^- + {}^1/_2\, O_2 \qquad (2.20)$$

- à la cathode, les protons, passés à travers la membrane, se réduisent avec les électrons pour donner de l'hydrogène (réduction)

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (2.21)$$

Bien que l'électrolyse permette d'obtenir de l'hydrogène de grande pureté, cette technique coûte 3 à 4 fois plus chères que les autres procédés de fabrication de l'hydrogène étant donné le prix élevé de l'électricité. **[28]**

Les électrons (e^-) intervenant dans les réactions sont apportés par le circuit électrique. Le schéma classique d'une cellule d'électrolyse est donné dans la Figure 2.5.

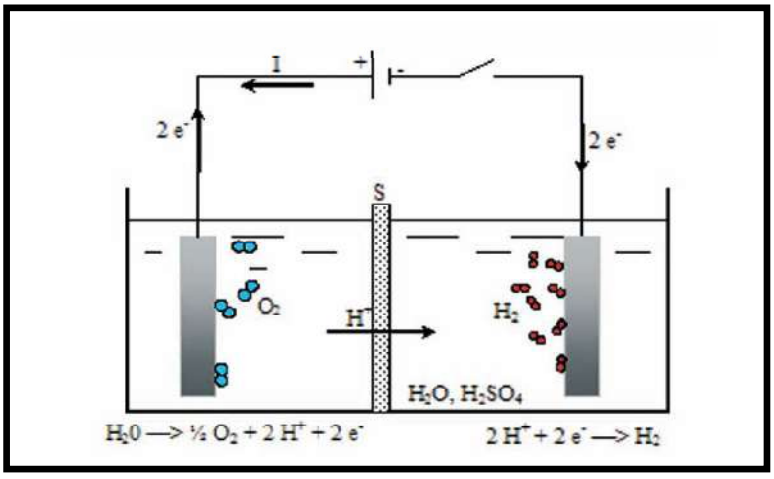


Figure 2.5. Principe d'une Cellule d'électrolyse de l'eau **[33]**

En pratique, il faut des potentiels de 1.7 à 2.1V, en raison des phénomènes électrochimiques mis en jeu au niveau des électrodes (apparition de surtension) et des pertes électriques (chute ohmique en particulier). Avec de tels potentiels, le rendement global est de l'ordre de 70 à 85% **[30].**

2.2.2.1.3. Différentes technologies d'électrolyseurs

- **Electrolyseur alcaline**

L'électrolyse alcaline est la technologie la plus répandue pour la production d'hydrogène électrolytique mais également pour la production de nombreux composes chimiques dont le chlore. Elle bénéficie ainsi d'une très grande maturité industrielle **[5].**

L'électrolyse alcaline est proposée en modules de petite ou moyenne capacité (0,5-800 Nm^3/h d'hydrogène). Les modules comprennent généralement une alimentation électrique, les cellules d'électrolyse, une unité de purification de l'eau, une unité de déshumidification des gaz, une unité de purification de l'hydrogène, un compresseur et un système de contrôle. Certaines technologies d'électrolyseurs fonctionnent directement sous pression **[34].** Les modules de petite capacité opèrent typiquement de 3 à 30 bars.

Dans un électrolyseur a technologie alcaline, l'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH). La conduction ionique est alors assurée par les ions hydroxyde (OH^-) et potassium (K^+) **[5].**

Les réactions anodiques et cathodiques sont décrites ci-dessous :

À l'anode : $2OH^- \rightarrow {}^1/_2\, O_2 + H_2O + 2e^-$ (2.22)

À la cathode : $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (2.23)

La figure 2.6 illustre de manière schématique l'électrolyse alcaline.

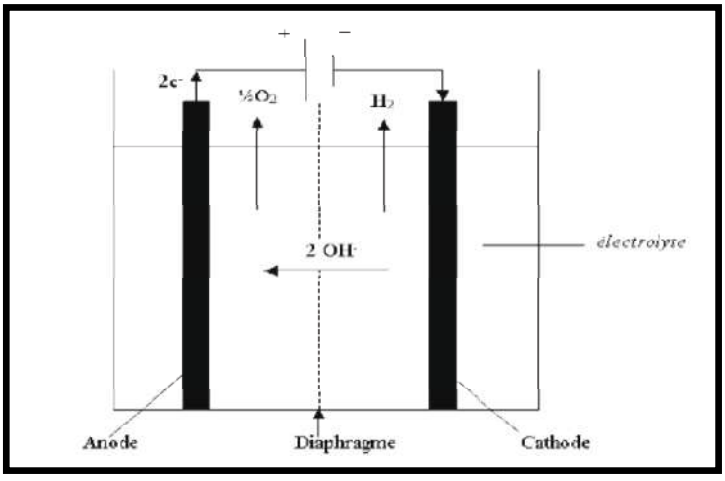


Figure 2.6. Principe de l'électrolyse alcaline **[5]**

❖ **Electrolyseur PEM**

Le principe de fonctionnement d'un électrolyseur PEM (Proton Exchange Membrane) est fondé sur le même concept qu'une pile à combustible PEM. La principale caractéristique de l'électrolyseur PEM est son électrolyte solide, constitué d'une membrane polymère. Il assure ainsi la conduction des ions hydronium (H_3O^+) produits à l'anode et permet la séparation des gaz produits (H_2 et O_2), selon les réactions ci-dessous **[5] :**

À l'anode: $3H_2O \rightarrow {}^1/_2\, O_2 + 2H_3O^+ + 2e^-$ (2.24)

À la cathode : $2H_3O^+ + +2e^- \rightarrow 2H_2O + H_2$ (2.25)

Les avantages de cette technologie sont la compacité, la simplicité du design et du fonctionnement, la limitation des problèmes de corrosion et des performances sensiblement supérieures. Cependant le coût de la membrane polymère (3-30 mm d'épaisseur, environ 100 €/ m^2) et l'utilisation d'électro-catalyseurs à base de métaux nobles conduisent à des équipements plus onéreux que les électrolyseurs alcalins de même capacité. L'électrolyse à membrane polymère est considérée par beaucoup comme une technologie d'avenir, car elle peut bénéficier des nombreux développements sur les piles à combustibles de technologie PEM, et de la réduction des coûts associée. L'électrolyse à membrane polymère de petite capacité est d'ores et déjà une technologie mature, utilisée depuis plusieurs dizaines d'années pour des applications sous-marines et spatiales (pour la génération d'oxygène dans les compartiments vie) **[34].**

Le principe de l'électrolyse PEM est décrit schématiquement par la Figure 2.7.

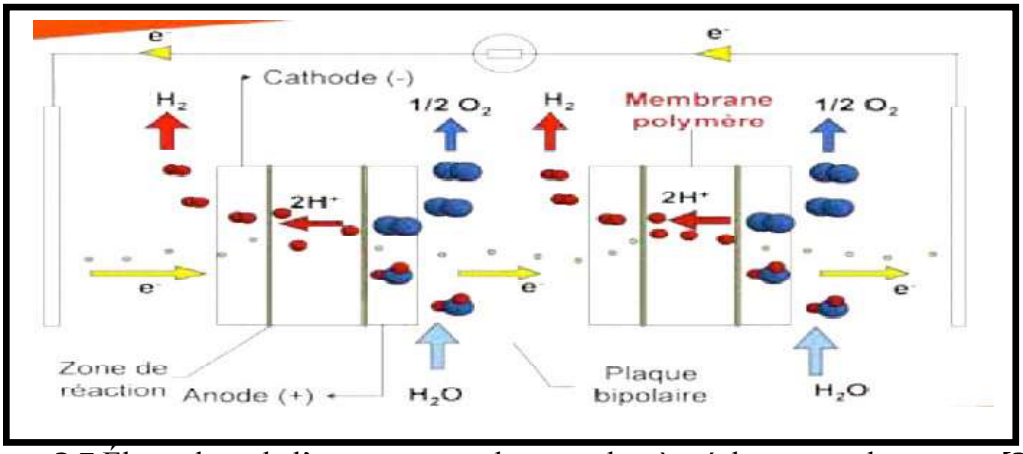


Figure 2.7 Électrolyse de l'eau avec membrane polymère échangeuse de protons **[34]**

❖ **Electrolyseurs à haute température**

Le principe de l'électrolyse à haute température (Figure 2.8) repose sur la décomposition des molécules d'eau sous forme vapeur au niveau de la cathode. Cette décomposition dépend alors de la nature de l'électrolyte. Celui-ci peut assurer soit une conduction protonique soit une conduction d'ions superoxydes O_2^- . Les réactions mises en jeu au niveau des électrodes sont décrites ci-dessous en fonction du type d'électrolyte **[5] :**

✓ Electrolyte à conduction d'ions superoxydes :

À l'anode : $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$ (2.26)

À la cathode : $2H_2O + 4e^- \rightarrow 2O^{2-} + 2H_2$ (2.27)

✓ Electrolyte à conduction protonique :

À l'anode : $2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$ (2.28)

À la cathode : $4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$ (2.29)

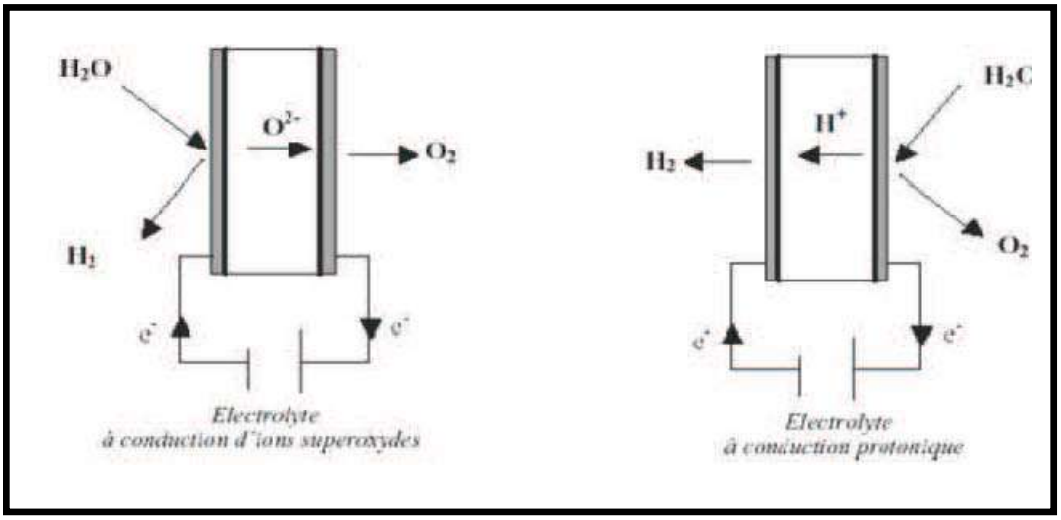


Figure 2.8. Principe de l'électrolyse à haute température selon le type d'électrolyte **[5]**

D'un point de vue thermodynamique, l'électrolyse de l'eau à haute température est plus intéressante car l'énergie d'électrolyse est apportée à la fois par la chaleur et l'électricité. Le principal avantage de ce type d'électrolyse est que la majeure partie de l'énergie d'électrolyse est apportée par la chaleur qui est beaucoup moins chère que l'électricité. D'un point de vue cinétique, l'augmentation de température permet de diminuer l'ensemble des surtensions d'électrodes et donc de diminuer la consommation d'énergie électrique **[5].**

Tableau 2.6 Caractéristiques technico-économiques des électrolyseurs [**16]**

Type	Température Opératoire (°C)	Pression (bar)	Consommation électrique (KWH/Nm^3 d'H_2)	Rendement énergétique (%)	Durée de vie (an)	Cout du système (USS/KW)
Alcalin	50-100	3-30	4-5	75-90	15-20	˜1000
PEM	80-100	1-70	6	80-90	˜17	□10000
Vapeur haute température	800-1000	-	3-3.5	80-90	-	˜800

Les électrolyseurs alcalins sont plus économiques et ont un rendement comparable au PEM, en outre, ils fonctionnent à une température moyenne de 50°C. Le cout élevé des électrolyseurs PEM est du aux matériaux utilisés dans la fabrication de leurs cellules **[19].**

2.2.2.1.4. Caractéristiques électriques des électrolyseurs

Les électrolyseurs alcalins actuels, utilisant, une nouvelle géométrie des cellules appelée Zero-Gap, ont des performances comparables aux électrolyseurs à membrane. Les électrolyseurs à haute température ont une tension par cellule plus faible que les autres types (l'énergie de dissociation de la vapeur d'eau est plus faible que celle de l'eau) mais la densité de courant maximale atteinte est faible. La tension de vide est environ 1.23V. Lorsque l'intensité augmente, les pertes augmentent alors la tension augmente **[35].**

Les pertes dans les électrolyseurs dues exactement aux mêmes raisons que les piles à combustible. Les valeurs réelles de la tension opératoire sont comprises entre 1.6 à 2.0 V en fonction de la densité du courant. Puisque les problèmes de refroidissement et la gestion de l'eau sont résolus facilement, alors la performance des électrolyseurs est meilleure que les piles à combustible, ou ses densités de courant sont environ 1.0A/cm^2 **[19].**

Un électrolyseur peut donner un rendement élevé à un voltage de 1.6 V

Si la densité de courant est maintenue basse mais avec un taux de production d'hydrogène amorti et des couts élevé. Typiquement, les rendements opératoires donnés par des fabricants

commerciaux des unités en tenant compte de l'énergie nécessaire pour la compression d'hydrogène sont compris entre 60 à 70 % **[19].**

2.2.2.2. A partir d'un réacteur nucléaire

L'énergie nucléaire est une source d'électricité importante. Au cours des prochaines décennies, le développement de la production d'hydrogène pourrait l'orienter vers les créneaux suivants :

- ✓ électrolyse de l'eau en utilisant la capacité électrique excédentaire pendant les heures creuses ;
- ✓ utilisation de la chaleur des réacteurs nucléaires pour le reformage à la vapeur du gaz naturel ;
- ✓ électrolyse à haute température de la vapeur à l'aide de la chaleur et de l'électricité produite par les réacteurs nucléaires;
- ✓ production thermochimique à haute température a l'aide de la chaleur des réacteurs nucléaires.

Les deux derniers modes de production sont ceux qui connaissent les plus gros efforts de recherche actuellement **[5].**

2.2.2.3. Photolyse de l'eau

La photolyse de l'eau est le procède qui consiste à dissocier la molécule d'eau en hydrogène et oxygène par l'effet de la lumière. Sa mise en œuvre s'opère par éclairement d'une photo catalyseur à semi-conducteur à large Gap (comme TiO_2 et AsGa) immergé dans un électrolyte aqueux ou dans l'eau **[5].**

Ces semi-conducteurs fournissent la tension suffisante pour la décomposition de l'eau mais ils n'absorbent qu'une partie du spectre lumineux et le rendement de conversion reste faible. Il est donc nécessaire d'améliorer l'absorption lumineuse. Cette amélioration peut être obtenue 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 **[5].**

2.2.2.4. Par cycle thermochimique

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 **[10].**

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 **[10].**

2.2.3. Production par gazéification du 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 H_2. 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 CO_2 **[10].**

Le procédé à base de charbon concurrence directement le reformage du méthane à la vapeur et est en pleine expansion. Ce procédé est plus complexe et plus "sale" que le précédent, mais a comme énorme avantage de pouvoir coproduire de l'électricité. Cependant, entre 50 % et 70 % de cette électricité sera consommée par le procédé (surtout par l'unité de séparation d'air). Les plus grosses installations peuvent produire jusqu'à 250 000 m^3/h et sont souvent voisines de gros complexes pétrochimiques. La figure 2.9 récapitule les principales étapes de la production d'hydrogène ainsi que les réactions mises en œuvre **[24].**

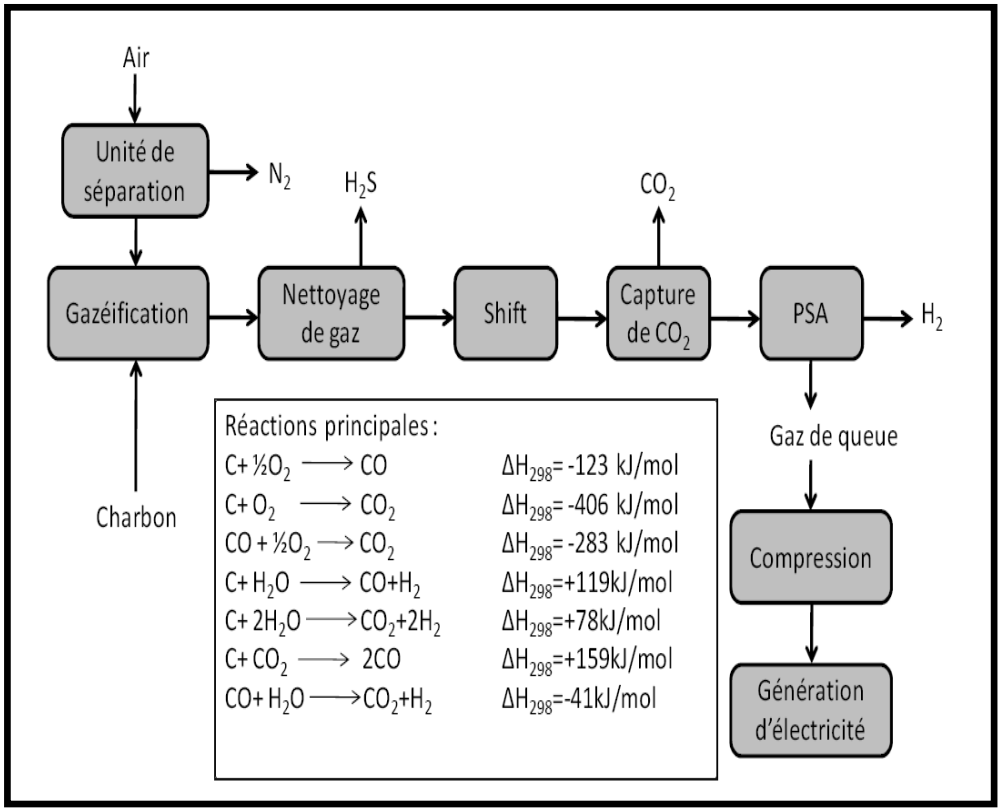


Figure 2.9. Production d'hydrogène par gazéification conventionnelle du charbon (avec capture de CO_2) **[24]**

Dans un procédé de gazéification, de nombreuses réactions sont en compétition. Parmi elles, nous citons **[30] :**

$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ Gazéification à la vapeur d'eau (2.30)

$C + CO_2 \rightarrow 2CO$ Gazéification au dioxyde de carbone (2.31)

$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ Méthanisation (2.32)

$C + O_2 \rightarrow CO_2$ Combustion (2.33)

Et deux réactions homogènes secondaires entre les produits des réactions de gazéification :

$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$ Réaction du gaz à l'eau (2.34)

$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$ Reformage (2.35)

Parmi ces réactions, la réaction de gazéification à la vapeur d'eau est la réaction prépondérante pour la production de l'hydrogène. Notons que cette réaction est

endothermique et se produit à haute température (800 – 1400°C). En outre elle comprend les étapes suivantes :

- transfert de la vapeur d'eau et de la chaleur dans la couche de gaz entourant la particule, vers sa surface.
- transfert de la vapeur d'eau et de la chaleur au sein même de la particule.
- réaction chimique entre la vapeur d'eau et le carbone se produisant à la surface des pores accessibles à la réaction. **[30]**

D'un point de vue technologique, la gazéification est conduite le plus souvent en lit fluidisé (les autres technologies étant en lit fixe ou en lit entrainé sont limitées en termes de capacité) à des températures variant de 650 à 1100 °C et sous une pression de 10 à 40 bars **[36]**.

La figure 2.10 présente les réacteurs utilisés pour la gazéification.

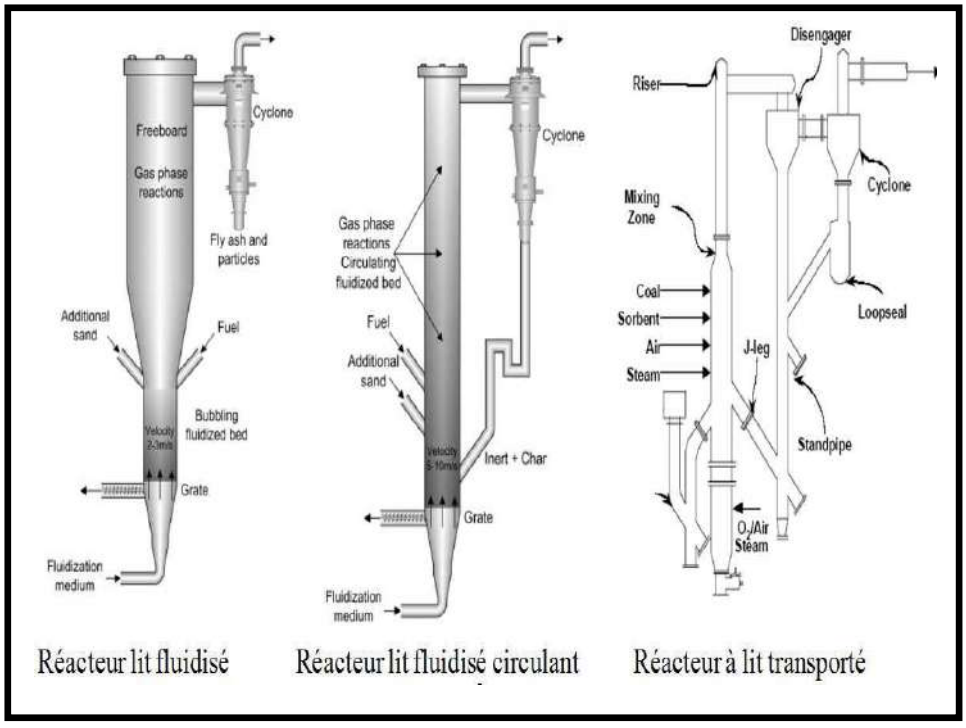


Figure 2.10. Les principaux types de réacteurs utilisés en gazéification du charbon pour la production d'hydrogène **[36]**

2.2.4 Production biologique de l'hydrogène

La production biologique de l'hydrogène est définie comme le résultat du métabolisme d'un organisme vivant qui libère, dans des conditions données, de l'hydrogène gazeux comme métabolite secondaire. Le Tableau 2.7 donne les principales espèces ayant été déterminées comme étant des souches productrices d'hydrogène **[37].**

Les micro-organismes (les enzymes permettant la réduction de protons a l'hydrogène) produisent principalement l'hydrogène selon deux méthodes : par photosynthèse et par fermentation. Outre le besoin de lumière, la grande différence entre les deux processus est la provenance des électrons pour la réaction. Parmi ces mécanismes, on compte plusieurs méthodes spécifiques :

- ✓ la photolyse de l'eau par les algues et les cyanobactéries photosynthétiques.
- ✓ la photo fermentation d'acides organiques par des bactéries photosynthétiques.
- ✓ la fermentation anaérobie de composes organiques.
- ✓ un procédé hybride en deux étapes de fermentation anaérobie suivi d'une photo fermentation **[5].**

Le développement des procédés de production biologique d'hydrogène est à un stade de recherche très amont. En effet, il est nécessaire dans un premier temps de comprendre les phénomènes métaboliques mis en jeu pour définir le réacteur et les conditions adéquates pour obtenir du bio hydrogène **[30].**

Le phénomène de production d'hydrogène a été découvert en 1940 par H. Gaffron. Il s'agit d'un phénomène transitoire, dans les conditions naturelles, apparaissant dans des conditions anaérobie. La production d'hydrogène s'arrête rapidement en raison de la production concomitante d'oxygène qui a pour effet d'inhiber l'hydrogénasse (enzyme responsable de la production d'hydrogène). Les avancées réalisées dans la compréhension du métabolisme de ces organismes permettent de proposer aujourd'hui des solutions techniques pour s'affranchir de ces limitations **[30].**

Tableau 2.7 Microorganismes utilisés pour la production de l'hydrogène **[38, 39]**

Taxons	Nom de l'organisme
1- Microalgues vertes (Chlorophyceae)	- Scenedesmus obliquus. - Chlamydomonas reinhardi. - Chlamydomonas moewussi.
2- Cyanobactérie avec hétérocyste	-Anabaena azollae -Anabaena CA -Anabaena Variabilis -Anabaena cylindrical
3- Cyanobactérie sans hétérocyste	-Plectonema boryanum -Osillotoria Mitami BG7 -Synechococcus Sp

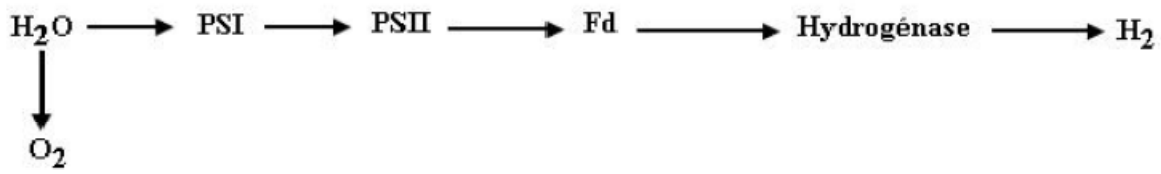
	-Aphanothece halophytico -Mastidocladus lamtinosus -Phormidium valderiaman
4- Bactéries photosynthétiques	-Rhodobater Sphaeroides -Rhodopseudomonas sphaeroides -Rhodospirithan rubmum -Chromatium Sp.Miami psB1071 -Halobacterium halobium
5- Bactéries fermentatives	-Enterobacter aerogenes -Clostridium butyricum -Desulfovibrio vulgaris -Magashaera elsdemi -Citrobacter intermedius -Escherichia coli.

2.2.4.1 Photolyse de l'eau

La photolyse de l'eau par des algues et des cyanobactéries photosynthétiques est aussi appelée bio photolyse directe. Ce procédé fonctionne par le biais de l'appareillage photo synthétique de ces organismes. Cette méthode de production d'hydrogène pourrait être attrayante pour le secteur industriel puisque l'hydrogène produit provient du scindage de l'eau. Cette simplicité pourrait rendre la bio photolyse de l'eau plus efficace que certaines alternatives au niveau du rendement énergétique. **[5]**

La production de l'hydrogène par bio photolyse repose sur le principe de la photosynthèse connue chez toutes les plantes. Le métabolisme des organismes utilisés est réorienté vers la production d'hydrogène au lieu de la synthèse des hydrates de carbone et la formation de la biomasse. La photosynthèse implique l'absorption de la lumière par deux photosystèmes (Photosystème I: PSI et Photosystème II: PSII) distincts opérant en série pour la dissociation de deux molécules d'eau et libérant de l'oxygène. Ainsi des électrons sont libérés et seront utilisés soit pour réduire le CO_2 (Cycle de Calvin) soit sont eux mêmes réduit en hydrogène gazeux par une enzyme appelée hydrogénase. Cette dernière absente chez les plantes supérieures et spécifiques aux microalgues, quelques macroalgues vertes et les cyanobactéries, peut réduire les protons en hydrogène gazeux sous certaines conditions. Ce phénomène a été rapporté pour la première fois par Gaffron et Rubin **[36]**. Ces derniers expliquent que la bio décomposition directe de la molécule d'eau par l'énergie des PSI et PSII

libèrent des électrons qui sont transportés via des porteurs (Ferredoxine: Fd) jusqu'à une hydrogénase qui va les réduire en gaz selon la réaction simplifiée suivante:



Cependant, le rendement de cette production est tributaire du taux d'oxygène dans le milieu.

Des niveaux d'oxygène ≥ 2% inhibe l'activité de l'hydrogénasse, ce qui diminue la production de l'hydrogène **[40].** Des conditions d'anaérobiose suivies d'une période d'éclairement suffisant, sont déterminantes pour une production soutenue **[37].**

2.2.4.2 Photo-fermentation

La photo-fermentation est un procède qui tire profit de l'énergie solaire pour la croissance de l'organisme. Cependant, contrairement à la photo synthèse qui utilise l'eau comme donneur d'électrons, la photo fermentation utilise plutôt des molécules organiques pour fournir les électrons qui sont requis pour la croissance. Un avantage de poids pour la photo fermentation est le fait qu'une très grande diversité de substrats peut être utilisée comme donneur d'électrons. Par exemple, l'acide butyrique, l'acide succinique, l'acide lactique, l'acide malique et l'acide acétique sont tous des donneurs d'électrons potentiels. **[5]**

Contrairement à la bio photolyse directe, qui produit l'hydrogène via la chaine de transport d'électrons grâce au transfert d'électron entre Fd(ox) et l'hydrogénasse, l'évolution d'hydrogène par photo fermentation se produit grâce a l'action de la nitrogénase.

La réaction générale catalysée par le procédé de photo fermentation peut être illustrée par la formule suivante :

$$CH_3COOH + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 4H_2 \qquad (2.36)$$

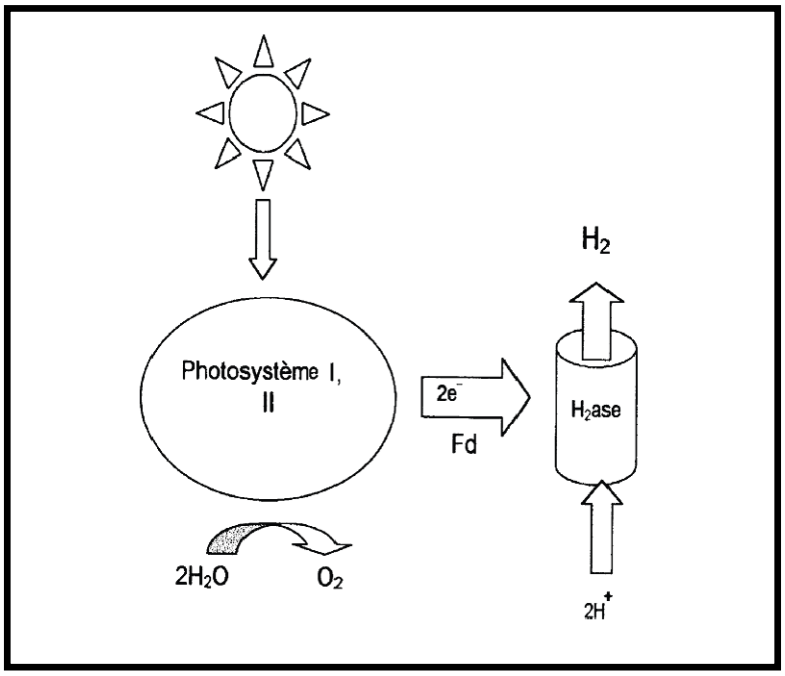


Figure 2.11. Schématisation de la production d'hydrogène par Bio-photolyse directe **[5, 23]**

2.2.5 Production à partir des énergies renouvelables

L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie est portée par le souci de limiter le recours aux hydrocarbures en raison de la limitation des stocks disponibles mais aussi en raison de l'émission de gaz à effet de serre résultant de leur utilisation. Dans cette optique de protection de l'environnement, les technologies de production d'hydrogène utilisant les énergies renouvelables (solaire, éolien, géothermique et hydraulique) sont en cours de développement **[41].**

2.2.5.1 Géothermie

L'utilisation de la géothermie est proposée pour préchauffer la vapeur d'eau avant une électrolyse haute température. Des systèmes utilisant des échangeurs de chaleur, pour la récupération de la chaleur produite lors de l'électrolyse. Ces développements suscitent un grand intérêt en Islande **[41].**

2.2.5.2 Solaire

2.2.5.2.1 Solaire thermique

Le principe du solaire thermique consiste à concentrer le rayonnement en un point pour augmenter sa température. Ainsi le four solaire d'Odeillo (commune de Font- Romeu) peut

atteindre des températures de l'ordre de 3000°C. Le fonctionnement du four est schématisé Figure 2.12 ci-dessous : une première série de miroirs orientables et situés sur la pente, captent les rayons solaires et les envoient vers une deuxième série de miroirs concentrateurs formant une parabole. Les rayons convergent ensuite vers le sommet de la tour centrale, sur une cible, une surface circulaire de 40 cm de diamètre seulement **[41].**

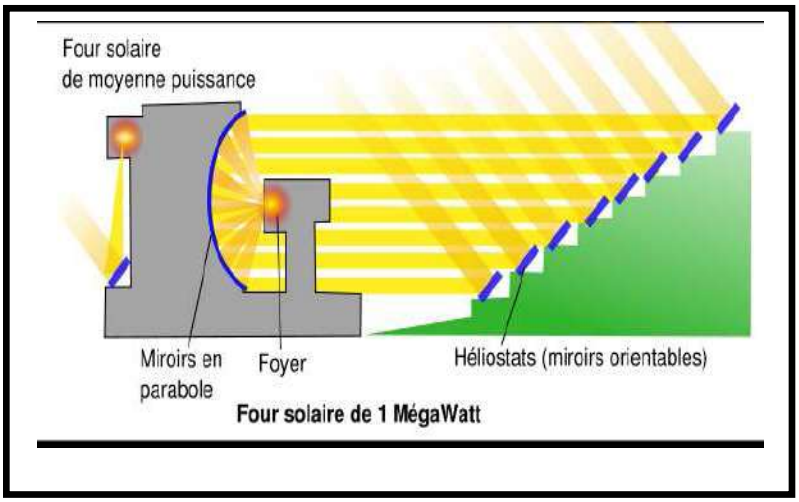


Figure 2.12 Schéma de fonctionnement d'un four solaire **[41].**

La chaleur produite par le soleil peut alors être directement utilisée pour produire de l'hydrogène à partir de méthane ou d'eau **[41].** Dans le cas de l'eau, il est nécessaire de s'appuyer sur un cycle thermochimique type Zn/ZnO et on obtient de l'hydrogène mais également de l'oxygène. Il est donc nécessaire de rajouter une étape de séparation des gaz. Dans le cas du méthane, il est possible de travailler sans catalyseur, par pyrolyse, et dans ce cas les produits de réactions sont de l'hydrogène et du noir de carbone. Il n'y a donc pas d'étape de séparation **[41].**

2.2.5.2.2 Photo-électrolyse

La photo-électrolyse consiste en l'électrolyse de l'eau à partir de l'énergie solaire sans passer par l'étape intermédiaire de production d'électricité. En présence d'un catalyseur, la dissociation de l'eau se fait spontanément grâce à l'énergie solaire **[41].**

C'est le cas notamment avec des photo-catalyseurs bien connus comme le dioxyde de titane (TiO_2). Les recherches menées actuellement portent sur l'optimisation de ces photos catalyseurs par ajout d'un co-catalyseur. En effet, le rendement de la réaction est conditionné par l'absorption de la lumière, or seule une partie du spectre est absorbé par TiO_2.

L'ajout de co-catalyseur, de colorant ou la modification de la structure permettent d'augmenter cette absorption. Classiquement le dioxyde de titane est associé à de faibles

quantités de platine Pt pour permettre la dissociation de l'eau. D'autres co-catalyseurs sont étudiés comme les complexes de bipyridil de ruthénium **[41].**

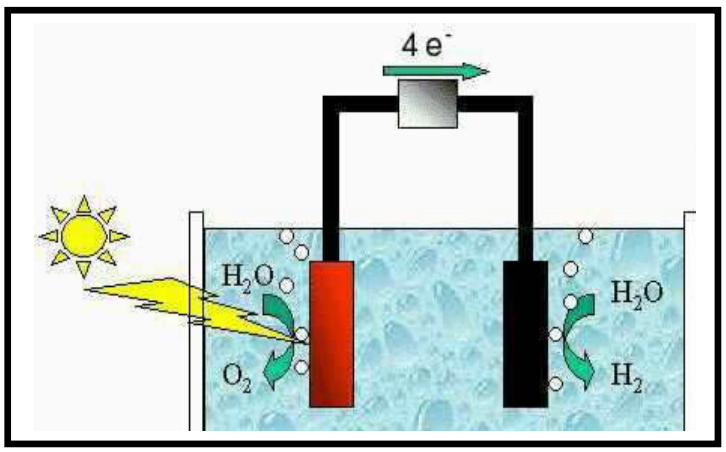


Figure 2.13. Schéma de principe de la décomposition photochimique de l'eau **[42]**

2.2.5.3. Eolienne

La production d'hydrogène à partir d'énergie éolienne fait l'objet d'analyses détaillées depuis plusieurs années. Dans certains cas, les résultats obtenus peuvent apparaître comme prometteurs même si les coûts restent de façon générale encore bien au dessus de ceux auxquels conduisent le reformage du méthane ou l'électrolyse de l'eau à partir du mix électrique existant **[43].** On peut schématiquement distinguer trois façons de construire une filière de production d'hydrogène à partir d'énergie éolienne :

- ✓ La production d'électricité d'une éolienne, ou d'un champ d'éoliennes, peut être exclusivement dédiée à la production d'hydrogène, sans raccordement au réseau électrique ;
- ✓ Le raccordement au réseau électrique peut compléter la production d'électricité d'origine éolienne et assurer un fonctionnement à pleine charge de l'électrolyseur, le réseau étant sollicité lorsque la ressource éolienne est insuffisante ;
- ✓ Le raccordement au réseau électrique peut enfin être utilisé comme dans l'option précédente pour pallier aux aléas de la ressource éolienne mais il peut, de plus, offrir la possibilité d'injecter sur le réseau les excédents de production d'électricité, en cas de sous dimensionnement de l'électrolyseur **[43].**

2.2.5.4. 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 gazéiforme ou liquide. En faible mesure, des carburants sont aussi produits à base d'éthanol, d'ester méthylique de colza et de méthane **[10].**

2.2.6 .Production à partir de la biomasse

La production d'hydrogène à partir de la biomasse est effectuée selon deux procédés déjà développés ci-dessus : la production biologique ou le vaporeformage. La spécificité de la production d'hydrogène à partir de la biomasse réside dans la phase de préparation avant le vaporeformage, appelé aussi gazéification.

La préparation de la biomasse est une phase délicate dans le sens où la biomasse est composée d'une multitude de résidus de nature et de provenance variées. Les taux d'humidité, de matière sèche, de cendres varient fortement selon les lots **[30].**

2.2.6.1 Gazéification et pyrolyse de la biomasse

La production d'hydrogène à partir de la biomasse repose principalement sur le procédé de gazéification thermique par lequel des composés organiques tels que le bois, les produits agricoles, les déchets urbains se décomposent principalement en hydrogène et monoxyde de carbone **[5].**

Les techniques de traitement de la matière végétale sont semblables à celles qui sont utilisées pour les combustibles fossiles. En utilisant les résidus et les pertes agricoles, où la biomasse spécifiquement développée pour des usages d'énergie, de l'hydrogène peut être produit par l'intermédiaire de la pyrolyse ou de la gazéification.

La pyrolyse de la biomasse produit un produit liquide appelé bio-huile comme le pétrole, contient une gamme étendue de composants qui peuvent être séparés pour donner des produits chimiques et des carburants utilisables **[5].**

Cependant, à la différence du pétrole, la bio-huile contient un nombre significatif de composants oxygénés fortement réactifs dérivés principalement des hydrates de carbone et de la lignine. Ces composants peuvent être transformés en produits, y compris l'hydrogène.

Ces stratégies de coproduction sont conçues pour produire simultanément des produits chimiques à forte valeur, comme les résines phénoliques, et de l'hydrogène. Enfin, il est important de noter que tout ceci n'est encore qu'a l'état de recherche **[5].**

2.2.6.2. Transformation thermochimique de la biomasse

La biomasse est constituée de tous les végétaux qui se développent à la surface de la Terre. Elle est obtenue par photosynthèse de CO_2 et H_2O et elle capte l'énergie solaire pour produire un ensemble de molécules, cellulose, lignocellulose et lignine, de composition équivalente à $C_6H_9O_4$. 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 **[44,45].**

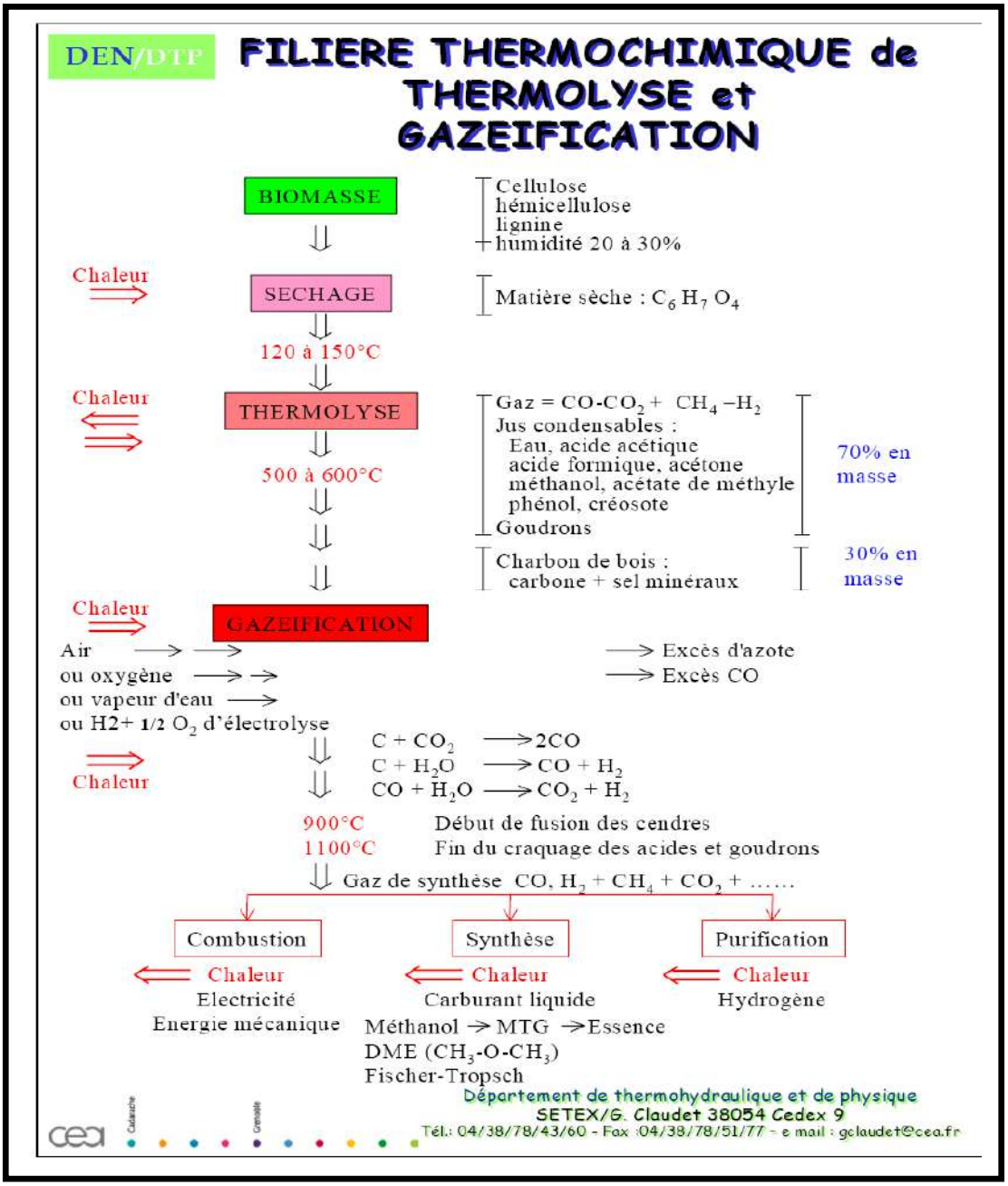


Figure 2.14. Schéma de la transformation thermochimique de la biomasse **[46]**

2.2.6.3. Bioproduction d'hydrogène par des micro-organismes photosynthétiques

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 (CO_2) 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. **[47]**

Cette photo production d'hydrogène en est encore au stade de l'expérimentation en laboratoire. Le problème majeur à résoudre, lié à la nature transitoire du phénomène en conditions naturelles, est l'arrêt rapide du processus de dégagement de l'hydrogène. Cela est dû au fait que l'hydrogénasse (Figure 2.15) l'enzyme responsable de la production d'hydrogène, est inhibée car fortement sensible à l'oxygène qui se dégage en parallèle par photosynthèse lors de la bio photolyse de l'eau. Les deux processus doivent donc être séparés **[48].**

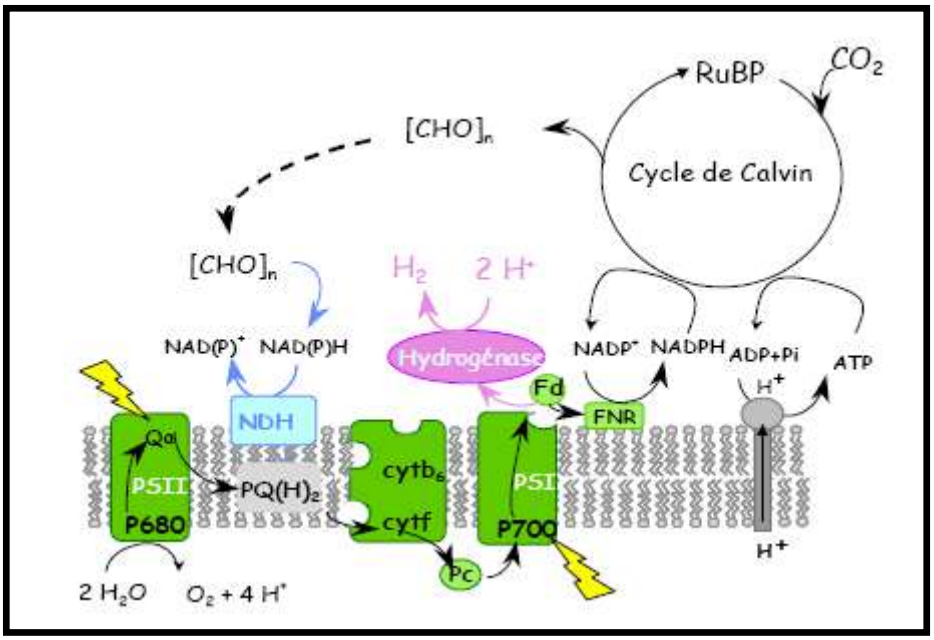


Figure 2.15. Bio-production d'hydrogène **[47]**

2.2.6.4. Production de l'hydrogène à partir des micro-algues

Il existe trois classes d'organismes producteurs d'hydrogène : les bactéries photosynthétiques, les cyanobactéries et les algues vertes. Pour produire de l'hydrogène, les bactéries photosynthétiques utilisent d'autres réducteurs et la réaction est catalysée par la nitrogénase **[28].**

En effet, en 1887, Hoppe- Seyler a découvert que les bactéries peuvent décomposer le formiate en H_2 et en CO_2. Le nom « Hydrogénasse » a été donné par les chercheurs Stevenson et Strickland en 1931 après avoir observé la production de l'hydrogène par les bactéries **[28].**

2.2.6.4.1. Micro-algues

Les micro-algues sont des micro-organismes photosynthétiques unicellulaires dotées d'une croissance rapide et de la particularité de produire des métabolites industriellement intéressants (polysaccharides, pigments, lipides). Elles constituent un matériel photosynthétique de choix pour capturer du CO_2 et fabriquer de la biomasse **[49].**

Leur grande diversité biologique et leur adaptabilité, un rendement supérieur à celui des plantes supérieures pour la production de biocarburants ainsi que la non compétition avec la production alimentaire sont autant d'atouts pour la fabrication de biocarburants à partir de leurs constituants polysaccharidiques (bioéthanol, biogaz) ou lipidiques (biofuels).

Les micro-algues constituent la base du concept. Très anciennes, elles furent la cause d'un des plus grands changements climatiques de l'histoire de la terre. Leur métabolisme, basé sur la photosynthèse, ajouta des quantités massives d'oxygène à l'atmosphère terrestre primitif toxique, alors saturé en CO_2 et autres GES. Ce changement a permis le développement de formes de vie plus énergiques et évoluées, qui ironiquement, pourraient bien maintenant devoir recourir à leurs services pour corriger la problématique environnementale des GES. À part leur biochimie, la caractéristique première des micro-algues est leur petite taille. Les quelques exemples suivants en donnent un aperçu **[50] :**

- Diatomées classées microplancton de 50 à 500 μm;
- Petites diatomées et de nombreuses chrysophycées classées nanoplancton se situent aux environs de 50 μm;
- Des chrysophycées de petites tailles allant de 0,5 à 50 μm sont classées comme ultra plancton .

A- Caractéristiques de base des micro-algues

La majorité des micro- algues sont dites photo-autotrophes ou autotrophes. Elles tirent leur énergie de la lumière par photosynthèse et leur principale source nutritive est le CO_2 en solution dans l'eau. Leur relative simplicité et la petitesse de leur taille permettent d'effectuer une photosynthèse très efficace. Elles convertissent ainsi l'énergie lumineuse en lipides et en hydrates de carbone, des formes plus condensées et stables d'énergie **[50].**

Certaines espèces peuvent aussi être chémo-hétérotrophes ou hétérotrophes. Ainsi, au besoin, elles sont capables de puiser de l'énergie et des nutriments directement des matières organiques présentes dans le milieu aquatique **[51].**

B- Les classes des micro-algues

Les scientifiques ont analysé les micro-algues pour les distinguer et les diviser en plusieurs classes selon des critères généraux comme la pigmentation, la structure biologique et le métabolisme. Les espèces sont ainsi classées en 11 divisions et en 29 classes.

Les quatre classes les plus communes au niveau de l'abondance relative sont les diatomées (bacillariophycées), les algues vertes (chlorophycées), les cyanobactéries ou algues bleues (cyanophycées) et les algues dorées (chrysophycées) **[52].**

B.1. Les diatomées (bacillariophycées)

Plus de 100 000 espèces de diatomées sont connues. Elles forment des colonies qui apparaissent généralement brunes ou jaunes. Elles sont caractérisées par leurs armures de silice (figure 2.16) qui présentent des structures géométriques complexes et extrêmement variées. Les enveloppes de silice des diatomées sont très résistantes et persistantes.

Ces petites structures peuvent s'accumuler pour former des dépôts de diatomite ou des formations de silex qui forment les strates foncées dans les falaises de craie normandes.

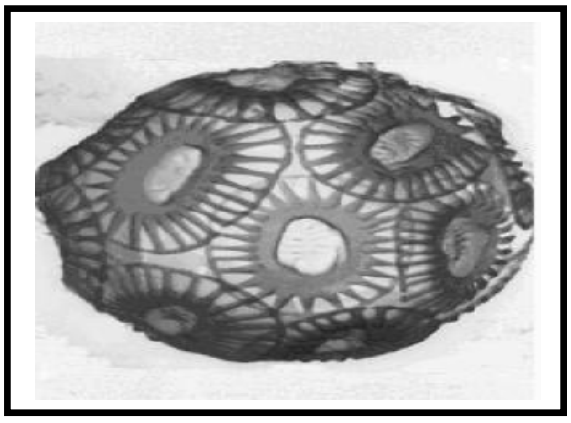


Figure 2.16. Diatomées (bacillariophycées) **[53]**

B.2. Les algues vertes (chlorophycées)

Les chlorophycées (Figure 2.17) sont très abondantes en eaux douces. Elles peuvent se développer en mode unicellulaire ou en colonies qui peuvent devenir très denses. Elles accumulent l'énergie qu'elles capturent, principalement par photosynthèse, sous la forme

d'hydrates de carbone et d'huiles. Elles peuvent tolérer plusieurs types de conditions. Elles se sont d'ailleurs adaptées à des milieux étonnement variés **[50].**

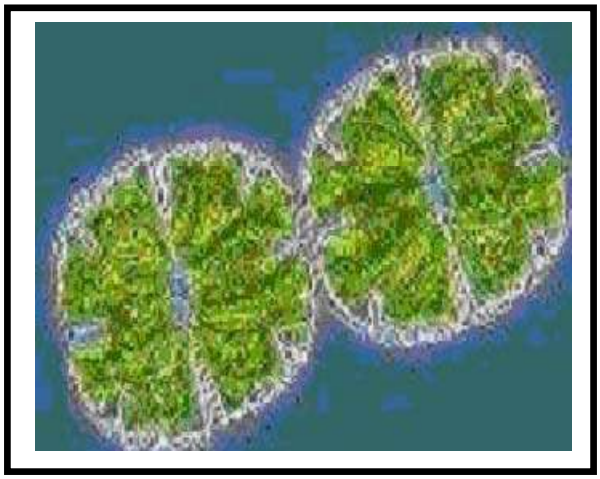


Figure 2.17. Algues vertes (chlorophycées) **[54]**

B.3. Les cyanobactéries ou algues bleues (cyanophycées)

Cette famille très ancienne de micro-algues compte environ 2000 espèces dans divers habitats. De structure semblable à celle des bactéries, ces organismes ne sont liés à aucun autre groupe d'algues et peuvent, en outre, absorber et fixer l'azote directement à partir de l'atmosphère.

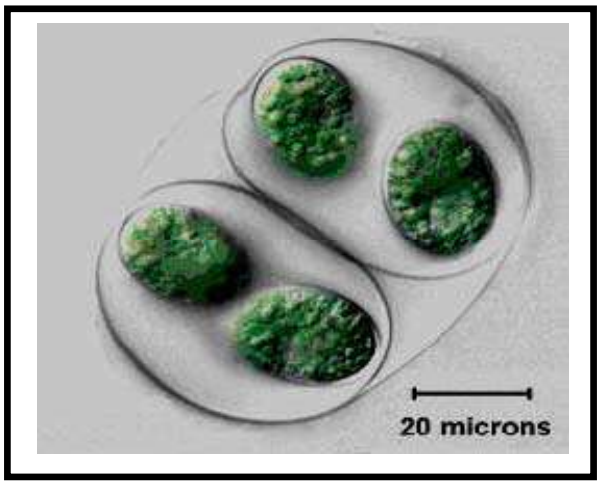


Figure2.18. Cyanobactéries (cyanophycées) **[55]**

B.4. Les algues dorées (chrysophycées)

Les chrysophycées se retrouvent surtout en eaux douces et on en compte environ 1 000 espèces. Elles ressemblent aux diatomées mais elles peuvent arborer plus de couleurs que ces dernières : du jaune au brun en passant par l'orange (figure 2.19). Chez plusieurs espèces

d'algues dorées l'enveloppe est principalement composée de silice et en plus faibles proportions de cellulose **[50].**



Figure 2.19. Algues dorées (chrysophycées) **[56]**

Deux modes de production sont principalement développés pour générer de la biomasse algale : le mode autotrophes et le mode hétérotrophe **[51,57].**

- **Mode autotrophes**

Ce mode plus commun est basé sur des organismes qui captent l'énergie solaire et du CO_2 pour les convertir en biomasse par photosynthèse. Il est le plus souvent appliqué en mode ouvert dans des bassins extérieurs. Des développements sont aussi entrepris pour réaliser des applications en mode fermé avec des photo- bioréacteurs (PBR) plus efficaces **[50].**

- **Mode hétérotrophe**

Le mode hétérotrophe est basé sur des organismes qui peuvent fonctionner sans lumière en utilisant, pour se développer, l'énergie chimique et le carbone issus d'autres matières organiques. Plusieurs espèces produisent des lipides et d'autres composés recherchés. La production est effectuée en mode fermé dans des bioréacteurs semblables à des fermenteurs. **[57].**

Les filières actuellement les mieux développées et les plus considérées sont présentées dans la figure 2.20 par un schéma qui illustre les principaux modes de transformation d'une biomasse ainsi que les produits issus de leur application **[50].**

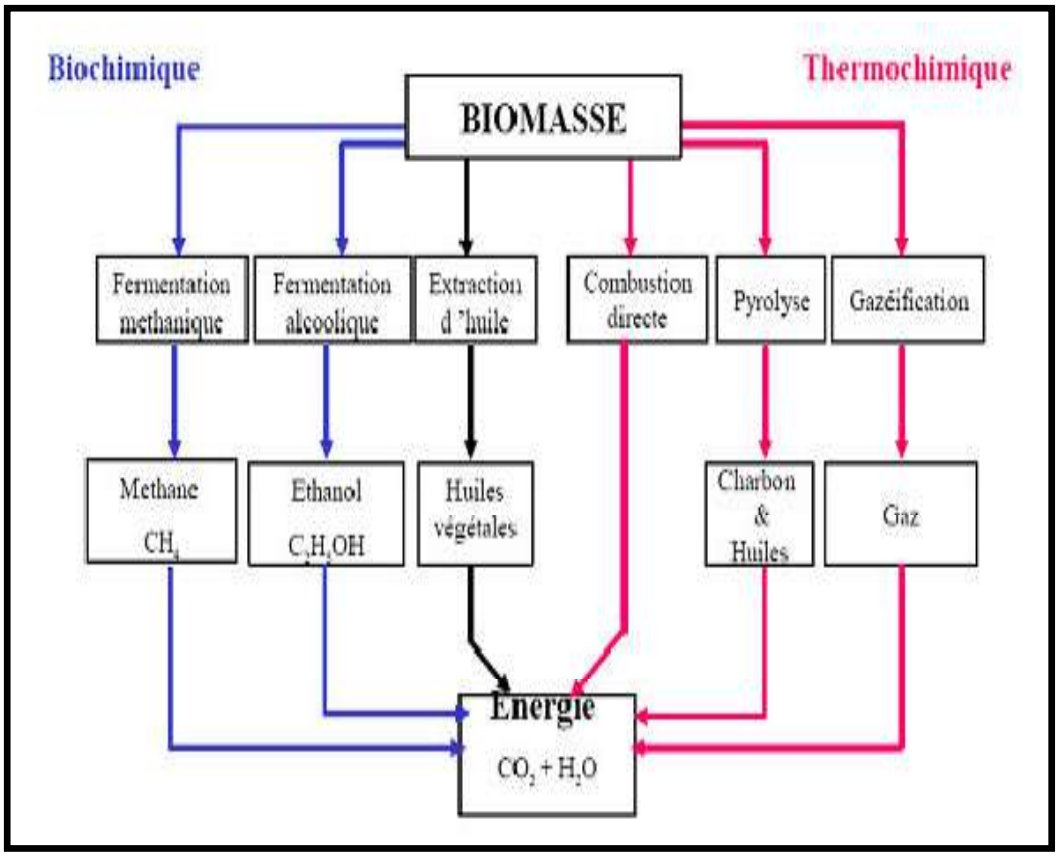


Figure 2.20. Principales options de transformation de la biomasse algale **[59]**

C- Les hydrogénasses

Les hydrogénasses se sont des enzymes qui peuvent catalyser de façon réversible l'oxydation de l'hydrogène en protons :

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (2.37)$$

Elles catalysent la réaction à un potentiel très proche de la potentielle thermodynamique

(E^0 = -413 V dans l'eau à 25°C, sous 0.1 bar et pH = 7)

Dans ces organismes l'hydrogène peut avoir deux fonctions à savoir :

- ✓ Energétique : un excédent de pouvoir réducteur peut être stocké sous forme d'hydrogène
- ✓ Fonction métabolique : réduction du CO_2 en méthane **[60].**

C.1. Classes d'hydrogénasses

C.1.1. Les hydrogénasses à fer

Elles ne sont présentes que chez les eubactéries et les eucaryotes. Elles sont surtout active en production de l'hydrogène 9000 et 50000 µmol de H_2 /min/mg d'enzyme **[30].**

C.1.2. Les hydrogénasses sans cluster [Fe-S]

Seules certaines archées méthanogènes en possèdent. Ces hydrogénasses ne contiennent pas de cluster [Fe-S] et ne possèdent pas la même réactivité. En effet, elles catalysent réversiblement la réaction de réduction du N5, N10 – méthényltétrahydrométhanopterine en N5, N10 – méthénylénetétrahydrométhanopterine en présence de l'hydrogène (cf. Figure 2.21). Cela correspond à un transfert d'hydrure sur le substrat et à la libération d'un proton en solution. Notons que l'activité enzymatique dépend fortement du pH.

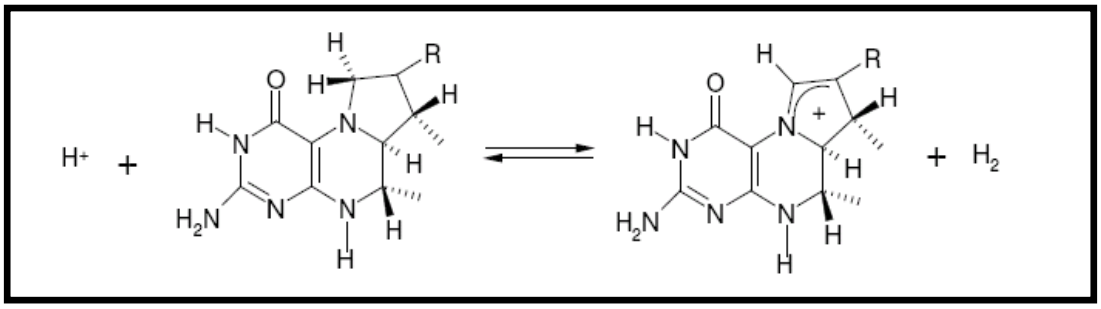


Figure 2 .21. Conversion du méthylène-H_4 MPT en méthényl-H_4 MPT^+ **[30]**

C.1.3. Les hydrogénases [NiFe] et [NiFeSe]

Elles ne sont présentes que chez les archées et les eubactéries. Les hydrogénases [NiFe] sont les plus nombreuses des hydrogénases. Par contre, il existe peu d'hydrogénase [NiFeSe]. Elles contiennent un atome de sélénium par protéine. Notons que les hydrogénases [NiFeSe] sont moins sensibles à l'oxygène que leurs homologues [NiFe].

Par conséquent, l'utilisation de l'algue verte apparaît comme une alternative prometteuse. Cependant, il se trouve que la production photobiologique de l'H_2 par les algues est limitée par certains facteurs comme :

- La sensibilité de l'hydrogénasse à l'oxygène.
- La compétition entre la fixation du CO_2 et la production de l'hydrogène.
- La saturation de la capacité de production de l'H_2 à une faible intensité lumineuse.

C'est pour cela l'équipe bio hydrogène du Centre de Développement des Energies Renouvelables a mené ces essais sur deux types de réacteurs à savoir : le réacteur torique et la colonne à bulles mais la quantité de l'hydrogène produite reste faible ce qui est en accord avec les travaux de la littérature **[61-62].**



Figure 2.22. Photobioréacteur torique **de** type colonne **[30]**



Figure 2.23. Photobioréacteur de type bulles **[30]**

2.3. RISQUE ASSOCIE

Le premier risque à prendre en compte lors de la production d'hydrogène est bien sûr le risque lié aux caractéristiques physico-chimiques de ce gaz.

2.3.1. Risque d'inflammation ou d'explosion

Qu'il s'agisse de l'hydrogène ou des gaz utilisés pour le produire notamment par vaporeformage, par oxydation partielle ou à partir de la biomasse, il existe un risque de formation d'une atmosphère explosive (ATEX) dans le procédé ou d'inflammation d'une fuite de gaz. En effet les gaz inflammables en présence sont l'hydrogène H_2, le monoxyde de carbone CO, le méthane CH_4 et la charge hydrocarbure initiale **[41].**

Dans le cas de l'électrolyse, le risque d'explosion est plus important dans la mesure où l'on produit simultanément de l'hydrogène et de l'oxygène. Bien que les cellules soient séparées par des membranes, une étanchéité parfaite n'est jamais atteinte et il existe donc un risque non négligeable de formation d'un mélange explosif hydrogène/oxygène. Ce risque est déjà connu pour les électrolyseurs classiques. Il est cependant moins bien maîtrisé dans le cas de l'électrolyse haute température ou haute pression **[41].**

2.3.2. Risque mécanique à température et pression élevées

Dans les procédés de reformage ou d'oxydation partielle, les températures et pression sont relativement élevées, respectivement 840 à 950°C et 20 à 30 bars pour le reformage et 1300 à 1500°C pour l'oxydation partielle. Le développement des nouveaux procédés, comme le

reformage autothermique, va dans le sens de l'augmentation des pressions de travail, de 20 à 60 bar et jusqu'à 100 bar dans le cas du reformage autothermique haute pression **[41].**

De même, dans le cas de l'électrolyse, les pressions peuvent aller jusqu'à 30 bar pour une électrolyse classique et jusqu'à 700 bar pour les technologies haute pression. Si dans le cas de l'électrolyse classique, la température ne dépasse pas 160°C, du fait de l'utilisation d'un électrolyte aqueux, dans le cas de l'électrolyse haute température elle peut atteindre 800°C.

Les risques liés à ces paramètres sont donc principalement les risques de défaillance mécanique des réacteurs et les risques d'éclatement ou de fuite associés **[41].**

2.3.3. Risque lié au caractère toxique ou corrosif des produits

Ce risque est présent dans le cas des procédés issus de l'industrie pétrolière avec la production de monoxyde de carbone CO lors des phases de production de l'hydrogène.

Il est encore plus important dans le cas des cycles thermochimiques qui font intervenir des matériaux particulièrement toxiques comme l'iode, les composés bromés, soufrés, cadmiés ou mercureux.

Dans le cas de l'électrolyse, les solutions d'électrolyte utilisées sont généralement fortement alcalines, ce qui génère un risque d'exposition à un produit corrosif en cas de fuite d'électrolyte.

Dans le cas de la photo-électrolyse, les colorants utilisés pour favoriser l'absorption de la lumière sont généralement toxiques **[41].**

2.4. CONCLUSION

La production d'hydrogène devra être multipliée par 20 d'ici 2050 pour assurer 20% de la demande énergétique. Pour parvenir à ce niveau de production les techniques les plus prometteuses à moyen terme sont l'électrolyse et les cycles thermochimiques. La production par voie biologique ou solaire n'interviendra probablement qu'en seconde génération. A court terme, les développements s'axeront probablement sur les techniques de reformage **[10].**

La production à partir de la biomasse est également un procédé prometteur à étudier. Il va notamment présenter des risques similaires à ceux rencontrés dans le reformage autothermique **[10].**

La production biologique reste pour l'instant du domaine de la recherche amont mais demandera cependant une attention particulière quant au risque de contamination biologique.

CHAPITRE 03 :

PRODUCTION MICROBIENNE D'HYDROGENE

3.1. INTRODUCTION

La conversion microbienne de la biomasse est un processus nouveau et unique, il implique la fermentation des substrats organiques tels que les glucides présents dans des eaux usées organiques par un consortium de bactéries pour produire de l'hydrogène **[63].**

Les systèmes électrochimiques représentent une nouvelle alternative pour la récupération de l'énergie à partir de déchets organiques et les résidus de biomasse, où les micro-organismes peuvent être employés pour catalyser les réactions électrochimiques (oxydation-réduction). Les cellules électrochimiques microbiennes telles que piles à combustible microbiennes (MFC) et électrolyse microbienne (MEC) sont parmi ces systèmes électrochimiques **[64].**

La Production d'hydrogène par électrolyse microbienne (MEC) fournit un nouveau procédé pour la production de l'hydrogène à partir de la biomasse. L'avantage concurrentiel de cette technologie par rapport aux autres techniques consiste en la génération de biohydrogène à partir de la biomasse **[65].**

3.2. ELECTROLYSE MICROBIENNE

3.2.1. Définitions

L'électrolyse microbienne est généralement conçue comme un système bicaméral avec des bactéries dans l'anode séparée de la cathode par une membrane. Diverses membranes ont été utilisées pour les systèmes électrochimiques microbiens, y compris les membranes échangeuses de cations, tels que le Nafion. L'utilisation d'une membrane non seulement réduit le croisé des carburants et les bactéries de l'anode vers la cathode, elle contribue également à maintenir la pureté du gaz (hydrogène) qui évolue à la cathode. Elle fonctionne également comme un séparateur pour éviter tout court-circuit **[65].**

Le Tableau 3.1 résume quelques réactions d'électrodes avec le potentiel de l'électrolyse microbienne. Il donne également un aperçu sur les piles à combustible et l'électrolyse de l'eau dans des conditions standards (pH=7) **[65].**

Une électrolyse microbienne consiste en une réaction d'oxydation des acides acétique/butyrique à l'anode, et une réduction abiotique de l'eau à la cathode. Un biofilm microbien joue le rôle d'électro-catalyseur à l'anode. Cette bio-production d'hydrogène est réalisable avec une consommation électrique réduite (tension nécessaire 5 à 10 fois plus faible qu'un électrolyseur classique) **[66].**

Tableau 3.1 Exemples de réactions microbiennes aux électrodes **[65]**

Processus	**Réaction de l'anode**	**Réaction de cathode**	**Différence de potentiel (V)**
Electrolyse microbienne	$CH_3COO^- + 4H_2O = 2HCO_3^- + 9H^+ + 8e^-$ (E=-0.279V)	$2H^+ + 2e^- = H_2$ (E=-0.414V)	-0.135
Pile à combustible microbienne	$CH_3COO^- + 4H_2O = 2HCO_3^- + 9H^+ + 8e^-$ (E=-0.279V)	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ (E=0.806V)	1.085
Electrolyse de l'eau	$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$ (E=0.82V)	$2H^+ + 2e^- = H_2$ (E=-0.414V)	-1.22

3.2.2. Principe de fonctionnement

Dans une électrolyse microbienne (MEC), l'oxydation des composés organiques dans l'anode est généralement combinée avec l'évolution chimique de l'hydrogène dans la cathode. Donc, la production actuelle est directement proportionnelle à l'hydrogène du gaz produit dans des conditions d'anaérobie. La séparation entre l'anode et la cathode est accomplie avec un ion sélectif de la membrane, utilisé pour l'obtention de l'hydrogène pur. Toutefois, l'ion sélectif de la membrane donne lieu à une valeur ohmique élevée (perte de tension dans la cellule), résultant en un courant plus faible **[65].**

La génération d'hydrogène par électrolyse microbienne est estimée plus efficace que celle obtenue par fermentation, c'est-à-dire par des microbes qui produisent de l'hydrogène directement via leur métabolisme. La cellule d'électrolyse microbienne existe aussi comme pile avec une seule chambre dans laquelle l'hydrogène est formé directement dans le bioréacteur. La production d'hydrogène par ce type de pile est particulièrement utile pour stocker l'énergie produite en dehors des heures de pointe de consommation d'électricité **[65].**

La figure 3.1 donne un schéma simplifié d'une cellule à électrolyse microbienne.

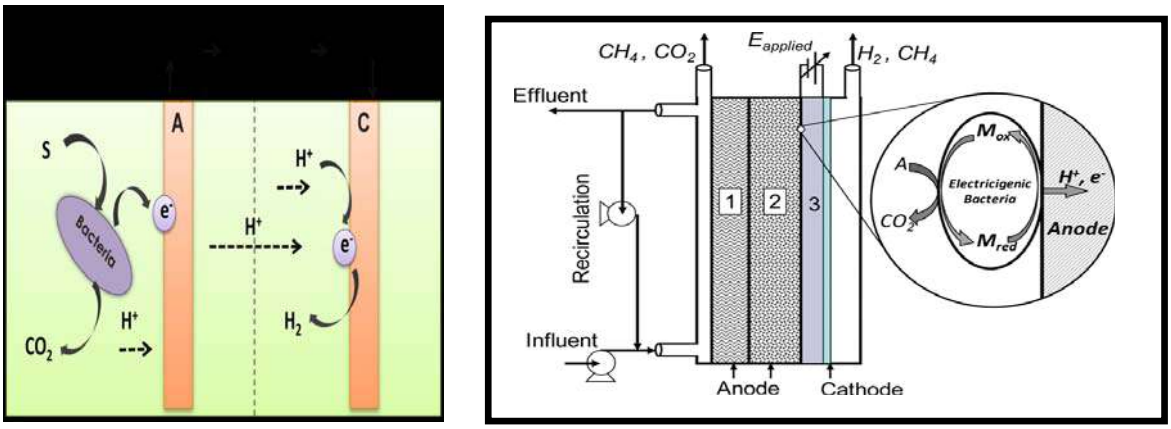


Figure 3.1. Schéma simplifié d'une électrolyse microbienne **[67]**

3.3. MODELE MATHEMATIQUE DE L'ELECTROLYSE MICROBIENNE

La production de l'hydrogène par l'électrolyse microbienne est un processus complexe et non linéaire, l'une des solutions permettant de surmonter les problèmes posés par l'électrolyse microbienne est de construire un modèle mathématique qui peut être utilisé pour optimiser et améliorer la performance et la conception de stratégies de contrôle de ce processus **[68].**

Le modèle décrit la croissance et l'activité métabolique du pouvoir fermentaire des microorganismes **[68].**

3. 3. 1. Formulation du modèle

Pour le développement de ce modèle, plusieurs hypothèses sont imposées :

- l'acétate est supposé comme une seule source de carbone,
- la source de carbone est bien répartit dans le compartiment anodique, donc le mixage est supposé idéal et le gradient d'acétate dans le biofilm est négligé,
- les microorganismes sont distribués de façon homogène à l'intérieur de chaque couche,
- le pH et la température sont considérés comme totalement contrôlés et maintenues à des valeurs constantes **[69,70].**

1- Équations stœchiométriques et bilans de matière

Le substrat organique est transformé en acétate par le pouvoir fermentaire du microorganisme. Une telle transformation peut être illustrée par la conversion de glucose en acide acétique **[70]**:

$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3C_2H_3OO^- + H^+$, Ou $S \rightarrow nA$ (3.1)

Où S est le substrat organique, A est l'acide acétique, et n le coefficient stœchiométrique.

La consommation d'acétate par le microorganisme anodophilic (X_a) est décrite comme suit:

$$C_2H_4O_2 + 2H_2O + 4M_{ox} \rightarrow 4M_{red} + 2CO_2 \quad (3.2)$$

$$M_{red} \rightarrow 4M_{ox} + 8e^- + 8H^+ \quad (3.3)$$

Où M_{ox}, M_{red} sont les fractions oxydées et réduites respectivement du médiateur intracellulaire utilisés par le micro-organisme anodophilic **[71].**

La consommation d'acétate par le microorganisme acetoclastic (X_m) est décrite par la réaction suivante **[71] :**

$$C_2H_4O_2 \rightarrow CH_4 + CO_2 \quad (3.4)$$

La consommation d'hydrogène par le microorganisme hydrogénotrophic (X_h) est décrite par la réaction chimique (3.5):

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \quad (3.5)$$

2- Bilans de matière

Les bilans de masse du modèle de substrat et des microorganismes peuvent être décrits par les équations (3.6), (3.7), (3.8) et (3.9). Ce modèle d'équations a été développé et modifié par Pinto et al. **[72]** en 2010 sur la base de modèle de digestion anaérobie (ADM) proposé par Bernard et al. **[73]** en 2001.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{F_{in}}{V}(S_0 - S) - q_{max,a}\frac{S}{K_{S,a}+S}\frac{M_{ox}}{K_M+M_{ox}}xa - q_{max,m}\frac{S}{K_{S,m}+S} \quad (3.6)$$

$$\frac{dxa}{dt} = \mu_{max,a}\frac{S}{K_{S,a}+S}\frac{M_{ox}}{K_M+M_{ox}}xa - K_{d,a}x_a - \alpha_1 x_a \quad (3.7)$$

$$\frac{dxm}{dt} = \mu_{max,m}\frac{S}{K_{S,m}+S} - K_{d,m}x_m - \alpha_1 x_m \quad (3.8)$$

$$\frac{dxh}{dt} = \mu_{max,h}\frac{H_2}{K_h+H_2} - K_{d,h}x_h - \alpha_2 x_h \quad (3.9)$$

3- Biofilm

La formation et la rétention de biofilm dans chaque couche est fondée sur une des deux phases de croissance ; chaque couche est supposé contenir plus que le maximum de concentration de la biomasse (X_{max}) **[71].**

Les constantes de biofilm peuvent être définies comme suit :

$$\begin{cases} \alpha_1 = \frac{(\mu_a - K_{d,a})xa + (\mu_m - K_{d,m})xm}{xa+xm} \quad \text{Si} \quad (x_a + x_m) \geq X_{max,1} & (3.10) \\ \alpha_2 = \mu_h - K_{d,h} \quad \text{Si} \quad x_h \geq X_{max,2} & (3.11) \end{cases}$$

Où X_{max} est le maximum de concentration de la biomasse réalisée dans la couche (1 ou 2).

4- Bilan de matière pour l'intracellulaire

Les équations suivantes peuvent être écrites pour chaque microorganisme anodophilic :

$$M_{total} = M_{red} + M_{ox} \quad (3.12)$$

$$\frac{dM_{ox}}{dt} = \frac{\gamma}{V.x_a}\frac{I_{MEC}}{mF} - Y_M q_{max,a}\frac{S}{K_{S,a}+S}\frac{M_{ox}}{K_M+M_{ox}} \quad (3.13)$$

Où M_{ox} est la fraction oxydée du médiateur par le microorganisme anodophilic, M_{red} est la fraction réduite du médiateur par le microorganisme anodophilic, M_{tot} est la fraction totale de médiateur par micro-organisme **[71].**

5- Equations cinétiques

En utilisant les équations de Monod, les équations suivantes peuvent être écrites **[71]** :

$$\mu_a = \mu_{max,a}\frac{S}{K_{S,a}+S}\frac{M_{ox}}{K_M+M_{ox}} \quad (3.14)$$

$$\mu_m = \mu_{max,m}\frac{S}{K_{S,m}+S} \quad (3.15)$$

$$\mu_h = \mu_{max,h}\frac{H_2}{K_h+H_2} \quad (3.16)$$

6- Quantité d'hydrogène produite

Pour l'électrolyse microbienne, la quantité d'hydrogène produite dans le compartiment cathodique (Q_{H_2} est exprimée en ml $H_2.d^{-1)}$ est donnée par l'équation (3.17) **[71]** :

$$Q_{H_2} = Y_{H_2}\left(\frac{I_{MEC}}{mF}\frac{RT}{p}\right) - Y_h\mu_h x_h V \quad (3.17)$$

Les unités et les valeurs des paramètres du modèle utilisé pour les études de simulation sont regroupés dans le Tableau 3.2

Tableau 3.2 Paramètres du modèle **[64,71]**

Paramètres	Description	Valeurs	Dimensions
F	Constante de Faraday	96485	A.S/mole
R	Constante des gaz parfait	8.31	J/kmole
P	Pression de la cathode	1	Atm
$q_{max,a}$	Vitesse maximale de la réaction du microorganisme anodophilic	13.14	mg-A/mg-x.j
$q_{max,m}$	Vitesse maximale de la réaction du microorganisme acetoclastic	14.12	mg-A/mg-x.j
m	Nombre d'électrons transférés par mole de médiateur	2	/
γ	Masse molaire du médiateur	663400	mg/mole
M_{tot}	Fraction du médiateur	0.05	mg-M/mg-x
$\mu_{max,a}$	Taux de croissance maximum du microorganisme acetoclastic	0.3	j^{-1}
$\mu_{max,m}$	Taux de croissance maximum du microorganisme anodophilic	1.97	j^{-1}
$\mu_{max,h}$	Taux de croissance maximum du microorganisme hydrogenotrophic	0.5	j^{-1}
$K_{s,a}$	Constante (Monod) de demi-débit du microorganisme anodophilic	20	mg-A/l
$K_{s,m}$	Constante (Monod) de demi-débit du microorganisme acetoclastic	80	mg-A/l
K_M	Constante de demi-débit du médiateur	0.01	mg-M/l
H_2	Saturation d'H_2 en eau	1	mg-A/l
K_h	Constante de demi-débit	0.001	mg/l
Y_{H2}	Efficacité de la cathode	0.8	/
Y_h	Rendement de consommation d'H_2 par le microorganisme acetoclastic	0.05	ml-H_2/mg-$x^{-1}d^{-1}$
T	Température de l'anode	303.15	K
$K_{d,a}$	Taux de décroissance du microorganisme anodophilic	0.04	j^{-1}

$K_{d,m}$	Taux de décroissance du microorganisme acetoclastic	0.01	j^{-1}
$K_{d,h}$	Taux de décroissance du microorganisme hydrogenotrophic	0.01	j^{-1}
V	Volume de compartiment anodique	10	l
S_0	Concentration initiale du substrat	2000	mg-S/l
X_{h0}	Concentration initiale du microorganisme hydrogenotrophic	10	mg-x/l
X_{a0}	Concentration initiale de microorganisme anodophilic	1	mg-x/l
X_{m0}	Concentration initiale de microorganisme acetoclastic	50	mg-x/l
F_{in}	Débit entrant	2.5	l/j
Y_M	Rendement oxydé du médiateur	34.85	mg-M/mg-A
M_{ox}	Fraction oxydée du médiateur	0.2	mg-M/mg-x

3.4. RESOLUTION NUMERIQUE DU MODELE

La résolution de la plupart des équations différentielles requiert donc l'utilisation de méthodes numériques. Chacune de ces méthodes peut être appliquée à la résolution de la plupart des équations différentielles **[74].**

3.4.1. Méthode de Runge-Kutta à pas unique

Les méthodes de Runge-Kutta sont bien utilisées dans la pratique, car elles présentent plusieurs avantages (facilité de programmation, stabilité de la solution, modification simple du pas et la connaissance de la condition initiale suffit pour intégrer l'équation différentielle). Les inconvénients de cette méthode se résument au temps de calcul lent et à la difficulté de l'estimation de l'erreur locale **[74].**

- **Méthode de Runge-Kutta d'ordre 2**

La méthode de Runge-Kutta **(**RK) du deuxième ordre produit deux coefficients k_1 et k_2, qui permettent d'écrire les relations suivantes:

$k_1 = h*f(x_n, y_n)$ (3.18)

$k_2 = h*f(x_n + h/2, y_n + k_1/2)$ (3.19)

$y_{n+1} = y_n + k_2$ (3.20)

Cette méthode exige donc deux évaluations de f. Pour obtenir plus de précision, on double le temps de calcul en procédant à 4 évaluations de f **[74].**

❖ **Méthode de Runge-Kutta d'ordre 4**

La méthode de RK du quatrième ordre produit quatre coefficients k_1, k_2, k_3 et k_4 qui permettent d'écrire:

$k_1 = h*f(x_n, y_n)$ (3.21)

$k_2 = h*f(x_n + h/2, y_n + k_1/2)$ (3.22)

$k_3 = h*f(x_n + h/2, y_n + k_2/2)$ (3.23)

$k_4 = h*f(x_n + h, y_n + k_3)$ (3.24)

$y_{n+1} = y_n + k_1/6 + k_2/3 + k_3/3 + k_4/6$ (3.25)

La méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 (RK4) exige donc 4 évaluations de f, ce qui peut être gênant si f est compliquée **[74].**

3.5. RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce travail et après la résolution du modèle par la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 sur Matlab par la fonction Ode45, on a évalué l'effet de la variation du courant d'électrolyse microbien, l'effet des différentes modifications de concentrations initiales des substrats et des microorganismes et l'effet de variation de volume du compartiment anodique sur les réponses du modèle.

3.5.1. Influence du courant (I_{MEC})

Les figures 4.2 à 4.5 illustrent des résultats numériques pour différentes valeurs du courant (I_{MEC}). Le courant a été varié de 10 à 90mA.

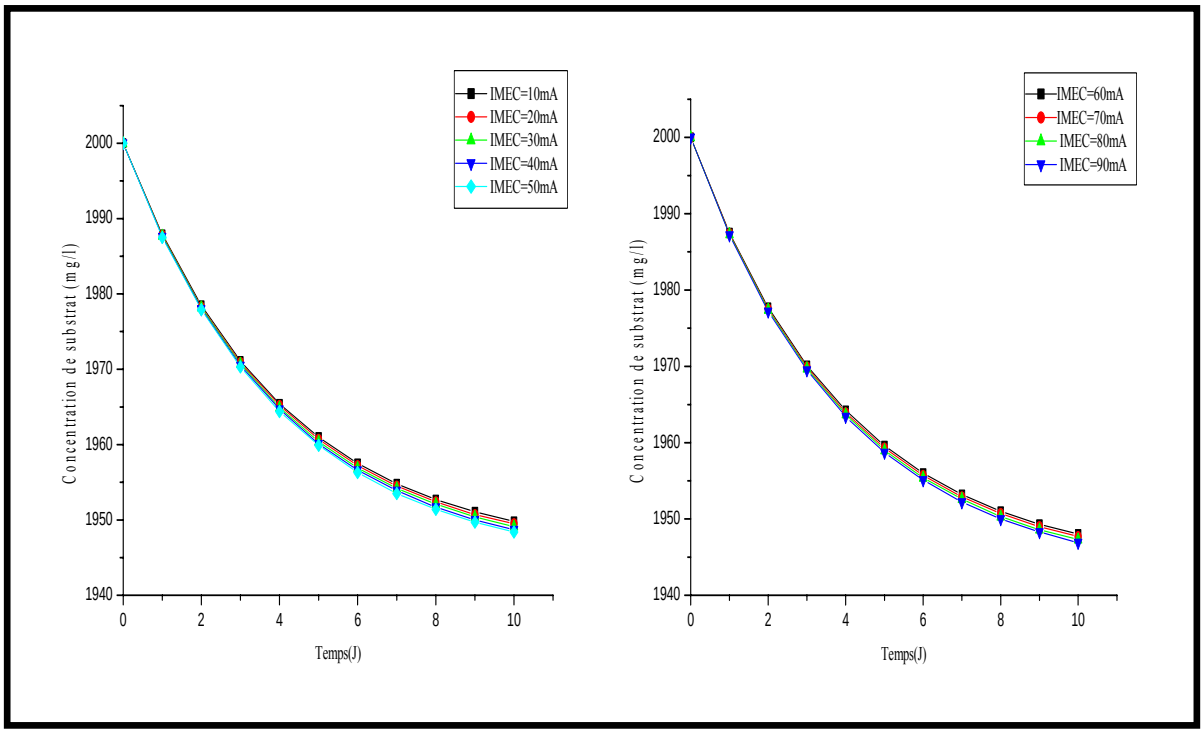


Figure 3.2. Variation de la concentration de substrat (S) en fonction du temps

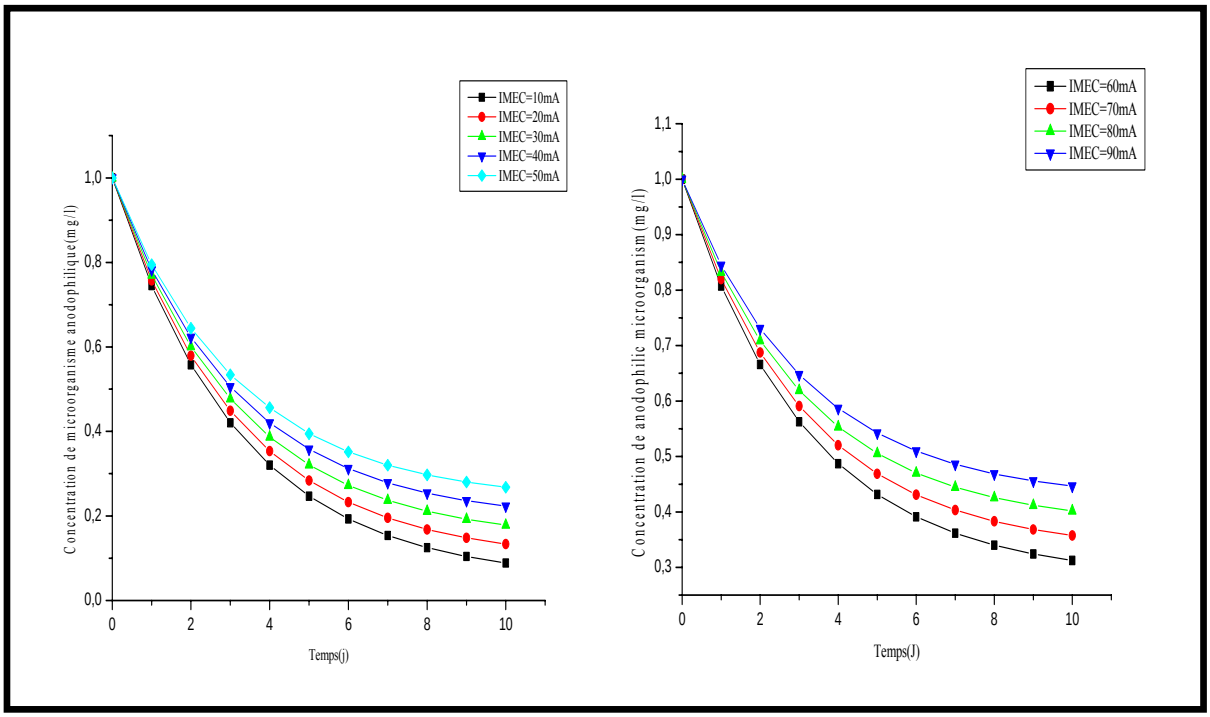


Figure 3.3. Variation de la concentration de microorganisme anodophilic en fonction du temps

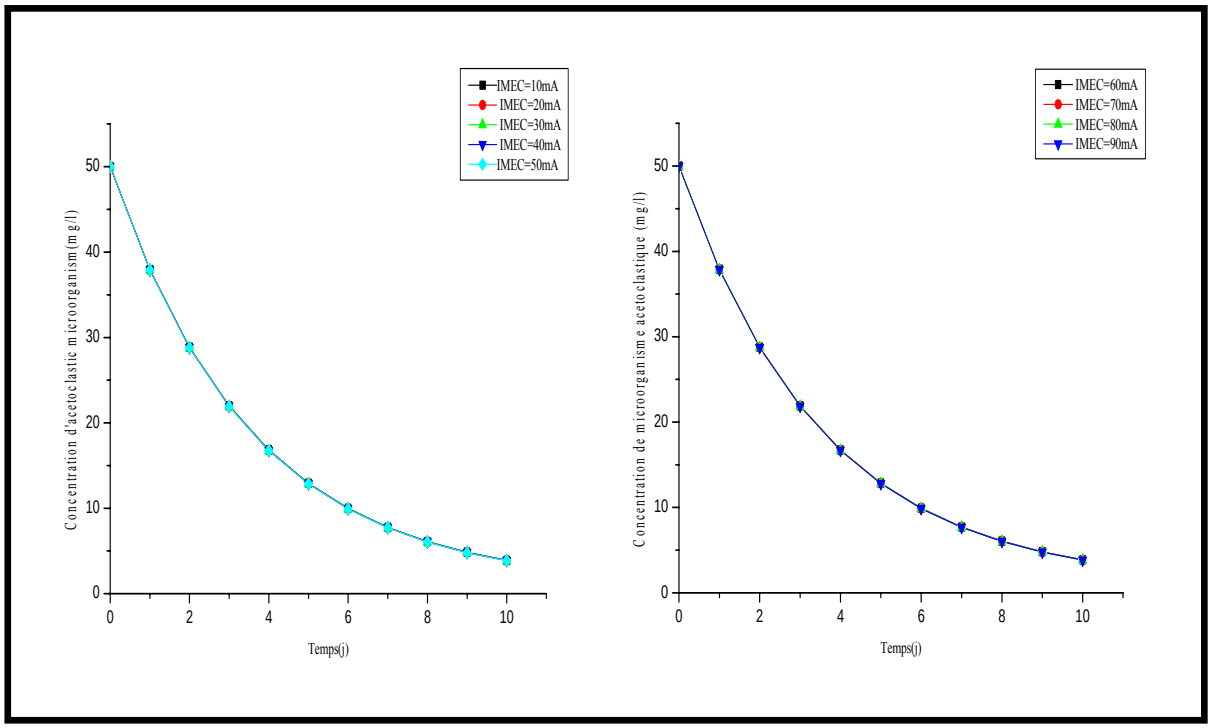


Figure 3.4. Variation de la concentration de microorganisme acetoclastic (X_m) en fonction du temps

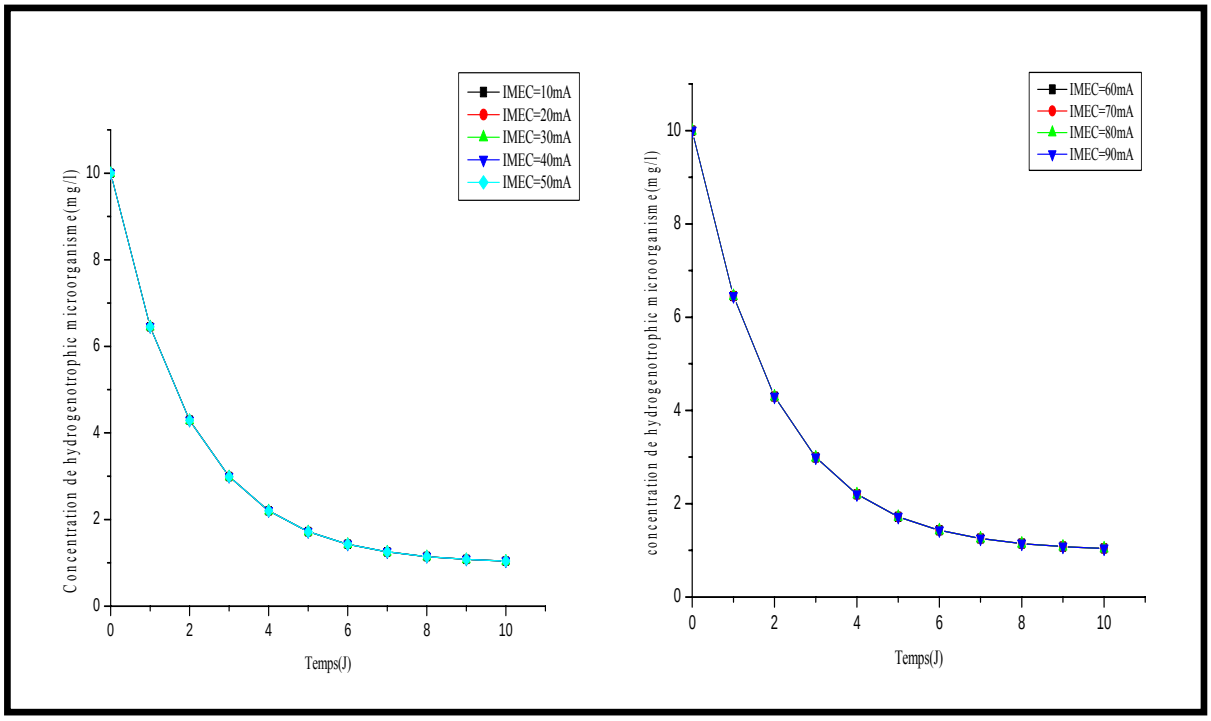


Figure 3.5. Variation de la concentration de microorganisme hydrogenotrophic (X_h) en fonction du temps

D'après ces résultats, on remarque que la concentration du substrat et celle des microorganismes (anodophilic, acetoclastic et hydrogenotrophic) diminuent avec l'augmentation du temps.

Il ressort clairement de la figure 3.2 representant la variation de la concentration du substrat en fonction du temps que la concentration du substrat diminue en fonction du temps et cela pour toutes les valeurs de courant étudié. On remarque également que la concentration en substrat diminue fortement avec l'augementation du courant 'I_{MEC}'. En effet, en faisant varier le courant de 10 à 90mA, la concentration en substrat varie de 2000 à 1940 mg/l, au temps (t=10 jours). Cela peut être expliqué par le fait que l'augmentation du courant 'I_{MEC}' favorise la consommation du substrat. Ainsi, la source de carbone est consommée par le microorganisme hydrogenotrophic à des taux supérieurs en augmentant l'intensité du courant 'I_{MEC}' **[64].**

La figure 3.3 represente les variations de la concentration de microorganismes anodophilics en fonction du temps. On note que la concentration de ces microorganismes diminue avec l'augmentation du temps et cela pour toutes les valeurs de courant étudié. On remarque également que la concentration de microorganismes anodophilics diminue avec l'augmentation du courant 'I_{MEC}'. En effet, en faisant varier le courant de 10 à 90mA, la concentration en microorganismes varie de 1 à 0.44 mg/l, au temps (t=10 jours). Cela signfie que le taux de formation de méthane peut étre réduit au niveau de la couche 1 (voir Figure 3.1) afin que le taux de formation de l'hydrogéne à la cathode (couche 2) soit augmenté **[64].**

La figure 3.4 montre la variation de la concentration de microorganisme acetoclastic en fonction du temps. On peut ainsi constater que la concentration initiale de l'acetoclastic a chuté de 50 vers 5mg/l avec l'augmentation du temps et cela pour toutes les valeurs du courant étudié. On remarque également aucun variation lorsqu'on augmente le courant 'I_{MEC}'. Dans ce processus, le microorganisme acetoclastic a consommé la plupart du carbone pour produire du méthane et du dioxyde de carbone (la réaction 3.4 se produit à l'anode de biofilm 1). Selon l'équation 3.8 du modèle de l'electrolyse microbienne, la concentration [X_m] est indépendante de la valeur de I_{MEC}.

La figure 3.5 montre la variation de la concentration de microorganisme hydrogenotrphic en fonction de temps. La concentration initiale de hydrogenotrophic est de 10mg/l puis diminue à 1mg/l avec l'augmentation du temps et cela pour toutes les valeurs de courant étudié. On ne remarque aucune variation si on augmente le courant 'I_{MEC}'. Cela signifie que l'apparition de l'activité métabolique et le microorganisme est consommé totalement par le substrat **[64].** L'augmentation de la consommation de la matiére organique par ce

microorganisme coincide avec l'augmentation de la production de gaz (hydrogéne). Selon l'équation 3.9 du modèle de l'electrolyse microbienne, la concentration [X_h] est indépendante de l'intensité de courant I_{MEC}.

3.5.2. Influence de la concentration initiale de substrat

La concentration initiale de substrat [S] a été variée de 2000 jusqu'à 500mg/l dans le but d'évaluer son effet sur la concentration de métabolites et la production d'hydrogène. Les résultats numériques obtenus sont présentés sur les figures 3.6 à 3.8, respectivement.

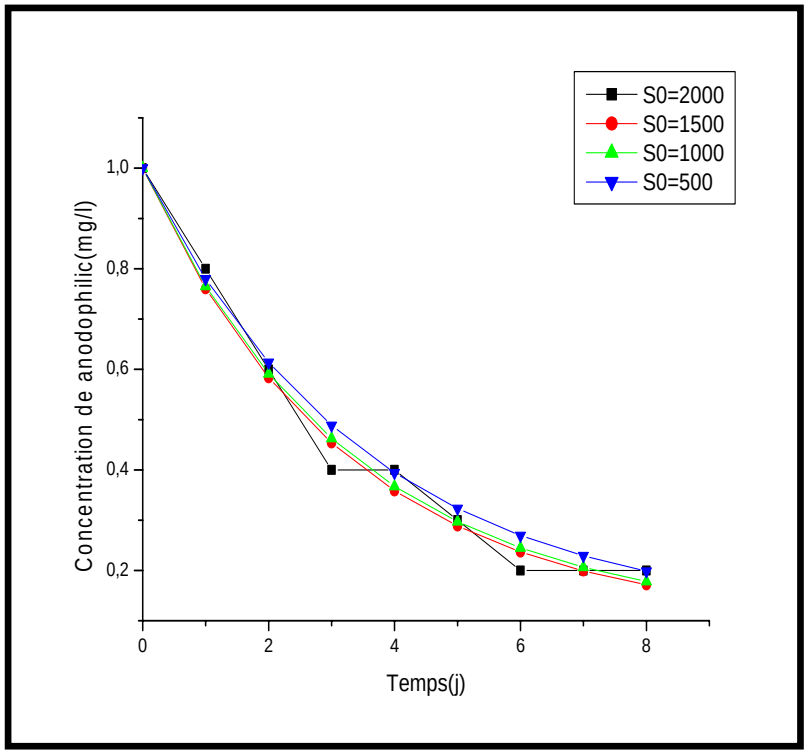


Figure 3.6. Variation de la concentration de microorganisme anodophilic (X_a) en fonction du temps

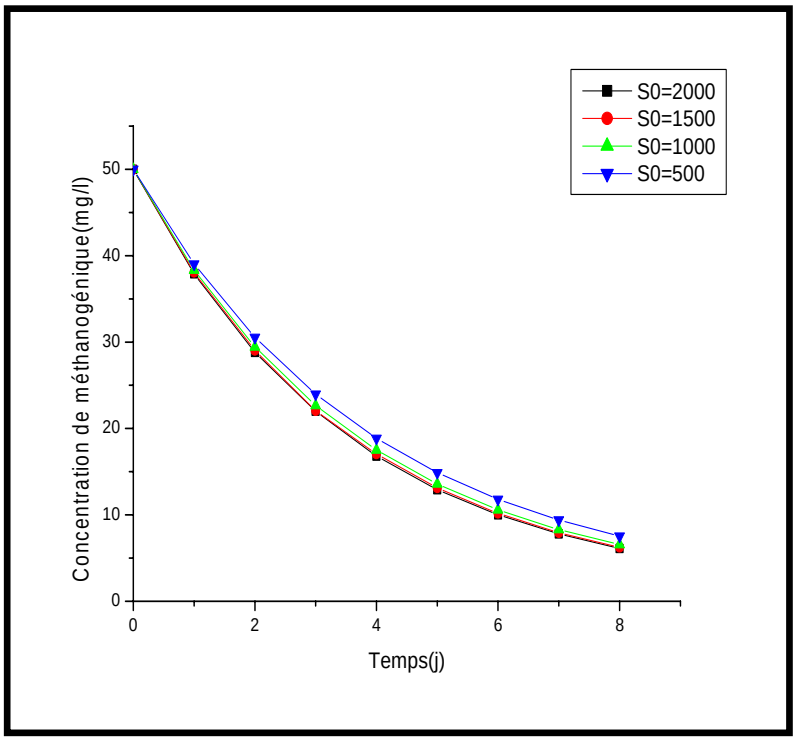


Figure 3.7. Variation de la concentration de microorganisme acetoclastic (X_m) en fonction du temps

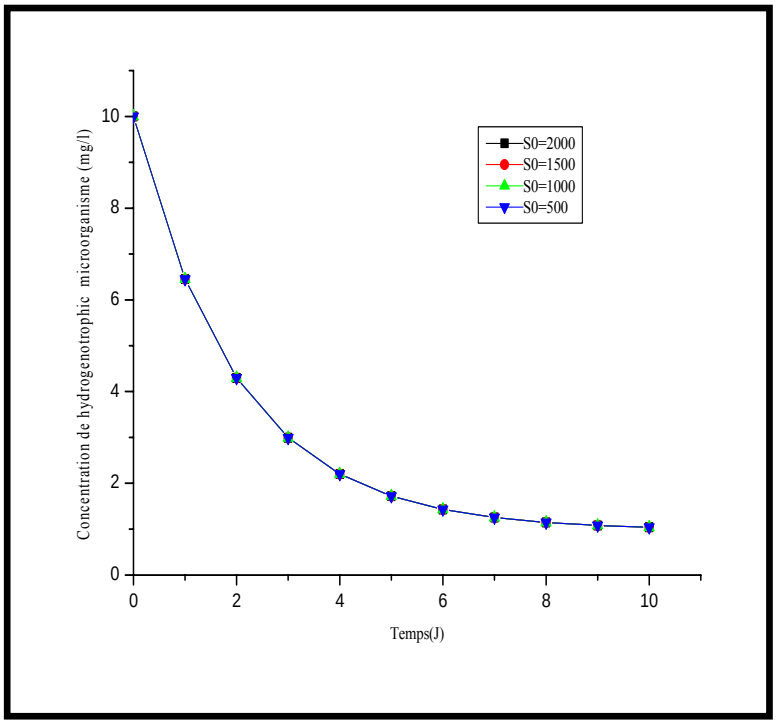


Figure 3.8. Variation de la concentration de microorganisme hydrogenotrophic (X_h) en fonction du temps

D'après ces résultats, on remarque que la concentration des microorganismes (anodophilic, acetoclastic et hydrogenotrophic) diminue avec l'augmentation du temps.

Il ressort clairement de la figure 3.6 representant la variation de la concentration de microorganisme anodophilic en fonction du temps que la concentration de ce dernier diminue en fonction du temps et cela pour différentes valeurs de la concentration de substrat. On remarque également que la concentration en microorganisme anodophilic diminue avec la diminution de la concentration du substrat '[S]'. En effet, en faisant varier la concentration du substrat de 2000 à 500mg/l, la concentration en microorganisme anodophilic varie de 1 à 0.158 mg/l, au temps (t=10jours)

La figure 3.7 présente la variation de la concentration de microorganisme acetoclastic en fonction de temps. L'analyse de cette figure permet de voir que la concentration de ce microorganisme diminue en fonction du temps et cela pour différents valeurs de la concentration de substrat. On remarque également que la concentration en microorganisme acetoclastic diminue avec la diminution de la concentration du substrat '[S]'. La concentration en microorganisme acetoclastic diminue de 50 à 4.95 mg/l, au temps (t=10jours).

La figure 3.8 montre la variation de la concentration de microorganisme hydrogenotrphic en fonction de temps. La concentration initiale de l'hydrogenotrophic est de 10mg/l puis elle diminue à 1mg/l avec l'augmentation du temps et cela pour toutes les valeurs de la concentration du substrat. Par ailleurs, on ne remarque aucune variation si on diminue la concentration du substrat '[S]'. Ce résultat est décrit par l'équation 3.9 du modèle d'electrolyse microbienne. La concentration $[X_h]$ est indépendante de la concentration du substrat [S].

3.5.3. Influence de la concentration initiale de microorganisme acetoclastic

En faisant varier la concentration initiale de microorganisme acetoclastic (X_m) de 50 à 10mg/l, on a obtenu les résultats représentés dans les figures 3.9 à 3.11, respectivement.

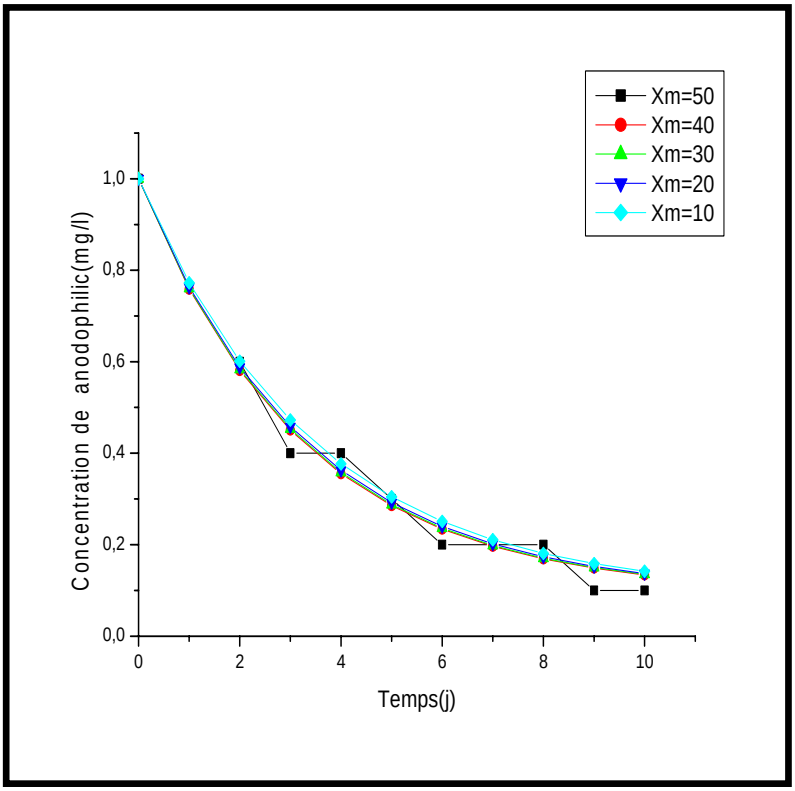


Figure 3.9 Variation de la concentration de microorganisme anodophilic (X_a) en fonction du temps

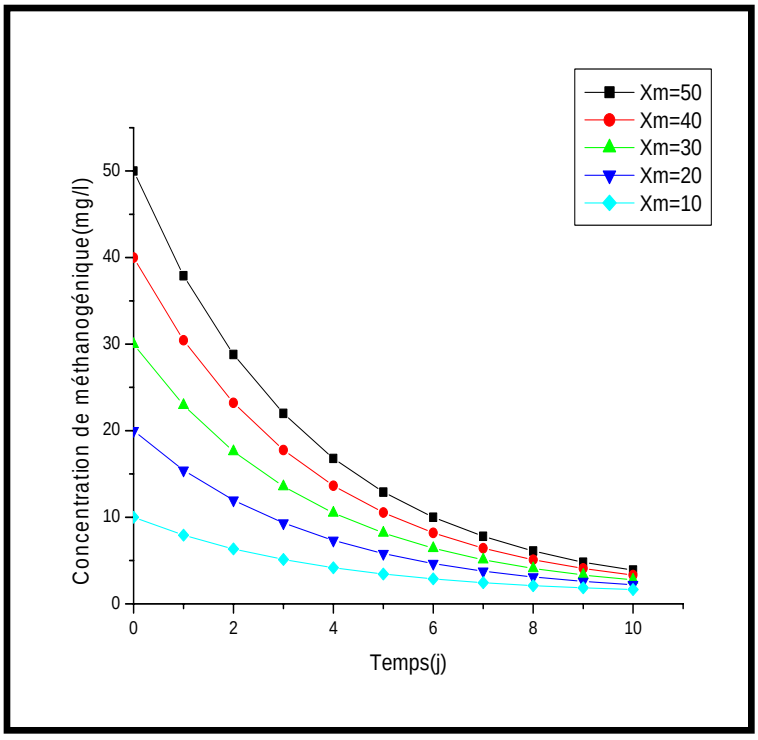


Figure 3.10. Variation de la concentration de microorganisme acetoclastic (X_m) en fonction du temps

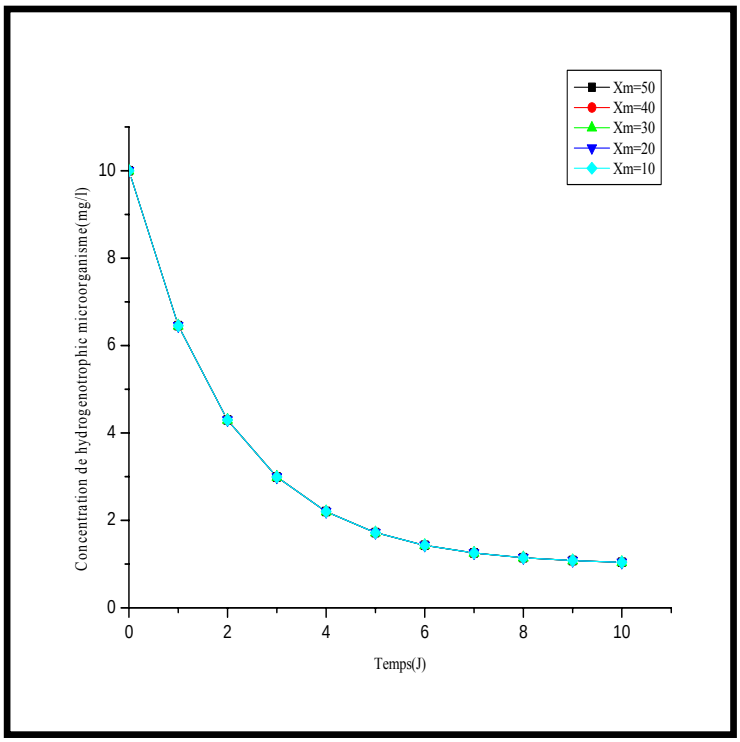


Figure 3.11. Variation de la concentration de microorganisme hydrogenotrophic (X_h) en fonction du temps

L'examen des différentes figures permet de faire les constatations suivantes :

- la concentration de microorganisme anodophilic diminue en fonction de temps et cela pour toutes les valeurs de la concentration de microorganisme acetoclasic [X_m], qui, elle, varie de 50 à 10 mg/l,
- la concentration de microorganisme acetoclastic (X_m) ainsi que la concentration de microorganisme hydrogenotrophic (X_h) diminuent en fonction de temps .
- par ailleurs, on ne remarque aucune variation si on diminue la concentration de microorganisme acetoclastic [X_m]. Ce résultat est confirmé par l'équation 3.9 du modèle d'electrolyse microbienne où [X_h] est indépendante de [X_m]. Les microorganismes sont utilisées pour catalyser les réaction électrochimiques(oxydation-réduction).

3.6. QUANTITE D'HYDROGENE PRODUITE

Selon l'équation 3.17, la quantité d'hydrogène produite est fonction du courant (I_{MEC}) et du volume de compartiment anodique (V). Les effets de ces deux paramètres sur la quantité d'hydrogène produite ont été évalués.

3.6.1. Influence du courant (I_{MEC})

Les figures 3.12 à 3.15 illustrent les résultats numériques obtenus la quantité d'hydrogène produite pour différentes valeurs du courant (I_{MEC}). Ce dernier a été varié de 5 à 40mA et le volume de réacteur est de 10 l.

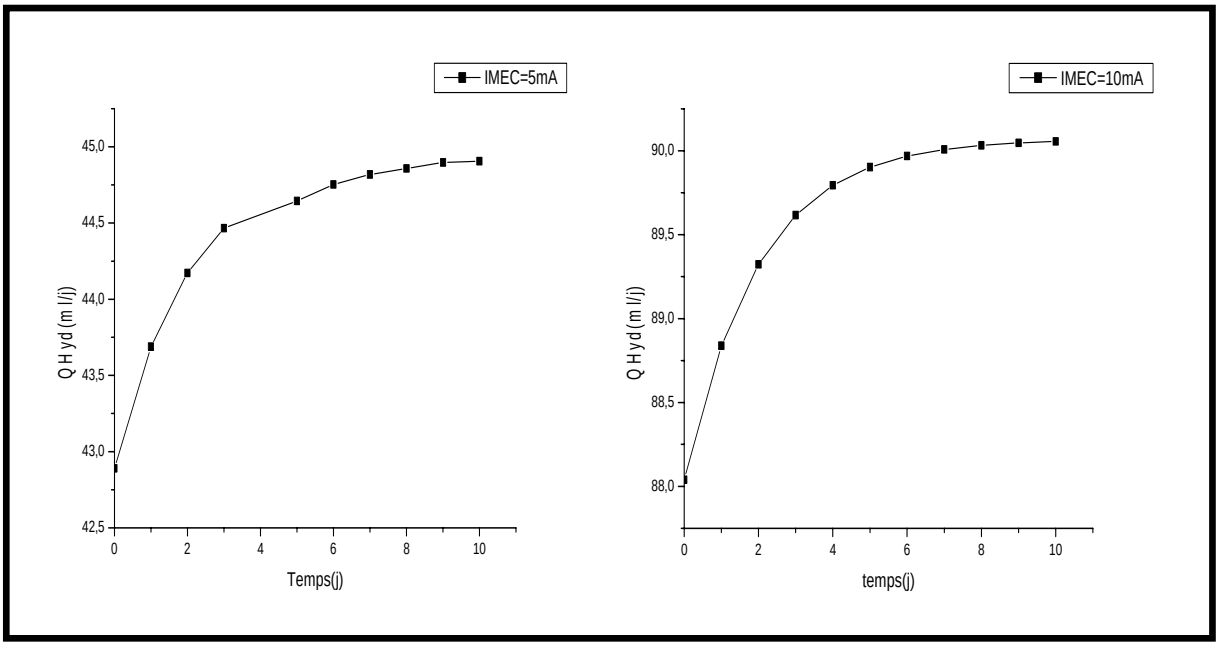


Figure 3.12. Variation de la quantité d'hydrogène en fonction du temps (IMEC=5 et 10mA)

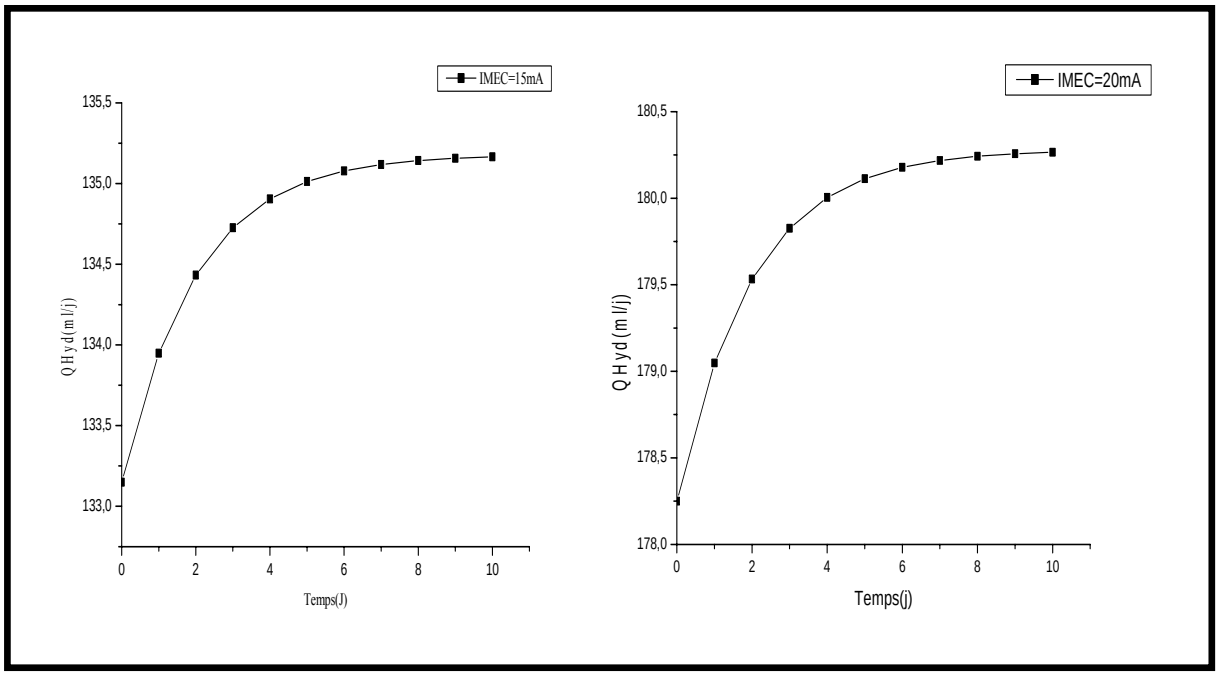


Figure 3.13. Variation de la quantité d'hydrogène en fonction du temps (IMEC=15 et 20mA)

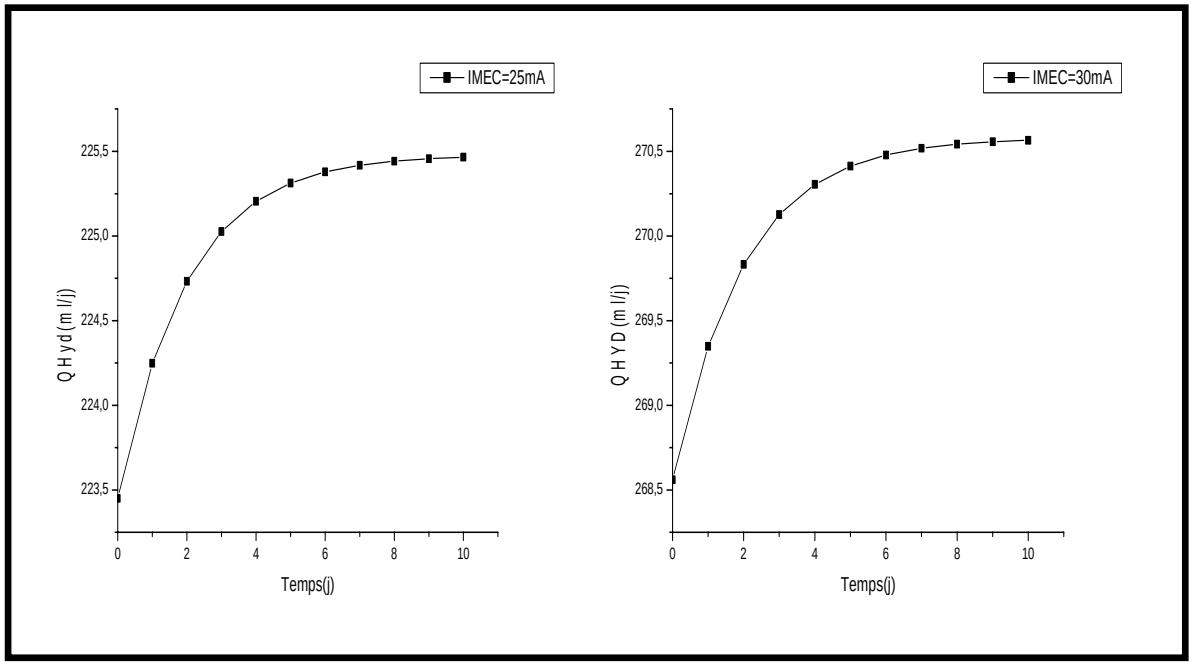


Figure 3.14. Variation de la quantité d'hydrogène en fonction du temps (IMEC=25 et 30mA)

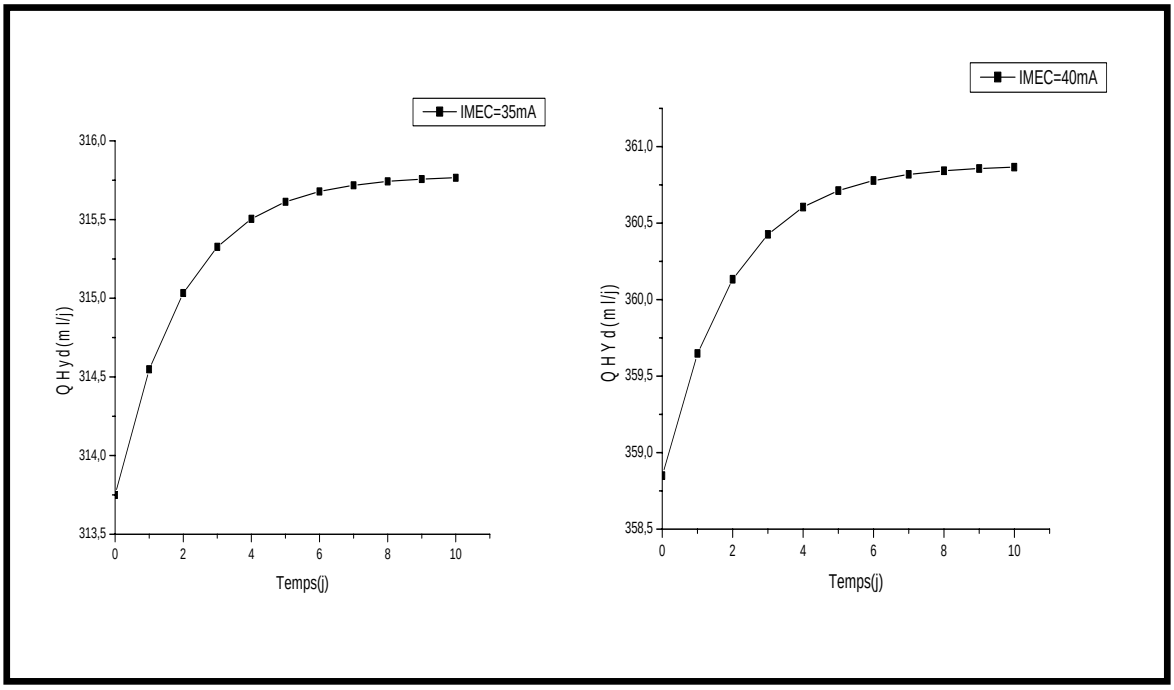


Figure 3.15. Variation de la quantité d'hydrogène en fonction du temps(IMEC=35 et 40mA)

Il apparait sur les figures 3.12 à 3.15 deux zones bien distinctes :

- Une premiére zone où l'on constate une augmentation de la quantité d'hydrogéne en fonction du temps. Au bout de cinq jours de réaction, on remarque une production de 90% d'hydrogéne correspondant à des valeurs de **44.7** ml/j et **360.71** ml/j, pour des intensités de courant de 5 et 40mA, respectivement.
- Une seconde zone où il y a un ralentissement de la quantité d'hydrogéne. En effet, au bout de six jours de réaction, on atteint un taux de production d'hydrogéne de 95%. Cette quantité tend à devenir constante et égale à **44.9** et **360.86** ml/j, pour des intensité de 5 et 40mA, respectivement.

La seconde zone peut étre expliqué par le fait que la quantité d'hydrogéne produite atteint son taux de production maximal.

On peut constater qu'il existe une relation étroite entre le courant et la quantité d'hydrogène produite. La quantité d'hydrogène produite a fortement augmenté avec le temps en raison de la réduction du substrat et cela pour toutes les valeurs de courant étudié. On remarque également que la quantité d'hydrogène produite augmente avec l'augmentation du courant 'I_{MEC}', puis se stabilise avec le temps.

L'effet de production de méthane dans cette simulation n'a pas été observé car le microorganisme acetoclastic est incapable de concurrencer le microorganisme anodophilic **[64].**

3.6.2. Influence du volume de compartiment anodique

Le volume de compartiment anodique est un paramètre important de l'électrolyse microbienne, il est amélioré par la réduction de l'écartement des électrodes et par l'augmentation de surface d'électrodes ou du volume de la cellule **[64].**

La figure 3.16 indique l'effet de la variation de volume sur la production d'hydrogène. Le volume a été varié de 3 à 24 litres.

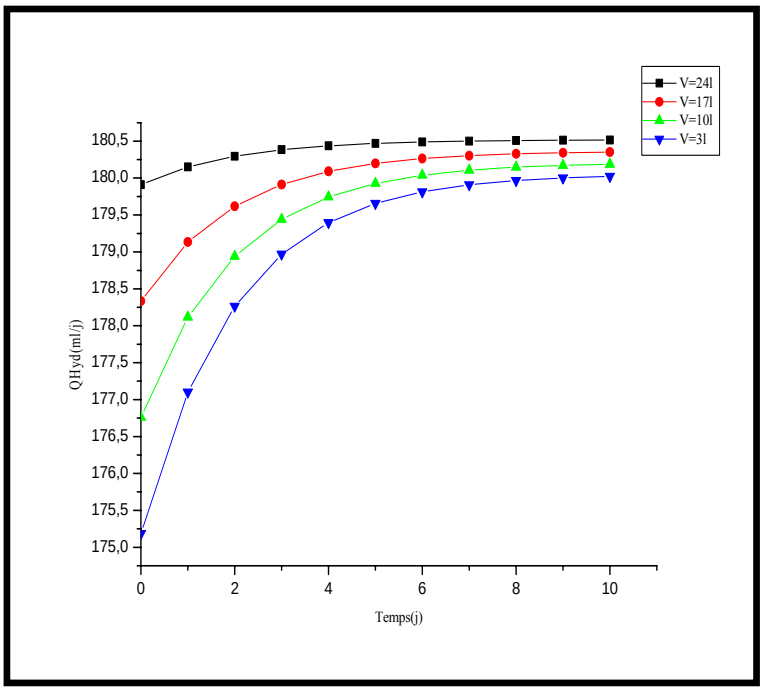


Figure 3.18. Variation de la quantité d'hydrogène en fonction du temps

L'analyse de la figure 3.18 montre que la quantité d'hydrogène produite augmente en fonction du temps et cela pour toutes les valeurs de volume étudié. On observe également que la quantité d'hydrogène produite augmente fortement avec l'augmentation de volume et atteint un maximum pour un volume de 24 litres. C'est en raison de l'augmentation des composés organiques dans le système que les microbes puissent convertir les composés organiques en gaz d'hydrogène **[64].**

3.7. CONCLUSION

Cette étude a été menée sur la modélisation du processus de production microbienne d'hydrogène. Le modèle de l'électrolyse microbienne est basé sur les bilans de matière avec l'intégration des réactions bio-électrochimiques. Il a été utilisé pour tester et analyser en boucle ouverte les résultats de simulation afin d'obtenir le maximum de production d'hydrogène par la variation du courant (I_{MEC}) et du volume de compartiment anodique (V).

D'après les résultats présentés dans ce travail, il a été constaté que la quantité d'hydrogène produite augmente avec l'augmentation du courant d'alimentation et du volume de compartiment anodique.

CHAPITRE 04 :

EVALUATION DES EFFETS DES FACTEURS SUR LA PRODUCTION D'HYDROGENE A L'AIDE D'UN PLAN D'EXPERIENCE

4.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, on se propose d'étudier l'influence des facteurs sur le débit, le rendement de production d'hydrogène et la concentration des métabolites (temps, pH, nature des métabolites). L'existence d'un grand nombre de facteurs liés à ce processus rend le système difficile à étudier, ce qui nous a conduits à utiliser une stratégie d'expérimentation en utilisant comme outil statistique les plans d'expériences. Cette stratégie est appliquée pour étudier l'effet des différents facteurs sur la réponse du système ainsi que leurs poids respectifs. Une fois les paramètres et leurs effets sont étudiés, on retiendra les facteurs qui ont un effet significatif sur la réponse ; cette démarche permettra de réduire considérablement le nombre de facteurs **[75].**

4.2. PLANIFICATION DES EXPERIENCES

Cette étude est menée en s'appuyant sur la méthodologie des plans d'expériences **[76].** L'objectif de cette étude est de compléter le travail de Hiligsmann par la réalisation et la modélisation en surfaces de réponses afin de déterminer les effets des facteurs sur le débit, le rendement de production d'hydrogène et la concentration des métabolites. Ces facteurs sont le pH, le temps et la nature des métabolites.

En tenant compte de l'importance des facteurs par rapport à l'objectif de l'étude, il est nécessaire de tirer et hiérarchiser ces facteurs selon leur rapport avec le but de l'étude, l'importance de leur influence sur les réponses et leur degré de maîtrisabilité **[77].**

Pour cette étude, on a retenu deux facteurs pour le débit de production d'hydrogène (Tableau 4.1) et deux facteurs pour le rendement de production d'hydrogène et la concentration des métabolites et à qui on a attribué un domaine expérimental quand aux autres facteurs, ils sont systématiquement figés (Tableau 4.2).

Tableau 4.1 Facteurs et domaine expérimental pour le débit de production d'H_2

Variable	Facteur	Domaine expérimental	Unité
X_1	temps	7-19	heur
X_2	pH	4.7-7.3	/

Tableau 4.2 Facteurs et domaine expérimental pour le taux de production d'H_2 et la concentration des métabolites

Variable	Facteur	Domaine expérimental	Unité
X_1	pH	4.7-7.3	/
X_2	Nature des métabolites	A : formate B : acétate C : éthanol	/

Les modèles qui correspondent à cette stratégie sont des modèles quadratiques prédictifs qui s'écrivent comme suivant :

$$Y_1 = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3 X_1^2 + a_4 X_2^2 + a_5X_1X_2 \quad (4.1)$$

Ou Y_1 est la réponse et X_1, X_2 sont les facteurs représentant respectivement le temps et pH.

$$Y_2 = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2\,(B) + a_3 X_2(C) + a_4 X_1^2 + a_5X_1X_2\,(B) + a_6X_1X_2(C) \quad (4.2)$$

Ou Y_2 est la réponse et X_1, X_2 sont les facteurs représentant respectivement le pH et la nature des métabolites.

Le plan d'expérience retenu est formé par une matrice d'expérience 1 constituée de 11 essais (Tableau 4.3), et une matrice d'expérience 2 constituée de 16 essais (Tableau 4.4). Ils seront réalisés dans un ordre aléatoire à l'effet de réduire l'erreur systématique que pourraient subir les mesures de réponses **[75,78].**

Tableau 4.3 Matrice d'expérience 1

N° Exp	Temps (h)	pH
1	7	4.7
2	19	4.7
3	7	7.3
4	19	7.3
5	7	6
6	19	6
7	13	4.7
8	13	7.3
9	13	6
10	13	6
11	13	6

Tableau 4.4 Matrice d'expérience 2

N° Exp	pH	Nature des métabolites
1	4.7	A
2	7.3	A
3	7.3	A
4	6	A
5	4.7	B
6	7.3	B
7	7.3	B
8	6	B
9	4.7	C
10	4.7	C
11	7.3	C
12	6	C
13	4.7	A
14	6	C
15	6	C
16	6	C

4.3. RESULTATS ET DISCUSSION

4.3.1. Etude de la variation du débit de production d'hydrogène

Les résultats des mesures de débit de production d'hydrogène des essais de la matrice d'expérience 1 sont regroupés dans le Tableau 4.5.

Tableau 4.5 Résultats des mesures de la matrice de réponses 1. **[78]**

N° Exp	Débit de production de l'hydrogène (ml H_2/h.l)
1	0
2	90
3	4
4	35
5	8
6	6
7	90
8	38
9	70
10	70
11	70

Le modèle de réponse en fonction de facteurs est donné par l'équation suivante:

$$Y_1=63.421+19.833X_1-17.166X_2-46.552\ X_1^2+10.447\ X_2^2-14.75X_1X_2 \quad (4.3)$$

$$R'^2=0.830$$

Les facteurs influents sur la réponse sont présentés sur le Tableau 4.6.

Tableau 4.6 Facteurs de modélisation

Facteurs	Symboles	Intervalles et niveaux		
Temps(h)	X_1	7	13	19
pH	X_2	4.7	6	7.3

4.3.1. 1. Influence des facteurs sur la réponse retenue

Au terme de la modélisation en surface de réponse, on se propose dans cette partie d'analyser les effets propres des facteurs sur la réponse. A cet effet, on met en évidence dans la figure 4.1, les effets propres de chaque facteur sur la réponse sous forme d'histogramme.

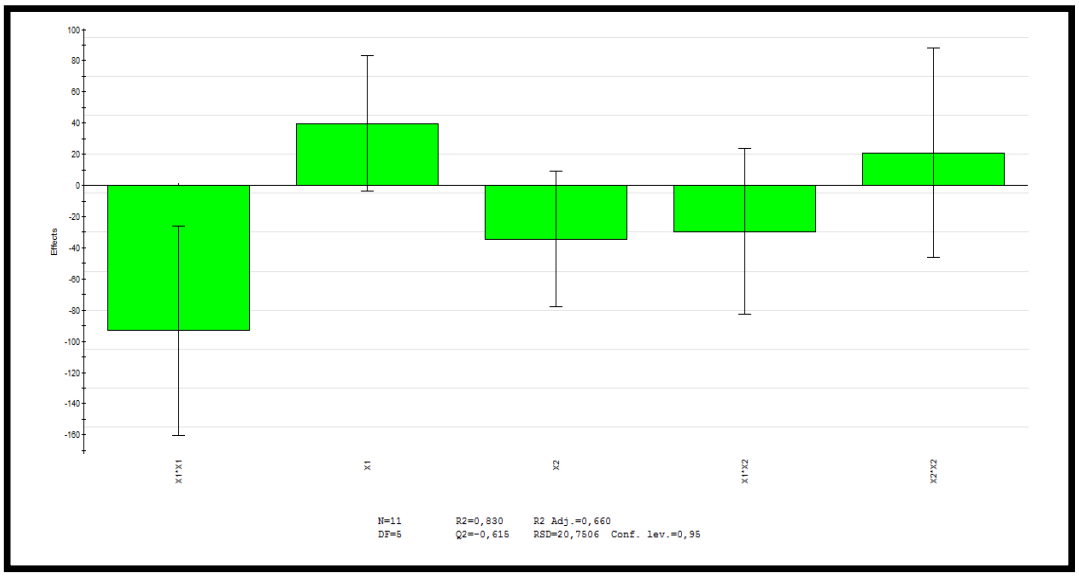


Figure 4.1. Effet des facteurs sur la réponse 1

D'après cette figure, il y a des facteurs qui ont une influence positive sur la réponse et, d'autres qui ont une influence négative sur la réponse.

- L'effet du facteur X_1 est positif sur la réponse Y_1: On remarque une augmentation du débit de production d'H_2 en augmentant la valeur du pH.
- L'effet quadratique de X_1X_1 est négatif sur la réponse Y_1 : La variation du facteur X_1 n'est pas linéaire dans l'intervalle [7-19].
- L'effet du facteur X_2 est négatif sur Y_1 : l'augmentation du temps de la réaction diminue le débit de production de H_2, cela est probablement dû à la quantité d'hydrogène formé, pouvant être consommé par une réaction secondaire ou bien la réaction est inhibée par la concentration croissante de l'H_2.
- L'interaction X_1X_2 à un effet négatif sur la réponse Y_1.
- L'effet quadratique de X_2X_2 est positif.

La figure 4.2 et la figure 4.3 représentent l'effet des facteurs sur le débit de production d'hydrogène. L'analyse de ces figures permet de faire les constatations suivantes:

- Le débit de production d'hydrogène augmente avec le temps jusqu'atteindre l'optimum de 90ml/h.l pour un temps de 15h puis le débit diminue dépassant ce

temps, pendant que la production d'hydrogène augmente continuellement avec l'augmentation du pH.

- Le débit optimal obtenu est de 60ml/h.l pour un pH avoisinant 6.3 et à un temps de 13h.

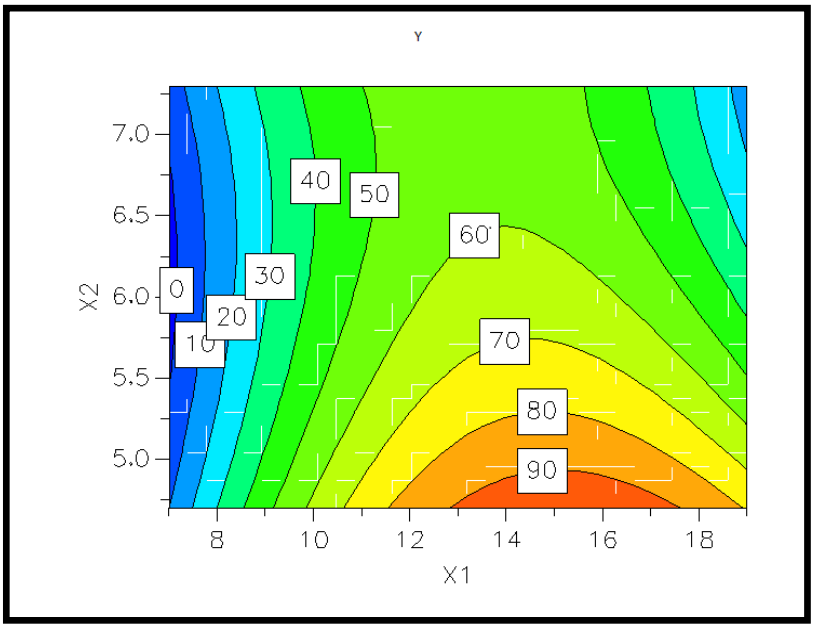


Figure 4.2. Courbe iso-réponses : débit de production de l'hydrogène en fonction du temps et du pH

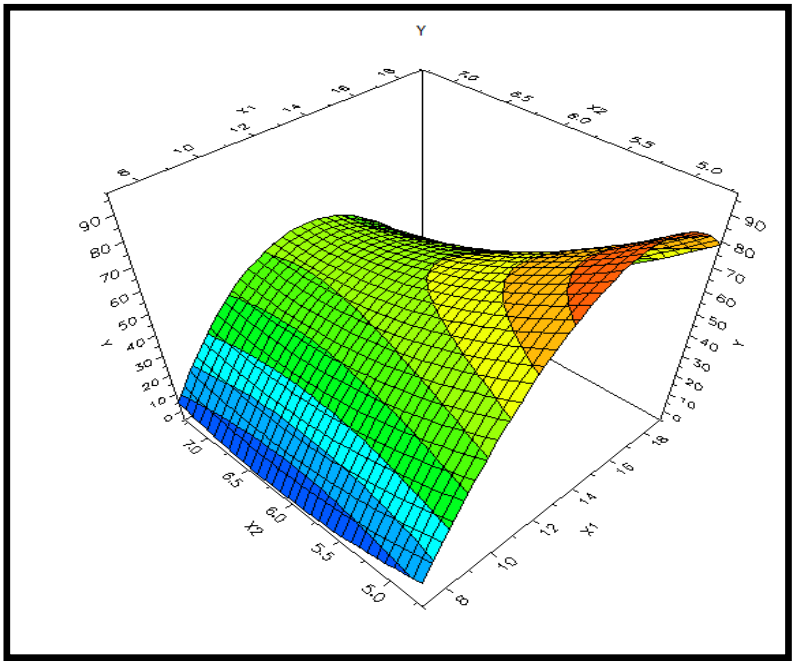


Figure 4.3. Surface de réponses : débit de production de l'hydrogène en fonction du temps et du pH

4.3.2. Etude de la variation du taux de production d'hydrogène et de la concentration des métabolites

Les résultats des mesures de taux de production d'hydrogène et de la concentration des métabolites des essais de la matrice d'expérience 2 sont regroupés dans le Tableau 4.6.

Tableau 4.7 Résultats des mesures de la matrice de réponses 2. **[78]**

N° Exp	Taux de production de l'hydrogène (mol H_2/mol glucose)	Concentration de métabolite (mM)
1	0.44	6
2	1.84	32
3	1.84	32
4	1.4	23
5	0.58	9
6	0.7	11
7	0.7	11
8	0.58	9
9	0	0
10	0	0
11	0.35	5
12	0.1	1
13	0.44	6
14	0.1	1
15	0.1	1
16	0.1	1

Le modèle de réponse 2 en fonction de facteurs est donné par l'équation suivante:

$$Y_2 = 0.657 + 0.307\ X_1 - 0.023X_2\ (B) - 0.521\ X_2\ (C) - 0.014\ X_1^2 - 0.241\ X_1X_2\ (B) - 0.150X_1X_2\ (C) \quad (4.4)$$

Où $R'^2 = 0.988$

4.3.2.1. Influence des facteurs sur le taux de production d'hydrogène et sur la concentration des métabolites

Au terme de la modélisation en surface de réponse, on se propose dans cette partie d'analyser les effets propres des facteurs sur la réponse. A cet effet, on met en évidence dans les figures 4.4 et 4.5, les effets propres de chaque facteur sur la réponse sous forme d'histogramme.

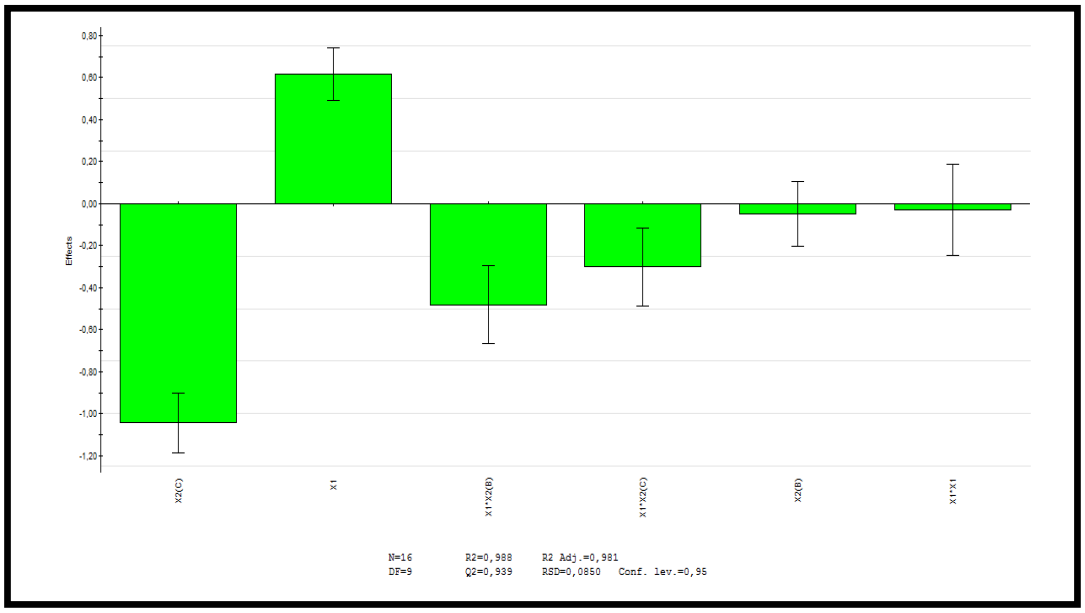


Figure 4.4. Effet des facteurs sur le taux de production d'hydrogène

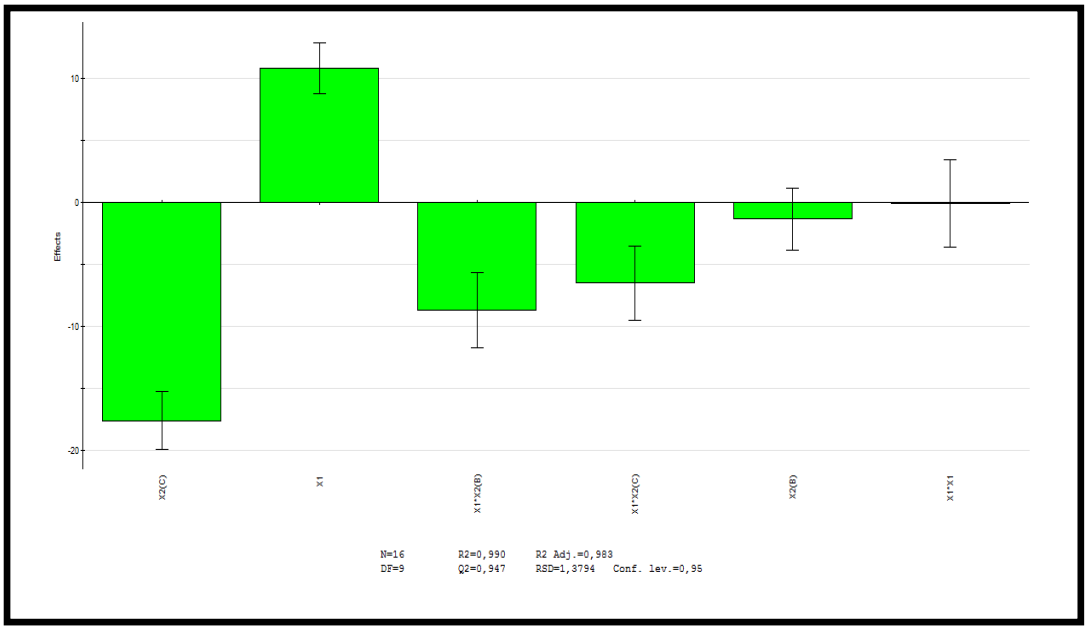


Figure 4.5. Effet des facteurs sur la concentration des métabolites

D'après ces deux figures, on remarque qu'il y a des facteurs qui ont une influence positive sur la réponse et, d'autres facteurs ont une influence négative.

- Le facteur X_1 a une influence positive sur le taux de production et sur la concentration des métabolites ; on remarque également une augmentation du rendement de production d'H_2 et de la concentration des métabolites lorsqu'on augmente la valeur du pH.
- Les facteurs X_2 (C) et X_2 (B) ont une influence négative sur les réponses.
- L'effet quadratique de X_1X_1 influence négativement le taux de production de l'hydrogène et n'a aucune n'influence sur la concentration des métabolites. La variation du facteur X_1 n'est pas linéaire dans l'intervalle [4.7-7.3].
- L'interaction X_1X_2(B) et X_1X_2(C) a un effet négatif sur les deux réponses.

L'étude de la variation de chaque réponse en fonction des facteurs étudiés individuellement est illustrée dans les figures 4.6, 4.7, 4.8 et 4.9, respectivement.

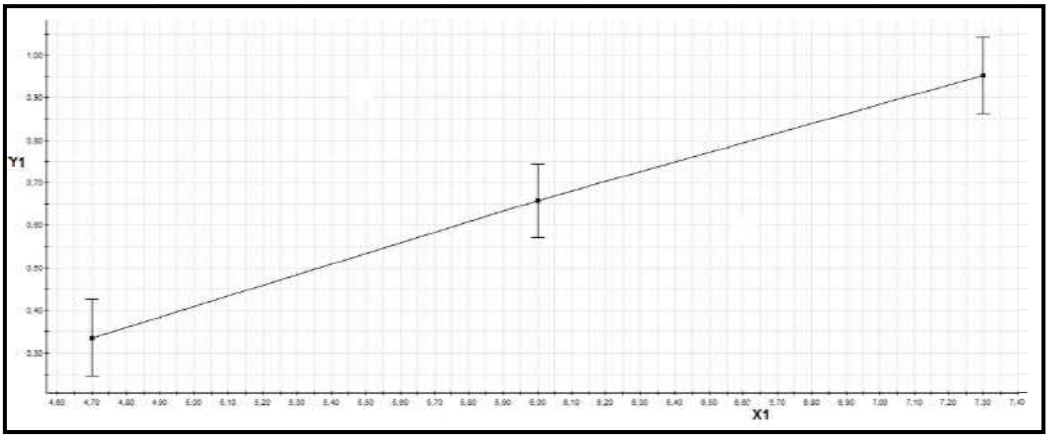


Figure 4.6. Variation du taux de production d'H_2 en fonction du pH.

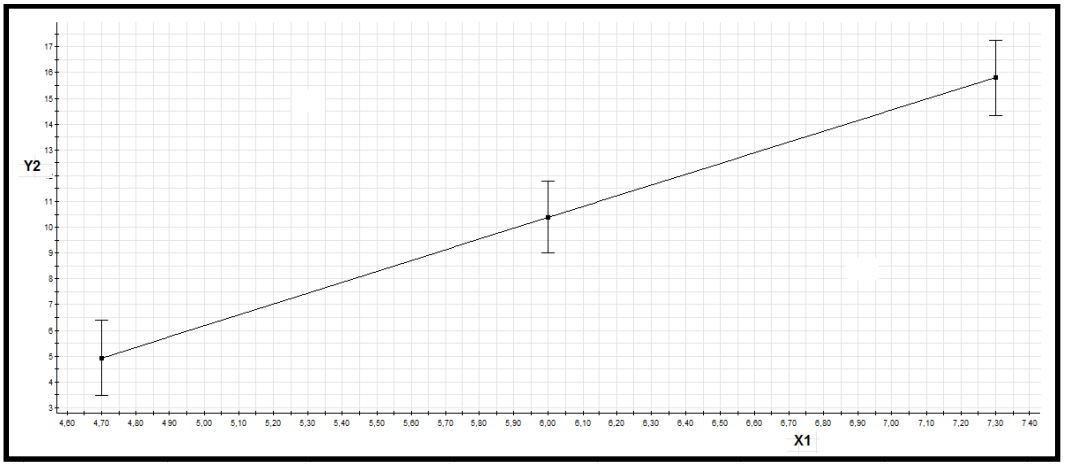


Figure 4.7. Variation de la concentration des métabolites en fonction du pH.



Figure 4.8. Variation du taux de production d'H_2 en fonction de la nature des métabolites.

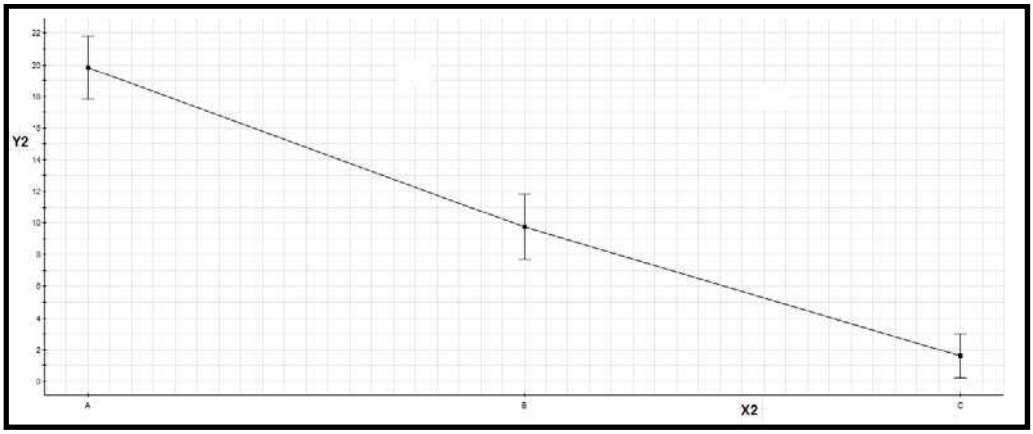


Figure 4.9. Variation de la concentration des métabolites en fonction de la nature des métabolites

La figure 4.6 montre clairement une variation linéaire et progressive de la réponse Y_1 en fonction du facteur X_1. Ainsi, l'augmentation du pH augmente considérablement le taux de production de l'H_2. Ce dernier atteint un rendement optimal à pH=7.30. La variation de la réponse Y_2 sur le facteur X_1 est illustrée dans la figure 4.7. On remarque une variation linéaire et positive de la concentration des métabolites avec l'augmentation de la valeur du pH du milieu réactionnel.

La variation du taux de production d'H_2 en fonction de la nature des métabolites est illustrée dans la figure 4.8. En effet, on remarque clairement lors de cette étude que la nature des métabolites utilisés lors de l'étude est un facteur déterminant sur le taux de production de l'H_2. Le métabolite A (Formate) est un excellent facteur donnant des taux de production d'H_2 de 1.20 mole d'H_2/mole de glucose. Le taux diminue en utilisant le métabolite B (Acétate), et atteint un taux minimal de 0.12 mole d'H_2/mole de glucose en utilisant le métabolite C (Ethanol). La variation de la concentration des métabolites en fonction de la nature des

métabolites a été également étudiée. Les résultats sont illustrés sur la figure 4.9. En effet, on remarque que la concentration en métabolite est optimale lors de l'utilisation du métabolite A, cette dernière diminue considérablement lors de l'utilisation du métabolite B et atteint une concentration minimale avec le métabolite C. Ceci confirme définitivement le choix du métabolite A (Formate), garantissant un meilleur taux de production d'H_2.

4.4. CONCLUSION

Au terme de l'analyse statistique des effets des facteurs sur les réponses, les résultats obtenus ont montré que le débit et le rendement de production d'hydrogène augmentent avec l'augmentation du pH.

L'analyse des graphes obtenus montre que les variables indépendantes ont une influence significative sur les réponses.

L'analyse de variance des réponses a montré que les modèles sont bien corrélés (R'^2, très proche de 1), en assurant un bon réglage du modèle de régression du second ordre avec les données expérimentales.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

La biomasse est aujourd'hui la première ressource énergétique renouvelable sur la planète. De plus, son introduction dans les systèmes énergétiques présente des avantages certains en termes de réduction des émissions de gaz à effet de serre.

L'électrolyse microbienne (MEC) est un nouveau procédé électrochimique qui est capable de produire de l'hydrogène il à une plus grande efficacité par rapport à d'autres processus.

Cette étude décrit le modèle mathématique de MEC pour la production d'hydrogène à partir des eaux usées dans un réacteur en batch.

L'objectif principal de cette étude était de faire un état des lieux des méthodes de production d'hydrogène, à l'instar de sa production à partir de la biomasse, la gazéification à la vapeur d'eau et l'électrolyse.

Notre choix s'est porté sur l'utilisation de la biomasse comme source de production d'hydrogène. Cette méthode s'intègre dans le domaine de la chimie verte.

Cette étude a été menée sur la modélisation du processus de production microbienne d'hydrogène. Le modèle de l'électrolyse microbienne a été utilisé pour tester et analyser les résultats de simulation afin d'obtenir le maximum de production d'hydrogène par la variation du courant (I_{MEC}) et du volume de compartiment anodique (V).

Les principaux résultats trouvés par simulation ont permis de faire les constatations suivantes :

- ✓ la concentration du substrat et celle des microorganismes (anodophilic, acetoclastic et hydrogenotrophic) diminuent avec l'augmentation du temps.
- ✓ la concentration du substrat et de microorganisme anodophilic diminuent avec l'augmentation du courant 'I_{MEC}'.
- ✓ la concentration des microorganismes acetoclastic et hydrogenotrophic sont indépendants du courant 'I_{MEC}' selon l'équation 3.8et 3.9 du modèle de l'electrolyse microbienne.
- ✓ La quantité d'hydrogène produite a fortement augmenté avec le temps.
- ✓ la quantité d'hydrogène produite augmente avec l'augmentation du courant 'I_{MEC}'

- ✓ La quantité d'hydrogène produite augmente fortement avec l'augmentation de volume du compartiment anodique.

Par ailleurs, les résultats obtenus par l'analyse statistique des effets des facteurs sur les réponses en utilisant la méthodologie des plans d'expériences ont permis également de tirer quelques conclusions :

- ✓ le débit et le rendement de production d'hydrogène augmentent avec l'augmentation du pH.
- ✓ les variables indépendants ont une influence significative sur les réponses.
- ✓ L'analyse de variance des réponses a montré que les modèles sont bien corrélés.

Il faut souligner que ce travail est loin d'être achevé. Il serait intéressant d'utiliser d'autres modèles et d'améliorer l'optimisation de modèle d'électrolyse microbienne et développer le système de contrôle. Il serait également très intéressant d'accompagner cette étude théorique par une étude expérimentale afin de valider et corriger les modèles proposés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

[1] M.M. Robert Galley et C. Gatignol, Rapport sur les perspectives offertes par la technologie de la pile à combustible, 2003.

[2] C. Bailleux et P. Clément, L'hydrogène révolutionnaire, Direction des études et Recherches, EDF, Paris, 1989.

[3] CEA (Commissariat à l'Energie Atomique), L'hydrogène, ISSN 1637-5408, 2004.

[4] http://www.echoslogiques.com/carburants1.php, Consulté le: 13/09/2013.

[5] M. Sahli**,** Etude de la production d'hydrogène par électrolyse et pile à combustible, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, 2010.

[6] S. Arab et K. Boussila, Théorie quantique de l'atome d'hydrogène avec impact technologique à haute énergie, Mémoire de Master, Université de Médéa, 2012.

[7] K. Andreassen, Hydrogen production by electrolysis, Hydrogen Power: Theoretical and Engineering solutions, Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, 1998.

[8] C.E.G. Padro et V. Putsche, Survey of the Economics of Hydrogen Technologies, National Renewable Energy Laboratory Technical Report, TP-570-27079, 1999.

[9] C.E .Thomas et al…, Fuel options for the fuel cell vehicle: hydrogen, methanol or gasoline? International Journal of Hydrogen Energy, 25, 551-567, 2000.

[10] M. Viseur**,** Etude de faisabilité de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur alternatif d'énergie, Mémoire de Master, Université libre de Bruxelles, 2007-2008.

[11] P. Malbrunot**,** Mémento de l'hydrogène, fiche 2.1, Association Française de l'Hydrogène, 2003.

[12] A. Safidine, Etude paramétrique du comportement d'une flamme d'hydrogène-oxygène dans un milieu confiné, Mémoire de Master, Université de Médéa, 2011.

[13] http://www.cea.fr/jeunes/themes/les-energies-renouvelables/l... Consulté le : 9/10/2013

[14] J M .Tarascon, Piles à combustible et les différentes filières, Chaire développent durable environnement, énergie et société, 2011.

[15] J. Larminie et A. Dicks, Fuel cell systems explained, Second Edition, John Wiley Sons, Ltd, 2003.

[16] M. Bouhala, Conception et dimensionnement d'un système énergétique Hybride autonome PV/hydrogène /Batteries, Mémoire de Magister, Université de Médéa, 2009.

[17] A. Chambers et al, Hydrogen storage in graphite nanofibres, Journal of physical chemistry, 102, pp4253-4256, 1998.

[18] R. Tinoco, Etude technico-économique de la production d'hydrogène à partir de l'électrolyse haute température pour différentes sources d'énergie thermique, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des Mines de Paris, 2009.

[19] Hidrogeno y pilas de combustible, 2004. (www.ucm.es/info/fisatom/docencia/Masterfisica/Aplicaciones/Hidrogeno%20y%20Pilas%20de%20combustible.ppt).

[20] W. Qian**,** Etude de procédés de conversion de biomasse en eau supercritique pour l'obtention d'hydrogène. Application au glucose, glycérol et bio-glycérol, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2012.

[21] J D. Rollier, Etude théorique et expérimentale du Reformage d'essence assiste par plasma hors équilibre, Thèse de doctorat, Ecole de Mines de Paris, 2006.

[22] P. Thiez, La séquestration du CO_2, Institut Français du pétrole, Paris, 2003.

[23] B. Sorensen, Hydrogen and Fuel cells: Emerging technologies and applications, Elsevier, Academic Press, ISBN: 0-12-655281-9, 2005.

[24] C. François, Production d'hydrogène en boucle chimique, Thèse de doctorat de l'école polytechnique de Montréal, 2012.

[25] P. Marion, S. Vinot, Institut Français du pétrole (IFP), Innovation Energie Environnement, 2009.

[26] P. Reuse, Production d'hydrogène dans un réacteur microstructure, couplage thermique entre le steam reforming et l'oxydation totale du méthanol, Thèse de doctorat de l'école polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003.

[27] L.F. Brown, A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles, International Journal of Hydrogen Energy, 26, 381-397, 2001.

[28] Production d'hydrogène à partir des procédés de reformage et d'oxydation partielle, Mémento de l'Hydrogène Fiche 3.1.1, Source : AFHYPAC -IFPEN, 2011.

[29] JM. Catalysts, (2011):http://www.jmcatalysts.com/ptd/site.asp?siteid=495&pageid=523.

[30] R. Rihani, R. Alloune, A. Bensmaili, F. Kaidi et M. Belhamel, Les nouvelles méthodes de production de l'hydrogène, Centre des Energies Renouvelables, Laboratoire de Bioénergie et Environnement, Algérie.

[31] S.C. Kim, Y.N. Chun, Production of hydrogen by partial oxidation with thermal plasma, Science direct, Renewable Energy 33, 1564–1569, 2008.

[32] P. Millet**,** Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau sur membrane acide , Questions des sciences, Découverte N° 343, 2006.

[33] Production d'Hydrogène par électrolyse de l'eau, Mémento de l'Hydrogène Fiche 3.2.1, AFH_2, 2004.

[34] H. Went et B. Rohland, Hydrogen production by water electrolysis, Kerntechnik 56, 1991.

[35] C. García Cortés et al…, Technologies for coal based hydrogen and electricity co-production Power Plants with CO_2 Capture, vol., I. f. e.-E, 2009.

[36] S. Chader et al…, Etudes des procédés de production biologiques de l'hydrogène, Revue des Energies Renouvelables, 10, 497-505, 2007.

[37] G.D. Smith et al **…**, Hydrogen production by cyanobacteria, International Journal Hydrogen Energy, 17, 695-698, 1992.

[38] J.D. Brosseau et J.E. Zajic, Continuous microbial production of hydrogen gas, International Journal Hydrogen Energy, 7, 623-688, 1982.

[39] J.R. Benemann et al…, Hydrogen evolution by a Chloroplast- Ferredoxin-Hydrogenase System, Proc. Nat. Acad. Sci., 70, 2317-2320, 1973.

[40] Alphea hydrogéne, Veille thématique n°2, Bulletin mensuel sur un sujet thématique lié à l'hydrogène et ses applications : Production d'hydrogène, (2006), Association Lorraine pour la Promotion de l'Hydrogène et de ses Applications (A.L.P.H.E.A.).

[41] Les techniques de production de l'hydrogène et les risques associés, Rapport d'étude N° DRA-08-95313-07833B, 2008.

[42] P. Menanteau et al…, Une analyse économique de la production d'hydrogène pour des usages transport à partir d'électricité éolienne, Revue de l'Energie, 61, 322-333, 2010.

[43] D. Lamari et P. Malbrunot, Techniques de l'ingénieur : article BE8565 et BE8566 : « Combustible hydrogène » : Production et utilisation, 2006.

[44] Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) : revue Clefs CEA n°50/51 : L'hydrogène, les nouvelles technologies de l'énergie, 2004-2005.

[45] G. Claudet, Mémento de l'hydrogène, fiche 3.3.1, Association Française de l'Hydrogène, 2003.

[46] J. Legrand, Bio production d'hydrogène par des microorganismes photosynthétiques, Mémento de l'Hydrogène, Fiche 3.3.2, Source : GEPEA, 2003.

[47] J. Legrand (GEPEA), Mémento de l'hydrogène, fiche 3.3.2, Association Française de l'Hydrogène, 2003.

[48] J. Sialleli, L'utilisation des micros algues pour la production de biocarburants en Allemagne, Ambassade de France en Allemagne, Berlin, 2010.

[49] F. Deschênes, Utilisation des microalgues comme source d'énergie durable, Université de Sherbrooke, Longueuil, Québec, Canada, 2009.

[50] P. Chevalier et al, Technologies d'assainissement et prévention de la pollution, Sainte-Foy (Québec), Université du Québec, Télé-université, Collection Sciences de l'environnement, pp.440, 2002.

[51] Wikipedia (2008). Algaes. In Wikipedia. Site de Wikipedia, [En ligne]: http://en.wikipedia.org/wiki/Algae.

[52] J. R. Benemann, Overview: Algal oil to Biofuel. In Benemann Associates (réd.), Algal oil for Jet Fuel Production, Arlington, VA, USA, (2008), NREL-AFOSR Workshop, [En ligne]: http://www.nrel.gov/biomass/pdfs/benemann.pdf.

[53] S. Coste, Les algues, In CIRAD. Ecofog, (2008). [En ligne]: http://ecofog.cirad.fr/fr/enseignement/LicenceBGS/supports/Algues.pdf

[54] R.E. Koning, Cyanobacteria Slides, In University of Texas. Plant Physiology Information Website, (1994). [En ligne]: http://www.bio.utexas.edu/research/utex/photogallery/Images.

[55] J. Oyadomary, Algal images, In Keweenawalgae.mtu.edu, (2005). [En ligne] : http://www.keweenawalgae.mtu.edu/ALGAL_IMAGES.

[56] A. Guillou, CRBM (Centre de recherche sur les biotechnologies marines de Rimouski). Étude d'opportunité des biotechnologies marines sur la production et l'utilisation des Microalgues, 292 p., In Sodim.org, (2006). [En ligne]: http://www.sodim.org/pdf/710,86_Potentiel_microalgues.pdf.

[57] H. Xu et al …, High quality biodiesel production from a microalga chlorella protothecoides by heterotrophic growth in fermenters, Journal of Biotechnology, 126, 499-507, 2006.

[58] J. Blin**,** La biomasse, Source d'énergie, In Institut International d'ingénierie de l'Eau et de l'Environnement, 2E Groupe EIER-ETSHER, CIRAD, (2007). [En ligne] : http://www.2ieedu.org/j-energie/projet_bepita/activites_2ie_projet_bepita.pdf .

[59] Y. Oudart, Modèles structuraux en fonctionnels du site actif des hydrogénases, Thèse de doctorat, Grenoble, 1992.

[60] S. Kosourov et al **…**, Sustained hydrogen photoproduction by Chlamydomonas reinhardtii: Effects of culture parameters, Biotechnology and Bioengineering, 78, 731-740, 2002.

[61] R. Rihani et al…, Caractérisation du bioréacteur torique en pyrex pour la production de l'hydrogène à partir de Chlamydomonas-sp, 1er Workshop International sur l'hydrogène vecteur énergétique d'origine renouvelable, Alger, 2005.

[62] F. Kaidi et al…, Production de l'hydrogène à partir de Chlamydomonas sp dans un photobioréacteur de type colonne à bulles, le troisième Congrès International sur les Energies Renouvelables et l'Environnement. Tunisie, 2006.

[63] S. Chandrasekaran et D. Hotza, Bioproduction of hydrogen with the assistance of electrochemical technology, Central Electrochemical Research Institute (CECRI-CSIR), Karaikudi, India. Disponible sur: www. Intechopen. Com.

[64] M.A. Hussain et A.K. Abdul-Wahab, Modeling and Simulation of Biohydrogen Production via Microbial Electrolysis Cells (MECs) in Batch Reactor, Proceedings of the 6th International Conference on Process Systems Engineering (PSE ASIA), Kuala Lumpur, 25 - 27 June, 2013.

[65] Y. Hong Jia et al, Hydrogen production from wastewater using a microbial electrolysis cell, Korean J. Chem. Eng., **27**, 1854-1859, 2010.

[66] R.P. Pinto et al, Optimizing energy productivity of microbial electrochemical cells, Journal of Process Control, 22, 1079-1086, 2012.

[67] E. Ekin Dalak, Evaluation of Unified Numerical and Experimental Methods for Improving Microbial Electrochemical Technologies (MXCs), Academic Advisors: Peter Winterton (UPS), Theo Tzedakis (UPS).

[68] Y. Azwar et al, Optimal Production of Biohydrogen Gas via Microbial Electrolysis Cells (MEC) in a Controlled Batch Reactor System, Chemical Engineering Transactions, 32, 515-525, 2013.

[69] R. P. Pinto et al, A unified model for electricity and hydrogen production in microbial electrochemical cells, Preprints of the 18th IFAC World Congress Milano (Italy) August 28 - September 2, 2011.

[70] R.P. Pinto, Dynamic modeling and optimization of microbial fuel cells and microbial electrolysis cells, Thèse de Doctorat, 2011.

[71] R.P. Pinto, Multi-population model of a microbial electrolysis cell, Environmental Science & Technology, 45, 5039-5046, 2011.

[72] R.P. Pinto, A two-population bio-electrochemical model of a microbial fuel cell, Bioresour, Technol. 101 (14), 5256–5265, 2010.

[73] O. Bernard, Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process. Biotechnol. Bioeng. 75(4), 424–438, 2001.

[74] http://www.tangentex.com/RK4.htm. (Consulté le : 20/07/2014)

[75] S. Lefnaoui, Mise au point d'un gel bioadhésif à base de biopolyméres, Mémoire de Magister, Université de Médéa, 2009.

[76] A. Zaidi, Pratique des plans d'expériences, techniques et documentations, Lavoisier, Paris, 1998.

[77] S. Ladjelat, Utilisation de l'électrocoagulation pour le prétraitement d'une eau de surface, Mémoire de Magister, Université de Médéa, 2010.

[78] S. Hiligsmann, Production de biohydrogène par fermentation anaérobie chimiotrophe de substrats carbohydratés, Thése de Doctorat, Université de Liége, 2011.