REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA**

**F**aculté de **T**echnologie

**D**épartement du **G**énie **E**lectrique

## Mémoire de fin d'études de Master

Filière : **Electrotechnique**

Spécialité : **Énergie Renouvelable**

# Etude de processus de Liquéfaction de l'hydrogène

Présentés par :

**Melle : SIFOUN Imane**

**Melle : YEKHLEF Zoulikha**

Proposé et Dirigé par :

**D.r SOFI Naima**

**Co-promotrice : ABUDURA Salam**

**Promotion 2022**

# Remerciement

*On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.*

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de* ***Dr ABUDURA Salam,*** *on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.*

*Notre remerciement s'adresse à* ***Mme SOFI Naima*** *pour son aide pratique et son soutien et ses encouragements.*

*Nous sommes conscientes de l'honneur que nous a fait en étant présidente du jury et d'avoir accepté d'examiner ce travail*

*GUESSEMI Abderezzak*

*KARA Reda*

*CHIBA Younes*

*HANINI Nour Eddine*

*On remercie aussi* ***SABRI Sofiane*** *pour leurs aides et leurs encouragements..*

*Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenue de près ou de loin.*

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail.*

*Avant tout, je remercie le grand dieu qui nous a aidés à élaborer ce modeste Travail.*

*Je dédie également mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments*

*Les plus pénibles de ce long chemin, ma mère qui a été à mes côtés et ma soutenu*

*Durant toute ma vie, elle a sacrifié toute sa vie afin de me voir*

*Devenir ce que je suis, et mon père qui m'a soutenu et encouragé à réussir et a continuer merci mes parents.*

*Ainsi que toute ma famille*

*Et tous mes enseignons, je leurs exprime ma profonde gratitude.*

*A tous mes amis, chacun par son non*

*A tous les stagiaires de promotion contrôle qualité,*

*Et toute personne qui me connait*

IMANE

# Dédicaces

*Je dédie cette recherche à mon cher père, le secret de ma force et de mes efforts, à ma mère, un amour qui ne finit jamais*

*À mon cher mari et la prunelle de mes yeux, à mon estimé professeur qui nous a toujours montré un chemin à tous ceux qui ont contribué à mon succès.*

*Et aide-moi à traverser les moments les plus difficiles*

ZOULIKHA

# Liste des tableaux


| N | Titre | Page |
|---|---|---|
| 1.1 | Caractéristiques de l'hydrogène | 12 |
| I.2 | Les différents types de piles à combustible | 20 |
| I.3 | Performance des différents types de stockage d’hydrogène | 33 |
| II.1 | Vaporeformage du gaz naturel en quelques chiffres | 40 |
| II.2 | Oxydation partielle du gaz naturel en quelques chiffres | 42 |
| II.3 | réactions au sein du gazéifier | 43 |

# Liste des figures


| N | Titre | Page |
|---|---|---|
| I-1 | tableau périodique des éléments | 4 |
| I-2 | Densité massique énergétique de différents vecteurs | 5 |
| I-3 | Frise chronologique de l'histoire de l'hydrogène | 6 |
| I-4 | Visualisation des 3 voies de production d'hydrogène (H2) et de leur dénomination par une couleur spécifique. | 11 |
| I-5 | Schéma d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible à électrolyte basique (AFC) (gauche) ou électrolyte acide (PEM) (droite) | 19 |
| I-6 | Représentation schématique d'un faisceau de nanotubes | 30 |
| II.1 | Schéma d'une installation de production d'hydrogène par Vaporeformage | 37 |
| II.2 | schéma de principe de l'oxydation partielle selon le procédé Shell L'oxydation | 41 |
| II.3 | Cellule d'électrolyse de l'eau | 45 |
| II.4 | Réacteur à très haute température (RTHT ou VHTR) | 48 |
| II.5 | cellule d'électrolyse haute température configuration tubulaire | 48 |
| II.6 | Représentation schématique du cycle I-S | 50 |
| II.7 | Schéma de principe de la décomposition photochimique de l'eau | 51 |
| II. 8 | Schéma de la transformation thermochimique de la biomasse | 54 |
| II.9 | bio-production d'hydrogène | 55 |
| III.1 | Cycle idéal de liquéfaction | 66 |
| III.2 | Capacité de l'usine d'hydrogène liquide kg/h | 67 |
| III.3 | Cycle Claude utilisant le refroidissement avec l'azote liquide | 68 |
| III.4 | Cylindre de stockage d'hydrogène liquide | 73 |
| IV.1 | variation de taux de liquéfaction en fonction de température | 78 |
| IV.2 | variation de taux de liquéfaction en fonction de pression | 79 |
| IV.3 | distribution de taux liquefaction en ponction de pression | 79 |
| IV.4 | distribution de taux liquefaction en ponction de Temperature | 80 |

| | | |
|---|---|---|
| IV.5 | l’ensemble de données en divisant en colonnes dans une matrice (x) et un vecteur (y) | 80 |
| IV.6 | L’entrainement de chaqu’un models de la machine learning on a mesuree sa pression | 82 |
| IV.7 | comparaison les modèles de la machine Learning en terme de précision | 83 |
| IV.8 | une capture d’une partie de notre model DNN | 84 |
| IV.9 | capture du teste notre model avec des données prises aléatoirement de notre base de données | 84 |
| IV .10 | efficacité de prédiction de notre modèle | 85 |
| IV.10 | une représentation de la variation du taux de liquéfaction prédit en fonction de température et de pression | 86 |
| IV .11 | Variation du taux de liquéfaction prédit en fonction de la température et de pression | 84 |

# Les abréviations

**HM** : atome d'hydrogène par atome de métal.

**PAC** : pile a combustible.

**NOX** : oxyde azote.

**PAFC :** photosphérique acide fuel cell.

**MCFC** : molten carbonate fuel cell.

**SOFC** : solide oxyde fuel cell.

**DMFC** : direct méthanol fuel cell.

**CFC** : cubique face centrées .

**AFC** : alcoline fuel cell.

**PEMFC** : proton exchange membrane fuel cell.

**T** : température.

**W** : Puissance.

**N** : le rendement.

**H** : l'enthalpie.

**SO** :l'entropie .

## Résumé

Dû aux impactes négatifs de l'utilisation des produits fossiles, il existe un besoin pour Le remplacement de ces produits comme un vecteur énergétique. L'hydrogène est propre Et efficace, et peut être produit à partir des énergies renouvelables. Actuellement, la Difficulté de stocker l'hydrogène à court et à long terme dans les applications Véhiculaires et stationnaires, fait en sorte que le coût de ce vecteur énergétique reste élevé. L'hydrogène liquéfié se présente comme une option de stockage intéressante puisque la densité énergétique de l'hydrogène liquide est plus importante que tous autres vecteurs énergétiques et le processus de liquéfaction assure que le liquide produit est pur.

Cette mémoire s'inscrire dans cette thématique et traite la liquéfaction de l'hydrogène, l'histoire d'hydrogène et son utilisation. Dans cette étude, différentes techniques de production, d'utilisation, de distribution et de stockage sont décrites et analysées.

Nous avons développé un modèle sous Python qui est basé sur les réseaux de neuronne profonde pour la prédiction du taux de liquéfaction de l'hydrogène. L'objectif était de concevoir un système qui peux prédire les valeurs du taux de liquéfaction sans avoir besoin d'expérimentations et cela afin d'augmenter l'efficacité des systèmes de liquéfaction de l'hydrogène a petite échelle.

. L'hydrogène, si on ne regarde que du point de vue de l'utilisation, l'hydrogène semble être la solution miracle Pour sortir de la crise énergétique et environnementale actuelle. D'on vient la nécessité de trouver des modèles et des systèmes pour améliorer les performances de processus de gestion d'hydrogène en générale, précisément sa liquéfaction.



**Mots clés :** liquéfaction d'hydrogène, stockage d'hydrogène, Production d'hydrogène, Modélisation, DNN.

## ملخص

بسبب الآثار السلبية لاستخدام المنتجات الأحفورية ، هناك حاجة لاستبدال هذه المنتجات كناقل للطاقة الهيدروجين نظيف وفعال ، ويمكن إنتاجه من الطاقة المتجددة. حاليًا، صعوبة تخزين الهيدروجين على المدى القصير والطويل في تطبيقات المركبات، يعني أن تكلفة متجه الطاقة هذا لا تزال مرتفعة. يقدم الهيدروجين المسال نفسه كخيار تخزين مثير للاهتمام لأن كثافة طاقة الهيدروجين السائل أكبر من جميع ناقلات الطاقة الأخرى وعملية التسييل عليه نقية . هذه الأطروحة جزء من هذا الموضوع وتتناول تسييل الهيدروجين وتاريخ الهيدروجين واستخدامه. في هذه الدراسة ، تم وصف وتحليل تقنيات مختلفة للإنتاج والاستخدام والتوزيع والتخزين. لقد قمنا بتطوير نموذج في بايثون يعتمد على الشبكات العصبية العميقة للتنبؤ بمعدل تسييل الهيدروجين كان الهدف هو تصميم نظام يمكنه التنبؤ بقيم معدل التميع دون الحاجة إلى تجارب من أجل زيادة كفاءة أنظمة تسييل العامل. الهيدروجين ، إذا نظرنا فقط من وجهة نظر الاستخدام ، يبدو أن الهيدروجين هو الحل المعجزة للخروج من أزمة الطاقة والبيئة الحالية من هنا تأتي الحاجة إلى إيجاد نماذج وأنظمة لتحسين أداء عمليات إدارة الهيدروجين بشكل عام ، وتحديداً تسييله.



**الكلمات الرئيسية** : تسييل الهيدروجين, تخزين الهيدروجين,إنتاج الهيدروجين, النمذجة dnn

## Abstract

Due to the negative impacts of fossil fuels use, it is necessary to replace their use as an energy carrier. Hydrogen is clean and efficient, and can it be produced from renewable energies. Currently, the difficulty of storing hydrogen in the short and long term in vehicular and stationary applications means that the cost of this energy vector remains high. Liquefied hydrogen presents itself as an attractive storage option since the energy density of liquid hydrogen is greater than any other energy carrier and the liquefaction process ensures that the liquid produced is pure.

This thesis is part of this theme and deals with the liquefaction of hydrogen, the history of hydrogen and its use. In this study, different techniques of production, use, distribution and storage are described and analyzed.

We have developed a model in Python which is based on deep neural networks for the prediction of the hydrogen liquefaction rate. The objective was to design a system that can predict the values of the liquefaction rate without the need for experiments in order to increase the efficiency of small-scale hydrogen liquefaction systems.

Hydrogen, if we only look at it from the point of view of use, it seems to be the miracle solution to get out of the current energy and environmental crisis. From there comes the need to find models and systems to improve the performance of hydrogen management processes in general, specifically its liquefaction.

**Keywords**: hydrogen liquefaction, hydrogen storage, hydrogen production, modelling, DNN.

# Table des matières

Liste de figure

Liste de tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale ……1

Chapitre I : l'hydrogène, un vecteur énergétique prometteur

I.1-Introduction :.....3
I.2. Définition de l'hydrogène : .....3
I.3. L'histoire de l'hydrogène :.....5
I.4. les types d'hydrogène :.....9
I.4.1. L'hydrogène gris : .....9
I.4.2.l'hydrogène bleu :.....9
I.4-3.l'hydrogène vert: .....10
I.5. Caractéristiques de l'hydrogène : .....12
I.6. Utilisations de l'hydrogène :.....14
I.6.1 Moteurs thermiques à hydrogène : .....14
I.6.1.2 Rappel du principe du moteur thermique, application à l'hydrogène: .....15
I.6.1.3 Applications :.....16
I.6.2. Piles à combustible :.....18
I.6.2.1 Fonctionnement d'une pile à combustible principes de base :.....18
6.2.2 Détail de la technologie : .....18
I.6.2.3 Différentes piles à combustible : .....19
I.6.2.4 La pile alcaline, pile AFC (Alcaline Fuel Cell) :.....20
I.6.2.5 La pile à combustible à membrane échangeuse de protons, pile PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) : .....21
I.6.2.6 La pile à méthanol, pile DMFC (Direct Méthanol Fuel Cell) : .....22
I.6.2.7 La pile à acide phosphorique, pile PAFC (Phosphorique Acide Fuel Cell) :.....23
I.6.2.8 La pile à carbonate fondu, pile MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) :.....24
I.6.2.9 La pile à oxyde solide, pile SOFC (Solide Oxyde Fuel Cell) *:* .....24
I.7. Distribution et stockage de l'hydrogène : .....25
I.7.1. Stockage et distribution sous forme de gaz : .....25

I.7.1.1 Stockage : ..... 25
I.7.1.2 Transport et distribution : ..... 26
I.7.2 Stockage et distribution sous forme liquide : ..... 27
I.7.2.1 Stockage : ..... 27
I.7.2.2 Transport et distribution : ..... 28
I.7.3 Stockage et distribution sous forme solide : ..... 29
I.7.3.1 Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbons actifs : ..... 29
I.7.3.2 Stockage de l'hydrogène par adsorption sur nanotubes de carbone : ..... 30
I.7.3.3 Stockage dans les hydrures ou stockage par absorption : ..... 31
I.7.3.4 Stockage de l'hydrogène dans des billes de verre : ..... 31
I.7.3.5 Distribution : ..... 32
I.8. Conclusion : ..... 34
Chapitre II :
II.1.Introduction : ..... 36
II.2.La production d'hydrogène par vaporeformage : ..... 37
II.2.1.Principe de base : ..... 37
II.3.Vaporeformage du gaz naturel1 : ..... 38
II.4.Production d'hydrogène à petite échelle ..... 40
II.4.1.La production d'hydrogène par oxydation partielle : ..... 40
II.4.1.1.Principe de base : ..... 40
II.4.1.2.Oxydation partielle de gaz nature : ..... 42
II.4.1.3.Gazéification de charbon ..... 43
II.5. Production par électrolyse de l'eau1 : ..... 44
II.5.1.Principe de base : ..... 44
II.5.2.Electrolyse alcaline ..... 45
II.6.La production d'hydrogène par dissociation de l'eau àpartir d'un réacteur nucléaire 46
II.6.1.Principe de base : ..... 46
II.7.Décomposition de l'eau par cycle thermochimique2 : ..... 49
II.7.1.Principe de base : ..... 49
II.7.2.Détails de la technologie : Cycle thermochimique iode/soufre ..... 49
II.8.Photo-électrolyse de l'eau1 : ..... 51
II.8.1.Principe de base : ..... 51
II.8.2.Détails de la technologie : ..... 51
II.9.Production par transformation thermochimique de labiomasse1 : ..... 52
II.9.1.Principe de base : ..... 52

II.9.2.Détails de la technologie .....52
II.10.Bio production d'hydrogène par des micro-organismesphotosynthétiques1: .....54
II.10.1.Principe de base : .....54
II.10.2.Production d'hydrogène à partir d'énergie fossile .....55
II.10.3.Production d'hydrogène par électrolyse : .....56
Un autre procédé permettant de produire de l'hydrogène en grande quantité est l'électrolyse de l'eau à basse ou à haute température. Les émissions provenant de ce .....56
II.10.4.Production d'hydrogène à partir d'énergierenouvelable1. .....57
II.10.5.L'énergie éolienne : .....57
II.10.6.L'énergie hydraulique : .....58
II.10.7.L'énergie solaire : .....59
II.10.8.L'énergie géothermique : .....60
II.10.9.L'énergie marée motrice et hydrolienne : .....61
II.11.Conclusion .....63

## Chapitre III : Liquéfaction d'hydrogène

III.1.Introduction ..... 64
III.2. Problématique: l'efficacité et coût ..... 65
III.2.1. Mesurer l'efficacité : ..... 65
III.2.2 Échelles de production : ..... 67
III.2.3.Liquéfaction de l'hydrogène : ..... 68
III.3.À la fine pointe de la technologie : ..... 69
III.3.1 La réfrigération magnétique : ..... 69
III.3,2 La réfrigération thermo acoustique : ..... 70
III.3.3 Autres travaux : ..... 70
III.3.4Qu'est-ce qu'on peut améliorer? ..... 70
III.4. Adsorption pour la liquéfaction : ..... 71
III.4.1. Technologies existantes : ..... 71
III.4.2. Cycle de liquéfaction de l'hydrogène par adsorption : ..... 72
III.4.3. Stockage de l'hydrogène liquide : ..... 73
III.5. Isolation pour l'hydrogène liquide : ..... 74
III.6.conclusion ..... 76

# Chapitre IV :

IV.1.INTRODUCTION: ....77
IV.2.Modélisation de la liquefaction d'hydrogène par la Machine Learning : ....78
IV.2.1.Collection des données de système: ....78
IV.2.2.Analyze exploratoire et visualisation et prétraitement des données : ....79
IV.2.4:Apprentissage automatique et construction des modèles : ....81
IV.3.implémentation du DNN : ....83
IV.4.Conclusion : ....88
Conclusion générale ....89
Les références

## Introduction générale

Depuis quelques temps, une nouvelle conscience sociale se développe au sujet de L'environnement et les réserves de pétrole brut qui diminuent. Les impacts négatifs De l'utilisation de l'énergie fossile, surtout Sur le climat mondial, sont de plus en plus Établis. La stabilité politique de certains pays producteurs de pétrole demeure précaire Alors que la demande totale d'énergie continue à augmenter avec l'accroissement de La population mondiale et du taux de consommation d'énergie par personne. Définitivement, cela nous amène à la conclusion qu'il y a un besoin vrai et immédiat Pour le remplacement du pétrole comme vecteur énergétique et le développement de Moteurs plus efficaces.

L'hydrogène est propre et efficace. Lorsqu'il est utilisé pour produite l'électricité avec Des piles à combustibles, les seuls sous-produits sont l'eau et la chaleur. Malgré que L'hydrogène n'existe pas à l'état pur dans l'environnement, il peut être produit à partir Des ressources renouvelables. Actuellement, la difficulté de stocker l'hydrogène à Court et long-terme dans les applications véhiculaires et stationnaires fait en sorte que Le coût de ce vecteur énergétique reste élevé.

La faible densité volumétrique de l'hydrogène gazeux fait que présentement il n'y a Aucun système de stockage qui soit en même temps compact, léger, facile à utiliser et Économique. Avant que l'hydrogène ne puisse être considéré comme remplaçant des Produits fossiles, les systèmes de stockage devront être améliorés. Pour le stockage de l'hydrogène à long terme en grand volume ou pour le transport Sur longue distance, l'hydrogène liquéfié se présente comme une option intéressante.

La densité énergétique de l'hydrogène liquide est plus importante que tous les autres Vecteurs énergétiques; elle est, entre autres, trois fois plus élevée que celle de l'essence. De plus, le processus de liquéfaction assure que le liquide produit est pur
Et, en conséquence, n'a pas besoin d'être purifié davantage par la suite.

Pour le premier chapitre nous commençons par des généralités sur l'hydrogène comme une vectrice énergétique définition, son histoire, les types; les caractéristique; l'utilisation et le stockage de hydrogène

Le deuxième chapitre traite la production d'hydrogène et les différentes méthodes pour la production

Le troisième chapitre sera consacré à liquéfaction d'hydrogène et l'adsorption de liquéfaction et le stockage d'hydrogène liquide.

Dans le dernier chapitre nous présentons une description de la machine Learning et sa capacité dans la Modélisation et la prédiction, nous allons créer un modèle à base de réseaux de neurones sous Python, qui peut prédire le taux de liquéfaction d'hydrogène en fonction de la température et de la pression. Nous allons ensuite faire des testes sur notre modèle pour confirmé son efficacité.

Enfin on termine par une conclusion générale pour donner le point général sur ce travail.

## I.1-Introduction :

En ces temps où le changement climatique commence déjà à se faire sentir, où les ressources pétrolières s'épuisent, où les guerres et les affrontements pétroliers font rage, où les inégalités entre riches et pauvres s'exacerbent et où une crise mondiale se profile enfin, quelle est la solution, quelle est la voie d'évacuation que notre société doit sortir de ce mou ? L'hydrogène est proposé comme l'un des vecteurs énergétiques alternatifs au pétrole. Mais qu'est-ce que c'est vraiment ? L'hydrogène est-il la réponse à tous les problèmes d'approvisionnement énergétique ? Ou l'économie de l'hydrogène n'en est-elle qu'une partie ou n'est-elle qu'une utopie, voire un prétexte, défendue par quelques scientifiques convaincus que la science et la technologie sauveront notre planète sans qu'il soit nécessaire de changer radicalement notre mode de vie ? L'objectif de ce travail est d'introduire l'hydrogène et d'identifier ses types et son histoire.

Il présentera également ses utilisations les plus importantes et comment le distribuer et le stocker ; Dans un premier temps, un bref historique décrira les débuts des technologies à base d'hydrogène, d'autre part, cet ouvrage présentera ensuite les différentes technologies utilisant l'hydrogène, comme le moteur à combustion mais surtout les multiples types de piles à combustible.

Cette partie comparera enfin ces technologies afin de déterminer quelles applications leur sont les plus adaptées. Enfin, la dernière partie technique traitera des problèmes liés au stockage et à la distribution de l'hydrogène, L'objectif principal de ce travail est d'introduire l'hydrogène comme vecteur énergétique alternatif aux combustibles fossiles.

## I.2. Définition de l'hydrogène :

Élément le plus léger dans l'univers et premier élément dans le tableau périodique, l'hydrogène est aussi le plus abondant, constituant les étoiles comme les nuages moléculaires. Il compose aussi l'une des molécules vitales pour la vie : l'eau. C'est l'atome le plus abondant de l'univers. Il s'est formé au cours des premières secondes du « Big-bang » qui marque le commencement de l'univers. Il existe 89% de H2 dans l'univers, c'est le principal constituant du soleil qui n'est autre qu'une énorme boule de gaz chaud : 92% d'hydrogène, 7% d'hélium et 1% d'éléments lourds.**[1]** Pourtant, peu de H2 libre existe sur terre ; car il est très léger et échappe à la gravitation terrestre, c'est le troisième élément le plus abondant sur la croûte

terrestre, après l'oxygène et le silicium, il ne constitue, à l'état libre qu' 1 % de l'atmosphère terrestre. À l'état de composés beaucoup plus abondant-, on le trouve principalement combiné avec l'oxygène (H2O : lacs, rivières, glaciers, mers et océans…) ou avec le carbone, le soufre et l'azote (hydrocarbures, matières végétales et animales, etc.). L'hydrogène est un élément essentiel à la vie. Il représente 10 % de la masse d'un corps humain. **[1]**

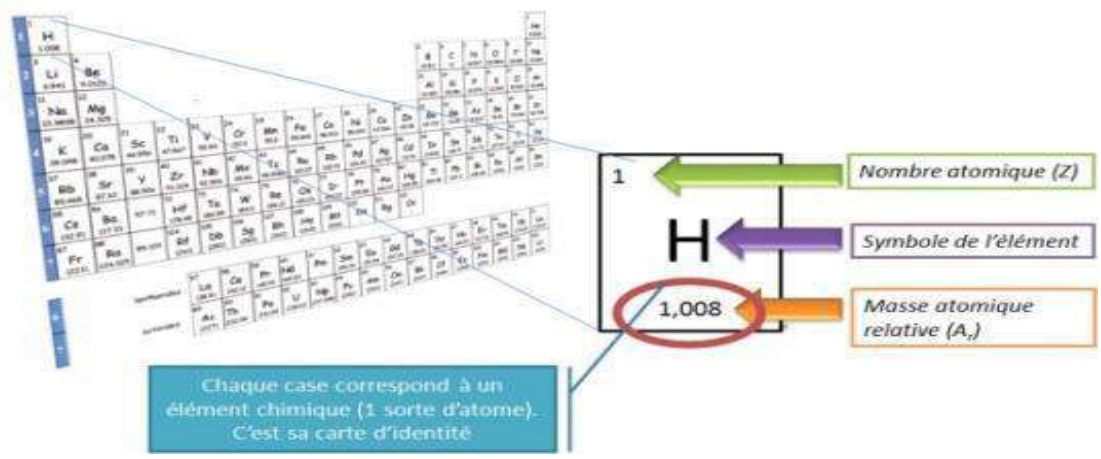



**Figure I-1 : tableau périodique des éléments**

L'hydrogène est un vecteur énergétique dans le sens où bien que l'hydrogène (H) soit l'un des éléments les plus abondants sur Terre, il n'est pas disponible à l'état pur dans la nature. On ne le trouve que sous forme combinée (dans l'eau H2O, dans les hydrocarbures Cn Hm, etc.…). Il est donc nécessaire de produire l'hydrogène, donc de dépenser de l'énergie pour cela, avant de pouvoir l'utiliser pour la production d'énergie. L hydrogène est déjà une matière de base dans l'industrie chimique et pétrochimique. Il peut être fabriqué spécifiquement pour répondre aux besoins d'une industrie ou être un sous-produit dans une autre fabrication (fabrication d'éthylène ou de chlore par exemple). L'hydrogène est très abondant à la surface de la Terre mais n'existe pas à l'état pur. Il est toujours lié à d'autres éléments chimiques, dans des molécules comme l'eau, les hydrocarbures.

Les organismes vivants (animal ou végétal) sont également composés d'hydrogène. La biomasse constitue donc une autre source potentielle d'hydrogène. L'hydrogène est progressivement devenu ces dernières années une solution technologique de plus en plus valorisée dans l'optique des transitions énergétiques, un peu partout sur la planète. Permettant de mieux répondre que les batteries à de nombreux enjeux de stockage (volume, durée, déconnexion des réseaux), l'hydrogène est aujourd'hui au cœur des initiatives de recherche publiques et privées des grandes puissances. De tous les éléments chimiques, l'hydrogène est le plus léger car il possède la structure atomique la plus simple : son noyau se compose d'un unique proton et son atome ne compte qu'un électron. Il tient donc la première place dans la

classification périodique de Mendeleïev La molécule de dihydrogène est constituée de deux atomes d'hydrogène (H2). Sa combustion avec le dioxygène (O2) ne produit que de l'eau (H2O) : 2H2 +O2 -> 2H2O

Outre le fait que le dihydrogène soit inodore, incolore et non corrosif, il est également très énergétique. En effet, comme le montre le graphique en (Figure 1-2), l'hydrogène présent la plus haute densité énergétique par kilogramme comparé à d'autres combustibles, en particulier le gaz naturel. Autre exemple plus concret, 1kg d'hydrogène libère lors de sa combustion près de 3 fois plus d'énergie qu'1 kg d'essence, soit 120 MJ/kg contre 45 MJ/kg**.[1]**

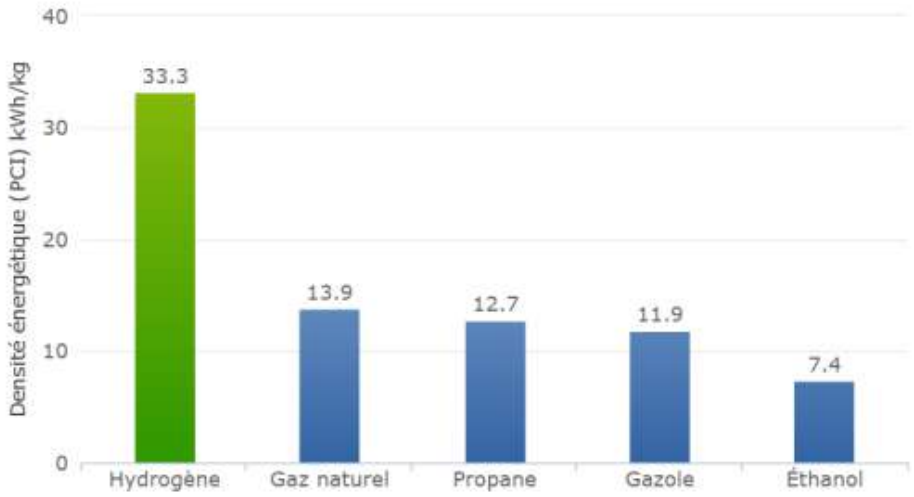



**Figure I-2- Densité massique énergétique de différents vecteurs.**

En revanche, dans les conditions de température et de pression ambiantes, l'hydrogène possède une masse volumique très faible, ce qui lui fait occuper à masse égale, un volume bien plus grand que l'essence. L'un des enjeux principaux liés à l'utilisation de l'hydrogène réside donc dans son stockage.

## I.3. L'histoire de l'hydrogène :

La pile à combustible (PAC) et l'hydrogène semblent être des découvertes récentes apparues il y a peu mais il n'en est rien. En fait, c'est au 16e siècle que Paracelse alchimiste, produit de l'hydrogène pour la première fois en versant du Vitriol sur du fer en poudre et découvre ainsi, un gaz qui brûle au contact de l'air. Découvert et reconnu comme une substance distincte en 1766 par Henry Cavendish, l'hydrogène doit son nom au français Lavoisier, qui vient du grec "hydro" (*hudôr*), "eau" et "gène" (*gennen*), «engendrer». Bien que l'hydrogène soit l'élément le plus abondant dans l'univers, il n'existe pas à l'état naturel sur la terre mais se retrouve plutôt lié à d'autres atomes (C, O, N), par exemple sous forme d'eau ou

d'hydrocarbures. Pour le produire, il est donc nécessaire d'avoir une source d'hydrogène à proprement parler (gaz naturel, eau, etc.) et une source d'énergie**.[2]**

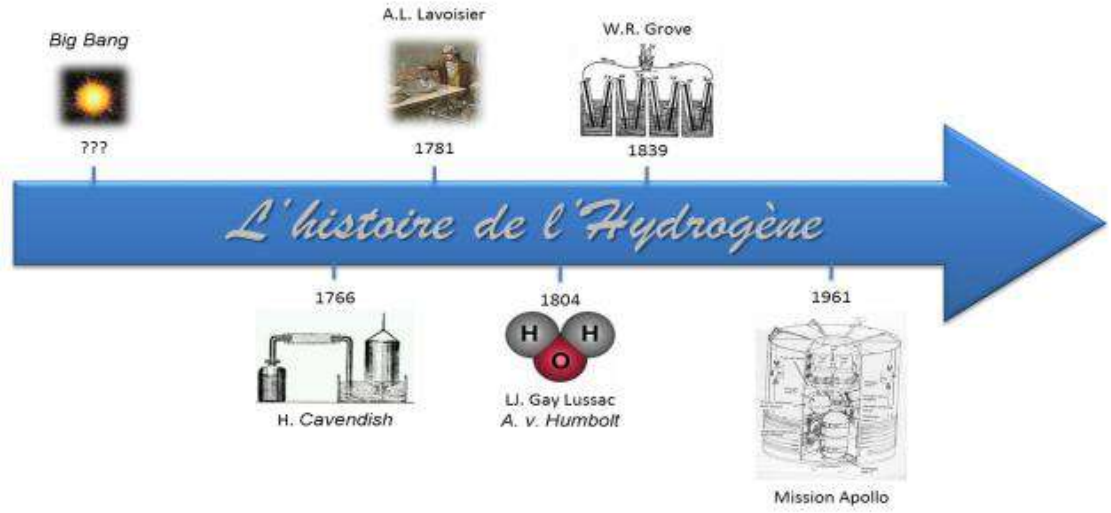



**Figure I-3- Frise chronologique de l'histoire de l'hydrogène.**

Ces sources peuvent se confondre, comme dans le cas d'une production à partir de gaz naturel, ou être complètement distinctes, comme c'est le cas dans la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau (la source d'énergie est l'électricité et la source d'hydrogène est l'eau). Plus tard, au cours du 18e siècle, un chimiste français, Jacques Charles expérimente la faible densité de l'hydrogène sur des bulles de savon. Les frères Montgolfier font aussi des essais avec l'hydrogène dans des ballons en papier. Mais le gaz se perd à travers les parois, ce qui entraîne une montée momentanée. Puis leurs travaux s'orientent vers l'air chaud. Mais Charles continue ses recherches et trouve un moyen d'utiliser l'hydrogène dans les aérostats des frères Montgolfier.

Le 27 août 1783, Jacques Charles fait voler un ballon d'hydrogène devant 300 000 personnes. En continuant, en 1794, le ballon "L'Entreprenant" permet de voler à 300 mètres et de déjouer les mouvements de l'armée Autrichienne et ainsi de gagner la bataille de Fleurus. Durant le 19e siècle, plusieurs découvertes sont réalisées et l'hydrogène devient de plus en plus connu.

En 1804, Louis Joseph Gay Lussac et l'Allemand Alexander Von Humboldt présentent à l'Académie des Science leurs travaux sur les gaz, montrant que l'oxygène et l'hydrogène s'unissent pour former de l'eau dans la proportion de un d'oxygène pour deux d'hydrogène. En 1838, le principe de fonctionnement de la technologie de la pile à combustible est découvert par le suisse Christian Friedrich Schönbein qui, par électrolyse de l'eau, parvint à obtenir de

l'hydrogène et de l'oxygène par passage d'un courant électrique dans deux électrodes plongées dans un tube en U rempli d'eau et qui observa qu'en coupant ce courant, les gaz donnaient lieu à un courant électrique de sens inverse dans le circuit extérieur au tube. Le premier modèle de laboratoire d'une pile à combustible a été réalisé par un avocat anglais, Sir William R. Grove, chercheur amateur en électrochimie dans la période 1839-1842.

Ce modèle fonctionne à l'hydrogène et à l'oxygène, à basse température, avec des électrodes poreuses de platine et de l'acide sulfurique comme électrolyte. A l'exception de quelques tentatives de développement à la fin du XIXème siècle, la technologie de la PAC en restera au statut de curiosité scientifique durant pratiquement une centaine d'années. Néanmoins, la recherche et le développement à propos de l'hydrogène se poursuivent.

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

Le très long laps de temps entre la réalisation du premier modèle de pile à combustible et ses premières utilisations pratiques s'explique par le très fort développement des autres types de générateurs d'énergie électrique et par le fait que le coût des matériaux utilisés dans la pile à combustible reste encore actuellement élevé. Néanmoins, en 1932, Francis T. Bacon, scientifique anglais, entreprend une série d'études au sujet de la pile à combustible et réalise un premier prototype, ayant un électrolyte alcalin et des électrodes poreuses de nickel et d'oxydes de nickel, développant une densité de courant de 1A/cm2 pour une tension de 0,8V et une puissance de 1kW en 1953, puis de 5kW en 1959. Toutefois, la découverte et l'industrialisation de la dynamo mirent au placard la pile à combustible jusqu'aux années 1960.

La consécration surviendra en 1963 lorsque ce prototype servira de modèle pour les futures piles à combustible utilisées lors des missions spatiales Gemini (1963) et Apollo (1968). Ces générateurs sont les premières piles à combustible ayant une utilisation réelle. Les réalisations de Bacon suscitent alors un intérêt scientifique et industriel considérable et des programmes de recherche sont initiés dans les principaux pays développés. Ensuite, une pile de 20 kW fut utilisée par l'U.S. Navy dans un sous-marin, elle était capable de fonctionner à une profondeur de 6000 m. Les premiers prototypes de véhicules avec pile embarquée apparaissent aux Etats-Unis avec une pile de 15 kW pour un tracteur électrique (Allis-Chalmers Manufacturing Company), puis avec une pile de 6 kW pour une Austin A40 à propulsion électrique associée. Cette voiture qui utilisait de l'hydrogène sous pression et avait

une autonomie de 300 km a fonctionné pendant 3 ans en effectuant plus de 16.000 km. Par la suite, la technologie des piles va profiter des travaux sur les véhicules électriques et hybrides.

Les problèmes connus avec le Venezuela début 2003 ne font que renforcer la nécessité de trouver une source d'énergie dont l'approvisionnement soit plus fiable. L'Union Européenne autant que les USA ont ainsi mis la sécurité des approvisionnements au premier plan de leurs préoccupations. Mais au delà de la sécurité des approvisionnements, il y a la quantité limitée des énergies fossiles. Par ailleurs, l'accroissement de la population mondiale et l'industrialisation des pays en voie de développement va entraîner à terme une augmentation des besoins énergétiques (électricité...). Dans le domaine automobile, malgré les progrès des moteurs en termes de consommation, les besoins globaux en pétrole sont en augmentation du fait de la croissance du nombre des véhicules au niveau mondial et de l'augmentation des distances parcourues. Depuis 2004, le monde est passé dans un univers où l'énergie est chère. Le baril à plus de 120 dollars a mis un bémol à l'assurance d'une énergie bon marché. Dans cet environnement, les piles pourraient devenir intéressantes. Enfin, les coupures d'électricité en Italie, à Londres et aux Etats Unis en 2003 mettent en relief les faiblesses du réseau électrique et de la production centralisée et mettent en valeur un moyen de production plus délocalisé. L'hydrogène apparaît donc comme un bon candidat-vecteur car adapté en amont à la plupart des sources d'énergie primaire pour sa production (des hydrocarbures fossiles jusqu'aux sources renouvelables et nucléaires pour le long terme) et en aval comme source d'énergie chimique idéale pour les piles à combustibles et les moteurs thermiques.

En fait, l'un des importants verrous technologiques pour l'utilisation de l'hydrogène est le stockage. Le stockage doit permettre d'une part un haut degré de sécurité et d'autre part, des facilités d'usage en terme de capacités de stockage et de dynamique de stockage/déstockage pour permettre à différentes applications de fonctionner dans des conditions techniques acceptables.

Pour que l'hydrogène devienne une solution viable aux problèmes que les besoins d'énergie posent à l'environnement, les procédés de stockage devront donc être sûrs, économiques et adaptés à une multitude d'utilisations dans le futur : applications mobiles pour le transport et dispositifs portables ou stationnaires. Sur le plus long terme, les qualités de l'hydrogène du point de vue environnemental et les enjeux de la diversification énergétique pourraient lui assurer un rôle majeur concernant les défis auxquels la société moderne aura à faire face au cours du XXIe siècle**. [2]**

Une des propriétés intéressantes de l'hydrogène est que sa combustion avec le dioxygène ne produit que de l'eau selon l'équation :

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$$

**Équation 1 - Combustion de l'hydrogène.**

## I.4. les types d'hydrogène :

### I.4.1. L'hydrogène gris :

L'hydrogène produit à partir de gaz naturel par ce procédé de SMR (avec émissions de $CO_2$) alimenté par des énergies fossiles est qualifié d'hydrogène gris. (Figure I-4) Cet hydrogène gris est celui qui est dominant sur le marché. C'est celui qui est produit à un stade industriel et en grande quantité. Chaque année près de 70 à 80 millions de tonnes de cet hydrogène gris sont produites, dont la principale application reste le secteur de la chimie industrielle. Plus de 80% de la production mondiale d'hydrogène est en effet exploitée pour permettre la synthèse de l'ammoniac et de ses dérivés (pour l'agriculture) ou pour réaliser des opérations de raffinage du pétrole (dont la désulfuration des fractions destinées à des applications comme carburants). **[2]**

Les États-Unis et la Chine sont les deux plus grands fournisseurs mondiaux d'hydrogène, loin devant des pays comme la France par exemple (1,5% de la production mondiale) Est produit par vaporeformage du méthane, ou gaz naturel, donc d'origine fossile. Les molécules CH4 du gaz naturel sont cassées avec de la vapeur d'eau pour produire du dihydrogène. Mais l'opération émet du CO2, certes moins qu'à partir de Sungas. Plus de 70 % de l'hydrogène dans le monde est gris. Cet hydrogène gris est le plus économique.

### I.4.2.l'hydrogène bleu :

Lorsque la fabrication d'hydrogène a émis du dioxyde de carbone, mais que ce $CO_2$ a été capté puis stocké ou réutilisé, au lieu d'être relâché dans l'atmosphère, cela produit ce qu'on appelle de l'hydrogène bleu. L'hydrogène produit par cette approche qui émet moins de gaz à effet de serre est alors appelé « hydrogène bleu ». Bien évidemment, les solutions de

captage de $CO_2$ ont un coût qui n'est pas négligeable (tant économique qu'énergétique) et seuls quelques productions au stade pilote uniquement sont donc recensées dans le monde.

Les auteurs de cette étude fustigent « l'hydrogène bleu », affirmant que son utilisation « semble difficile à justifier pour des raisons climatiques », selon un article paru dans la revue universitaire Energie Science and Engineering qui fait allusion au large soutien pour ce carburant notamment à Washington. Le projet de loi sur les infrastructures de 1.200 milliards de dollars de Joe Biden que le Sénat a adopté mardi ne mentionne pas spécifiquement « l'hydrogène bleu » mais comprend un financement de 8 milliards de dollars pour créer au moins quatre « centres régionaux d'hydrogène propre ». **[2]**

Or, certains experts estiment que l'hydrogène « propre » comprend l'hydrogène bleu. L'hydrogène bleu est une « distraction » Les chercheurs de l'étude mettent notamment en garde contre l'utilisation de l'hydrogène bleu, en raison du stockage du carbone. Selon eux, cela ne pourrait fonctionner que s'il est possible « de stocker le dioxyde de carbone à long terme, indéfiniment, dans le futur, sans fuite vers l'atmosphère ».

La production de l'hydrogène bleu est en outre énergivore, avec des émissions libérées pendant le processus de chauffage et de pressurisation ainsi que l'utilisation de gaz naturel comme carburant de base pour sa production, selon l'étude dirigée par Robert Howarth de l'université de Cornel et Mark Jacobson de Stanford. L'hydrogène bleu est une « distraction » susceptible de « retarder les actions nécessaires pour vraiment décarboner l'économie de l'énergie mondiale », estiment les auteurs.

## I.4-3.l'hydrogène vert:

L'hydrogène vert est produit par électrolyse de l'eau. Il s'agit du procédé qui consiste à décomposer l'eau (H20), élément naturel par excellence, en dioxygène (O2) et dihydrogène (H2) grâce à un courant électrique. L'installation qui permet cette opération s'appelle un électrolyseur. Si l'électricité utilisée est exclusivement d'origine renouvelable (produite par exemple par des installations solaires, éoliennes ou hydroélectriques), cet hydrogène sera « propre » et qualifié de « vert ». L'hydrogène vert – ou hydrogène produit à partir d'énergies renouvelables et non plus de combustibles fossiles - est en passe de devenir la source d'énergie alternative de tout premier plan, et un pays semble bien imposer son leadership dans son développement. L'hydrogène vert, produit principalement par électrolyse de l'eau à partir d'électricité renouvelable, représente un des leviers d'avenir pour accélérer la transition vers

la neutralité carbone : développement de la mobilité verte, décarbonations des usages massifs industriels d'hydrogène (engrais, raffinerie, chimie…), meilleure intégration des énergies renouvelables intermittentes dans le système énergétique, stockage massif des surplus d'électricité produits**. [3]**

Utilisable en complément de toutes les énergies vertes pour satisfaire et décarboner de nombreux usages, l'hydrogène peut devenir le pilier des territoires 100% renouvelables

L'hydrogène vert, élément incontournable du mix énergétique :

- ✓ stocker l'énergie et la restituer quand les renouvelables ne produisent pas.
- ✓ développer une mobilité plus durable.
- ✓ décarboner les usages industriels.

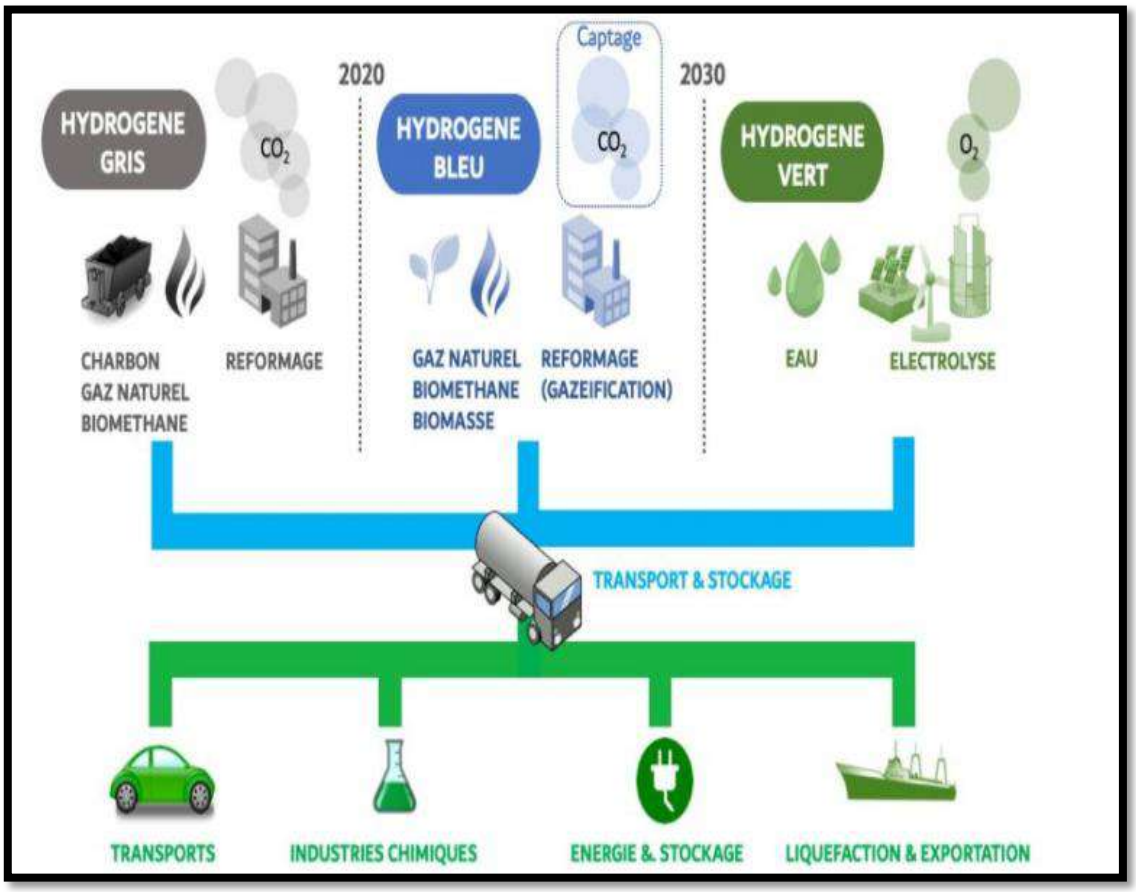



**Figure I-4. Visualisation des 3 voies de production d'hydrogène (H2) et de leur dénomination par une couleur spécifique.**

## I.5. Caractéristiques de l'hydrogène :

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

**Tableau 1.1 : Caractéristiques de l'hydrogène**

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

Caractéristiques énergétiques, pratiques et sécuritaires :

L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple ; son isotope le plus commun est constitué seulement d'un proton et d'un électron. De ce fait, c'est un atome univalent. La masse de l'électron étant négligeable devant celle des protons et des neutrons, ce sont ces

derniers qui déterminent la masse des atomes (donc leur poids). L'hydrogène est ainsi le plus léger atome existant. L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'Univers : 75 % en masse et 95 % en nombre d'atomes. Cet élément se trouve en grande quantité dans les étoiles et les planètes gazeuses. Relativement à son abondance dans l'univers, l'hydrogène est très rare dans l'atmosphère terrestre. Sur Terre, l'hydrogène est néanmoins très abondant mais sous forme d'eau et dans la plupart des matières organiques. **[3]**

Sa molécule est la plus énergétique : 120MJ/kg, soit 2,2 fois le gaz naturel. L'hydrogène a un contenu énergétique de 39,4kWh/kg tandis que le charbon, selon sa forme, oscille dans la fourchette 7,8 - 8,7 kWh/kg, soit environ 5 fois moins par unité de masse. Il n'est ni polluant, ni toxique et sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau. C'est le plus léger des gaz, ce qui est un facteur positif vis-à-vis de la sécurité (grande vitesse de diffusion dans l'air).

En conséquence, en dehors d'une situation dite "confinée" (c'est-à-dire emprisonné avec de l'air dans un volume fermé), l'hydrogène est moins dangereux que le gaz naturel. Néanmoins, la faible densité de l'hydrogène implique aussi une densité énergétique volumique moins favorable au transport et au stockage sous forme gazeuse, que pour le gaz naturel (facteur 4 à 200 bars, par exemple).

L'hydrogène a un large domaine d'inflammabilité dans l'air: 4 à 75% (contre de 5 à 15% pour le méthane), ce qui augmente les risques pour un gaz riche en hydrogène. Sa combustion thermique à haute température, en présence d'air, génère des oxydes d'azote. La flamme de l'hydrogène est à peine visible à l'œil nu, ce qui peut représenter un danger pour les secours intervenant en cas d'incendie, sa température est de 2300°C dans l'air.

Ces conditions sont valables à températures et pression ambiantes, et varient en fonction de la pression, de la température et de la présence d'autres constituants inertes dans le mélange gazeux. L'énergie d'inflammation est très faible (10 fois plus faible comparativement aux autres hydrocarbures) : 0,02 MJ. Dans certains cas de confinement, on peut assister à une explosion. Il y a deux types d'explosions: la déflagration et la détonation, on peut parfois assister à une transition de la déflagration à la détonation. Néanmoins, l'hydrogène a pour avantage de se diffuser très vite dans l'air: de ce fait, en cas de fuite, l'hydrogène s'échappe vers le haut et sa concentration diminue très rapidement, passant sous la Limite Inférieure d'Inflammabilité; ceci représente un facteur de sécurité. Enfin, en raison de sa faible densité,

l'hydrogène aura tendance à fuir par toutes les micro-ouvertures possibles. Considéré comme un gaz dangereux, son image dans le public n'est pas bonne et son acceptabilité n'est donc pas encore acquise. Cet aspect sécuritaire ne doit néanmoins pas faire oublier que l'hydrogène est utilisé depuis longtemps dans l'industrie et, qu'avant la guerre, le gaz de ville en était composé à 60%. Les techniques actuelles de stockage et de distribution sont donc aujourd'hui éprouvées. La maîtrise des risques liés à l'hydrogène fait depuis longtemps l'objet de recherches approfondies.

Il s'agit d'abord de réduire la possibilité d'accumulation d'hydrogène dans le domaine d'inflammabilité, éventuellement de réduire ce volume de gaz et enfin d'empêcher que l'hydrogène passe à l'état de détonation. Des moyens de prévention existent comme l'ajout d'un gaz inerte (type Azote, CO2), la recombinaison catalytique de l'hydrogène avec l'oxygène ou encore l'inflammation délibérée de l'hydrogène pour éviter l'augmentation de sa concentration et le passage au niveau de détonation et enfin, la ventilation pour diluer la concentration d'hydrogène présent dans un milieu confiné. **[3]**

L'hydrogène peut être utilisé à grande échelle mais il faut naturellement définir les mesures de sécurité adéquates à chaque étape (production, transport, stockage et distribution) de façon à garantir son utilisation par le grand public. Mais la législation correspondante reste encore à définir! Pour l'instant il n'existe pas de législation adaptée à une consommation et utilisation grand public de l'hydrogène. Le projet Hysafe ("Safety of Hydrogène as an Energie Carrier"), subventionné par l'Union Européenne, vise ainsi à créer un réseau comprenant 24 partenaires européens (+ un canadien), coordonnés par le centre de recherche de Karlsruhe. Leur but est d'améliorer la sûreté d'utilisation de l'hydrogène : simulations de cas de fuite d'hydrogène, limitation et prévention des dommages, standardisation des analyses de risques en cas d'incendie ou d'explosion**.[4]**

## I.6. Utilisations de l'hydrogène :

### I.6.1 Moteurs thermiques à hydrogène :

*** Principe de base :**

Les moteurs thermiques, dits à combustion interne ou «à explosion», fonctionnent à partir de la combustion d'essences de pétrole légères, d'alcools, de gazole ou encore de gaz de houille, de gaz naturel voire de distillats de pétrole plus ou moins lourds ou issus de

fermentations de matières organiques. Sans beaucoup de modifications, tous ces moteurs à base d'une combustion peuvent fonctionner à l'hydrogène pour produire de l'énergie mécanique en ne rejetant que de la vapeur d'eau et quelques traces d'oxydes d'azote.

La capacité des moteurs à combustion interne à hydrogène à fonctionner avec très peu d'émissions polluantes résulte de deux caractéristiques :

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

Les moteurs thermiques les plus nombreux sont de type alternatif à pistons : ils fonctionnent suivant le cycle d'Otto – Beau de Rochas à allumage commandé ou suivant le cycle Diesel. Les turbines à vapeur sont réservées aux très grandes puissances tandis que les turbines à gaz, peu nombreuses dans l'absolu, occupent une position totalement dominante dans l'aéronautique. Du seul point de vue de la thermodynamique tous ces moteurs peuvent être convertis à l'hydrogène y compris ceux fonctionnant suivant le cycle Diesel.

Néanmoins, les énergies d'inflammation faibles des mélanges hydrogène-air entraînent des événements de combustion imprévus, notamment des retours de flamme vers le collecteur d'admissions et des températures de combustion élevées pour les mélanges proches de la stœchiométrie conduisent à la formation de NOx. Ces deux effets, en pratique, limitent la densité de puissance des moteurs à combustion interne à hydrogène**. [5]**

### I.6.1.2 Rappel du principe du moteur thermique, application à l'hydrogène:

Dans un moteur d'automobile, les moteurs, dits à combustion interne fournissent une énergie mécanique transmise par les pistons, résultante de la combustion du carburant, essence ou gazole, avec l'oxygène de l'air et de la détente des gaz produits auxquels s'ajoute l'azote inerte présent pour les quatre cinquièmes dans l'air aspiré. Dans le cycle de Beau de Rochas – Otto, le moteur à combustion interne fonctionne suivant un cycle à quatre temps :
1/ l'admission du mélange air – carburant par le mouvement du piston vers le bas du cylindre,
2/ la compression par le mouvement du piston vers le haut du cylindre,

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

4/ l'échappement des gaz brûlés repoussés par le mouvement du piston vers le haut du cylindre. Le moteur est alors prêt pour le cycle suivant. Une soupape assure l'ouverture du cylindre durant l'admission, une autre durant l'échappement, l'une et l'autre sont fermées durant la compression et la détente. Le mouvement linéaire du piston est converti en rotation par un ensemble bielle – manivelle. Un moteur comporte couramment quatre ou six cylindres dont les cycles sont décalés dans le temps afin d'assurer une rotation régulière**. [5]**

### I.6.1.3 Applications :

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

Moteurs de quelques dizaines à quelques centaines de kilowatt et plus Ces moteurs peuvent être mobiles comme ceux des voitures ou autres véhicules ou fixes pour les groupes électrogènes utilisés notamment dans des lieux non desservis par un réseau électrique. Ils peuvent être convertis à l'hydrogène comme ceux que produisent la société américaine Hydrogène Engin Center et sa filiale canadienne Hydrogène Engin Centre Canada. Au niveau du mégawatt, ce sont des installations industrielles importantes voire des centrales électriques qui peuvent en particulier être associées à des unités produisant de l'hydrogène à partir d'énergies renouvelables par l'intermédiaire de capteurs solaires photovoltaïques ou d'éoliennes.

En fait, ces dispositifs génèrent de l'électricité mais qui est difficilement utilisable car produite de manière intermittente et instable puisque liée à l'ensoleillement ou à la présence du vent et surtout obtenue sous forme de courant continu qui demande à être converti en courant alternatif (par des onduleurs) pour être utilisable.

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

Transport ferroviaire Les turbines à gaz ont suscité un certain engouement dans le passé mais peu de motrices en ont été équipées, le bruit émis n'étant pas le moindre de leurs inconvénients. Les lignes électrifiées sont peu fréquentes hors des pays européens et c'est le diesel qui équipe la grande majorité des motrices. Là où la traction électrique n'est guère envisageable, il n'y a pas de raison de penser que le train, économe en énergie, disparaîtra en même temps que le pétrole.

La locomotive à moteur thermique à hydrogène serait un recours très valable et ce, d'autant qu'il est relativement simple d'ajouter un wagon citerne d'hydrogène liquide derrière la motrice, à l'image de ce qu'était autrefois le tender contenant le charbon et l'eau des machines à vapeur.

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

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

Applications aéronautiques et spatiales Un cas particulier de moteur thermique adapté à l'hydrogène est la turbine à gaz utilisée en aéronautique : le turboréacteur. Au niveau de la chambre de combustion, il est nécessaire de prendre en compte les spécificités particulières de l'hydrogène (faible densité avec ses conséquences sur le débit volumique et la perte de charge, faible viscosité, fort coefficient de diffusion, explosivité importante, etc.). L'hydrogène injecté doit être gazeux à une température supérieure à 150K et à une pression de 3MPa (condition indispensable pour qu'il soit en quantité suffisante), en tenant compte que cet hydrogène provient d'un réservoir où il est en phase liquide à 20K et 0,1MPa. La technologie est pour cela délicate au niveau pompe-échangeur de chaleur**. [5]**

## I.6.2. Piles à combustible :

### I.6.2.1 Fonctionnement d'une pile à combustible principes de base :

Après que Henry Cavendish ait identifié vers 1760 les principales caractéristiques de l'hydrogène, en l'espace de trente ans à partir de 1839, l'anglais William Grove découvre la pile à combustible, le français Gaston Planté découvre l'accumulateur au plomb (1859) et le belge Théophile Gramme découvre le moteur électrique (1869) : ainsi, dès le milieu du XIXème siècle, l'Europe créait les premiers éléments d'une chaîne complète de traction électrique « propre ».

La pile à combustible fut pratiquement oubliée jusqu'aux années 1960 quand General Electric et la NASA l'a reprise pour la développer et en installer deux modules de 1 kW dans les premières capsules spatiales Gemini : c'est le véritable point de départ de l'aventure industrielle de cette technologie. Mais c'est surtout depuis le premier choc pétrolier qu'elle est prise en considération à travers des nombreuses recherches de développement sur l'automobile électrique et des unités de production électrique stationnaires.

Comme pour les piles classiques, les piles à combustible produisent de l'électricité sous forme de courant continu par un processus électrochimique. Le principe de fonctionnement est tout à fait similaire à celui d'une pile conventionnelle, à savoir un oxydant et un réducteur séparés par un électrolyte. Toutefois, alors que dans une pile conventionnelle, l'oxydant et le réducteur sont progressivement consommés, une pile à combustible est alimentée de manière continue en ces deux composés, qui sont généralement introduits sous forme gazeuse (parfois liquide). Tant que cette alimentation est maintenue, la pile fonctionnera de manière stable.

### 6.2.2 Détail de la technologie :

Une cellule élémentaire est constituée de 3 éléments (Figure 1-5) : deux électrodes et un électrolyte. Les deux électrodes sont séparées par l'électrolyte. Le combustible (le plus souvent de l'hydrogène, parfois du méthanol) est amené à l'anode et la cathode est quant à elle alimentée en oxygène (ou plus simplement en air, enrichi ou non en oxygène). **[5]**

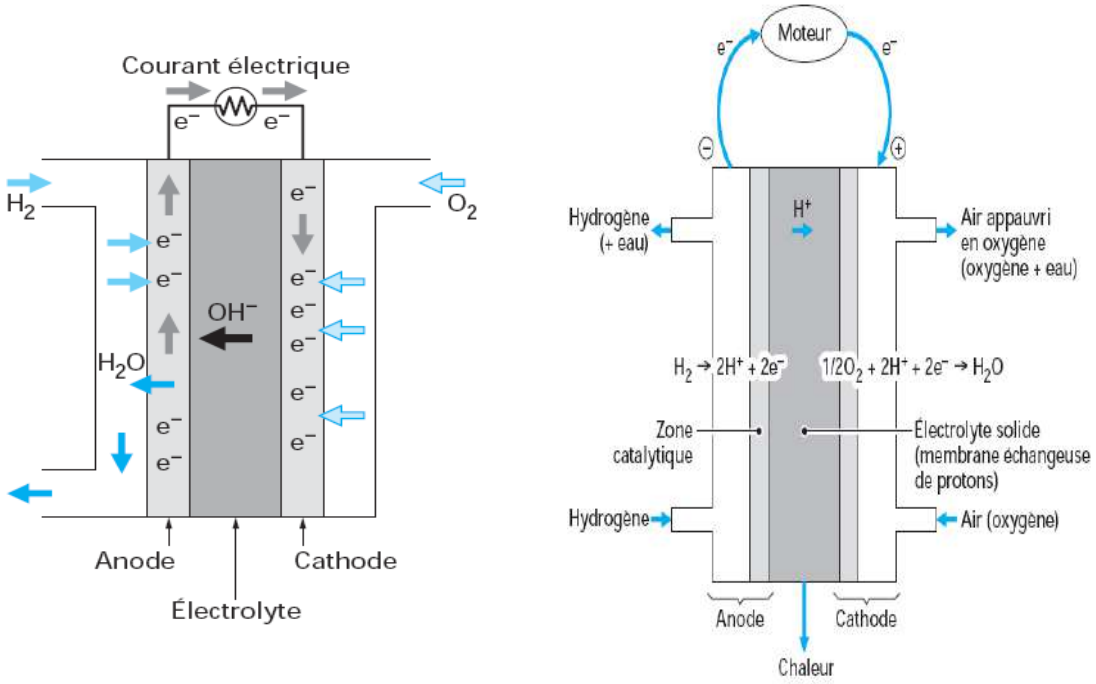



**Figure I-5 : Schéma d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible à électrolyte basique (AFC) (gauche) ou électrolyte acide (PEM) (droite)**

### I.6.2.3 Différentes piles à combustible :

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

- directe à partir d'une réserve, c'est le cas pour les piles AFC et PEMFC ;
- indirecte par l'intermédiaire d'une conversion en amont d'alcool ou d'hydrocarbure avec l'inconvénient de rejeter du dioxyde de carbone.

C'est ainsi que la pile DMFC (variante de la PEMFC) est alimentée en méthanol transformé en hydrogène directement sur l'anode par l'effet d'un catalyseur au ruthénium. Le gaz naturel qui alimente le plus souvent la pile SOFC est converti en hydrogène au niveau de l'anode par reformage haute température. Dans les autres cas l'hydrogène est obtenu grâce à un reformeur auxiliaire adjoint à la pile. Il est aisé d'imaginer que le jour où la production et le stockage de l'hydrogène seront maîtrisés au point de le rendre disponible quelles que soient les quantités, l'alimentation de toutes les piles pourra être direct. **[5]**

**Tableau I.2 : Les différents types de piles à combustible**

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

### I.6.2.4 La pile alcaline, pile AFC (Alcaline Fuel Cell) :

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

Principe de fonctionnement et les composants La pile alcaline, pile AFC (Alcaline Fuel Cell), a un électrolyte de type alcalin, donc basique, en général de la potasse (ou hydroxyde de potassium KOH, 30 à 45% en masse, soit 8 à 12 mol/L) qui est un électrolyte liquide. La température de fonctionnement de la pile varie autour de 80-90°C, mais cette température peut être plus élevée pour un fonctionnement sous pression (piles Bacon, jusqu'à 200-230°C) ou avec un électrolyte plus concentré (piles Apollo).

Réalisations et aspects économiques L'ensemble des réalisations est essentiellement destiné aux programmes spatiaux et autres applications aérospatiales. Cette technologie est

simple et pourrait permettre d'atteindre des coûts assez bas mais, de par son principe, elle est handicapée par un inconvénient lié à la nécessité de devoir traiter l'air (source de comburant oxygène pour la pile) pour éliminer le CO2, polluant majeur de la potasse électrolyte. **[6]**

### I.6.2.5 La pile à combustible à membrane échangeuse de protons, pile PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) :

Ce type de pile est celui sur lequel sont actuellement concentrés les plus gros efforts de développement. Ce constat tient au fait que la pile PEM a été retenue, par tous les grands constructeurs automobiles, comme convertisseur électrochimique hydrogène – électricité des véhicules légers du futur et par toutes les grandes sociétés de matériel électronique (en concurrence avec sa cousine DMFC, voir plus loin) pour l'alimentation de leurs produits portables (téléphones cellulaires, micro-ordinateurs, caméscopes, …).

Ces efforts de recherche pour augmenter les performances et diminuer le coût, aussi bien de la pile elle-même que de ses périphériques, sont à la hauteur de l'enjeu et de nombreuses réalisations ont vu le jour, tous les grands constructeurs automobiles mondiaux ont maintenant lancé des prototypes et même des petites séries de vingt à soixante véhicules hybrides à pile à combustible sont mises sur le marché de la location depuis le début 2003.

Principe de fonctionnement et les composants La piles à combustible à membrane échangeuse de protons, pile PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), comporte pour l'essentiel une membrane polymère organique qui joue le rôle d'électrolyte et est perméable aux protons. La classe de produit commercial la plus couramment employée est une membrane perfluorosulfonique, c'est-à-dire que la fonction acide est de type sulfonique et que tous les atomes d'hydrogène associés à des carbones ont été remplacés par des atomes de fluor.

Les performances La tension à courant nul, V0, à 25°C, pour le couple hydrogène-oxygène est de 1,23 Volt. Le point de fonctionnement nominal d'une cellule est généralement pris autour des valeurs suivantes : VN = 0,7 Volt et IN = 0,45 A/cm²

Le rendement électrique est voisin de 57% à ce point nominal pour une puissance voisine de 0,32 W/cm². Ce point de fonctionnement n'est pas au point de puissance maximum (comme sur un moteur thermique), car le rendement est alors trop faible, de l'ordre de 40% ; cette caractéristique permet donc à la pile, en cas de besoin, de fournir environ 25% de

puissance supplémentaire, ce qui est intéressant, en particulier pour les applications automobiles.

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

- **Alimentation en fluides** : à la cathode, la pile est alimentée en oxygène de l'air sous une pression qui varie, selon les constructeurs, de quelques centaines de millibars à 1,5 bar (pressions relatives).
- **Elimination de l'eau produite** *:* le débit d'air à la cathode draine l'eau produite par la réaction et traverse un séparateur en sortie de la pile. Cette eau peut être soit stockée pour servir à diverses fonctions (humidificateur, reformeur), soit être directement rejetée à l'extérieur.
- **Elimination de la chaleur :** la puissance thermique produite dans la cellule est du même ordre de grandeur que la puissance électrique et doit être évacuée pour éviter la surchauffe, et donc la détérioration, de la membrane.
- **Gestion de l'électricité :** l'énergie électrique est produite sous faible tension continue (par exemple 80 Volt pour 110 cellules en série) et forte intensité (des centaines d'ampères) alors que l'utilisation stationnaire, industrielle ou domestique exige couramment un courant alternatif sous une tension normalisée. Il est donc nécessaire d'utiliser un convertisseur continu-alternatif qui prend en charge cette adaptation.

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

Aspects économiques Dans un système d'énergie à pile à combustible, le coût total est la somme du coût du module et de celui des périphériques. Dans ce coût, le module représente environ le tiers. Ce coût total est actuellement très élevé (de l'ordre de 2000 à 3000 €/kW) car la production est – au mieux – au stade de la petite série. Les spécialistes affirment que le niveau actuel de développement technologique permettrait d'atteindre un coût de 500 €/kW pour le module seul, en grande série. **[6]**

### I.6.2.6 La pile à méthanol, pile DMFC (Direct Méthanol Fuel Cell) :

La DMFC est une pile à combustible directement alimentée en méthanol (CH3OH). En effet, le méthanol est l'un des rares réactifs avec l'hydrogène (ainsi que le glycol, l'ammoniac ou l'hydrazine) qui ait des caractéristiques d'oxydation suffisamment intéressantes pour pouvoir être utilisé dans les piles à combustible fonctionnant à basse ou moyenne température. L'inconvénient du méthanol est qu'il est très toxique.

Cependant l'avantage décisif par rapport aux piles à combustible de type PEM est le fait qu'elles fonctionnent directement au méthanol liquide à température normale, actuellement produit à partir de gaz naturel et qui pourrait bénéficier de l'infrastructure existante pour l'essence. On se dispense ainsi du problème du reformage et/ou du stockage de l'hydrogène. De plus, le méthanol peut aussi être produit à partir de pétrole, du charbon ou surtout de biomasse**.[6]**

### I.6.2.7 La pile à acide phosphorique, pile PAFC (Phosphorique Acide Fuel Cell) :

Le premier électrolyte utilisé pour une pile à combustible fut l'acide sulfurique, par son inventeur, William Grove en 1842. Ce n'est qu'en 1961 que G.V. Elmore et H.A. Tanner mirent en évidence l'intérêt de l'acide phosphorique (35%) en le mélangeant à de la poudre de silice : l'acide ne subissait plus de réduction électrochimique et la pile pouvait fonctionner à l'air.

Principe de fonctionnement et les composants La pile à acide phosphorique, pile PAFC (Phosphorique Acide Fuel Cell), a pour électrolyte de l'acide phosphorique maintenu grâce à une matrice poreuse de carbure de silicium et de Téflon. Cet acide est intéressant car il ne réagit pas avec le CO2, ce qui permet l'utilisation de gaz issus du reformage. La température de fonctionnement est au moins de 190°C pour éviter la dissolution de l'eau dans l'électrolyte acide et au plus 210°C, température de début de décomposition de l'électrolyte.

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

Dans la pratique, le point de fonctionnement choisi se situe dans une zone de rendement électrique compris entre 36 et 42% (HHV), proche de l'optimum de puissance spécifique. La puissance spécifique est privilégiée par rapport au rendement, du fait du coût des composants.

Aspects économiques Les piles ONSI sont actuellement commercialisées dans la fourchette 4000-5000 Euros/kW (information issue du site du Deo). A titre d'exemple, EDF et Gaz de France ont donné un prix d'achat de la pile de Chelles de 3800 Euros/kW, en 1988. **[6]**

**I.6.2.8 La pile à carbonate fondu, pile MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) :**

Dans les années 1930 en Suisse, Emil Baur et H. Pries ont expérimenté des piles à combustible à haute température équipées d'un électrolyte à oxyde solide, en utilisant des matériaux tels que le zirconium, l'yttrium, le cérium, le lanthane et le tungstène. Ils se trouvèrent face à des problèmes de conductivité électrique et de réactions chimiques secondaires incontrôlées. Puis O. K. Davtyan en Russie a exploré la même voie sans plus de succès.

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

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

Aspects économiques Les coûts actuels sont de l'ordre de 3000$/kW et prochainement ces coûts pourraient diminuer au niveau de 1500$/kW. Ces valeurs rejoignent celles de tous les autres fabricants de piles stationnaires, quel que soit leur type**. [7]**

**I.6.2.9 La pile à oxyde solide, pile SOFC (Solide Oxyde Fuel Cell) *:***

Dans les années 50, divers centres de recherche aux Pays-Bas et aux Etats-Unis ont amélioré les connaissances sur la technologie des électrolytes solides. Dans les années 60, des chercheurs de Westinghouse ont réussi à faire fonctionner une cellule utilisant un oxyde de zirconium et un oxyde de calcium (1962). C'est finalement au début des années 80 que les

développements ont véritablement débuté (1983 chez Argonne National Labor tory, 1985 chez ECN, Pays-Bas et 1989 chez Céramiste, USA, par exemple).

Principe de fonctionnement et les composants La pile à oxyde solide, pile SOFC (Solide Oxyde Fuel Cell) fait partie des piles dites à «électrolyte solide» fonctionnant à haute température, de 650 à 1000°C ; ce niveau de température est nécessaire pour que l'électrolyte solide utilisé (habituellement de la zircone dopée à l'yttrium) ait une conductivité ionique suffisante. Ce niveau de température permet à ce type de pile d'être beaucoup moins sensible que les autres aux impuretés en tout genre, ce qui leur garantit, à terme, un grand avenir.

Aspects économiques Très peu d'éléments circulent sur le coût de la technologie SOFC, ce qui s'explique par sa jeunesse et l'absence de produit industriel. Les objectifs sont les mêmes que pour les autres technologies : atteindre un coût dans la fourchette 1000 – 1500 $/kW. **[8]**

## I.7. Distribution et stockage de l'hydrogène :

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

- Sous forme de gaz comprimé dans des réservoirs (de 300 à 700 bars) ;
- Sous forme de liquide par cryogénie (moins de 20 K) ;
- Sous forme solide dans des microbilles de verre ou dans des hydrures. **[9]**

## I.7.1. Stockage et distribution sous forme de gaz :

### I.7.1.1 Stockage :

Le stockage de gaz comprimé est actuellement le plus simple de par son utilisation ; il ne requiert «qu'une» compression pour charger le réservoir, et tout le combustible est disponible rapidement par détente directe dans le circuit anodique. Néanmoins du fait de sa très faible masse molaire et de sa très basse température de liquéfaction, le stockage de l'hydrogène sous forme gaz comprimé est techniquement difficile et coûteux, tout particulièrement quand il s'agit d'un stockage mobile.

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

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

La situation a radicalement changé avec la technologie des structures en fibre bobinée (verre, aramide, carbone) et résine (thermodurcissable ou thermoplastique) qui permettent de travailler à des pressions beaucoup plus élevées tout en réduisant la masse et en évitant les risques de rupture explosive malgré des agressions externes sévères. C'est ainsi que 35MPa est pratiquement devenu le standard actuel mais les recherches et les développements visent à mettre sur le marché des capacités certifiées pour une pression de service de 70MPa. L'intérêt d'aller bien au delà des 35 MPa devenus courants, c'est qu'à 70 MPa le volume externe du réservoir est pratiquement le même que pour un stockage à l'état liquide (20K), le volume de l'isolation thermique du second annulant l'avantage de masse volumique. De plus, ce niveau de pression correspond à un optimum – du point de vue de la masse – lié aux caractéristiques de compressibilité de l'hydrogène. A noter que l'énergie requise pour la compression de l'hydrogène de la pression ambiante à une pression de 20 MPa est de l'ordre de 7% de l'énergie contenue dans l'hydrogène. Elle diminue donc encore plus le rendement entre énergie pouvant être fournie et énergie apportée. **[9]**

### I.7.1.2 Transport et distribution :

Bien que moins favorable sur le plan de la quantité de d'hydrogène emmagasinée par unité de volume, le stockage de l'hydrogène sous forme de gaz comprimé est une technologie très répandue et assez facile à mettre en œuvre. D'un point de vue transport aux points de distribution, quand il est utilisé en grande quantité comme substance chimique de base (industrie pétrolière, synthèse de l'ammoniac) l'hydrogène est en général acheminé par gazoduc. Plusieurs réseaux de pipeline d'hydrogène existent d'ailleurs déjà en Europe et aux Etats-Unis et sont utilisés par les industries du secteur de la chimie.

L'Europe de l'Ouest possède le plus grand réseau de pipeline, environ 1500 km à comparer aux 900 km existants aux USA. Les principaux pays européens utilisant des réseaux de pipeline d'hydrogène sont : la France, l'Allemagne et le Benelux. De plus petits pipelines existent par ailleurs, notamment en Grande-Bretagne, en Suède et en Italie. Ce mode de

distribution s'avère être le plus économique et sera probablement amené à connaître une forte croissance dans les années qui viennent. Les aciers utilisés pour les divers pipelines sont des aciers classiques de construction d'usage général. Il n'existe généralement pas de problème particulier connu lié à l'exploitation de ces pipelines.

Les pressions de service des canalisations varient selon les réseaux et sont, en général, comprises entre 3,4 et 100 bars. Leur diamètre peut varier entre 10 et 300 mm. Une adaptation des réseaux actuels de distribution de gaz naturel au transport de l'hydrogène peut être possible dans certaines limites. Ainsi, un transport d'un mélange gaz naturel/hydrogène dans disproportions 9/1 en volume serait possible sans modification du réseau. Au-delà, il faudrait procéder à un redimensionnement et à un changement des installations de compression. Les pipelines d'hydrogène, comme les gazoducs, peuvent être enfouis. Ainsi, en 1983, Air Product a réalisé le premier forage directionnel à travers une rivière, sur 1.6 kilomètre de long, pour son pipeline de la région de Louisiane.

## I.7.2 Stockage et distribution sous forme liquide :

### I.7.2.1 Stockage :

Le stockage cryogénique de l'hydrogène sous forme liquide à 20,3K et à pression atmosphérique pourrait être une des solutions pour lutter contre la faible densité de ce gaz. En effet, alors que la densité de l'hydrogène gazeux, à la pression atmosphérique et à 20°C, est de 0,084kg/m³ et est de 14,9kg/m³ pour l'hydrogène comprimé à 22Mpa (220bars) et à 20°C dans les tubes de gaz commercialisés, elle est de 70,9kg/m³ à l'état liquide.

Cette densité peut être atteinte par le gaz à la température ambiante à une pression de 182MPa, valeur peu raisonnable pour une application pratique. En revanche, la pression de 70Mpa, pour laquelle la densité de l'hydrogène atteint 39,6kg/m³, est en cours de développement et en voie d'être utilisée (voit plus haut). A l'état liquide, il est donc près de 800 fois plus dense que le gaz d'où, à priori, l'intérêt évident que présente cette forme liquide pour le stocker et le transporter, mais un certain niveau de technologie cryogénique est à mettre en œuvre, que ce soit pour le liquéfier ou pour le conserver à l'état liquide.

En effet, la gestion d'une température aussi basse (-252,85°C) impose une isolation très importante du réservoir, sous peine de développer des pressions énormes en cas de montée de la température. Généralement, cette pression est gérée par la présence de soupapes permettant l'évaporation de petites quantités de gaz. La liquéfaction de l'hydrogène à 20,3K ne s'obtient pas uniquement par un apport de froid au gaz mais par un effet combiné de ce

refroidissement et de la propre détente adiabatique du gaz après qu'il ait été préalablement comprimé. La première liquéfaction de l'hydrogène obtenue par l'anglais Dewar en 1898 fut, de beaucoup, améliorée par le procédé du français Georges Claude – le fondateur de la société L'Air Liquide – qui a perfectionné la machine de réfrigération par compression de l'allemand Linde**. [10]**

### I.7.2.2 Transport et distribution :

L'hydrogène sous la forme liquide offre le meilleur rapport quantité stockée/volume, et donc, a priori, devrait être bien adapté au stockage à bord des voitures particulières. Malheureusement, la faible ébullition du liquide due aux inévitables pertes thermiques, si réduites soient elles, exige un dégagement permanent d'hydrogène pour éviter l'accroissement de la pression dans le réservoir Cette même technologie devrait être mise en application par le nouveau consortium GM/BMW. D'un point de vue transport jusqu'aux points de distribution, le transport de l'hydrogène liquide par camion est courant pour l'alimentation de clients industriels. Certaines stations services à hydrogène de démonstration mises en œuvre dans de nombreux pays sont également alimentées à l'aide de camions d'hydrogène liquide.

L'hydrogène est contenu dans des réservoirs cryogéniques cylindriques à l'image des camions citernes transportant des liquides. Ces véhicules peuvent transporter jusqu'à 3,5 t d'hydrogène liquide pour un poids total de 40t. Le transport sous forme liquide par camion est plutôt réservé à des applications nécessitant des quantités moindres, comme l'industrie du verre, ou une pureté extrêmement élevée comme l'industrie électronique Le fait que l'hydrogène liquide soit dense et que les réservoirs cryogéniques le contenant peuvent avoir de très importantes capacités suggère assez naturellement le transport par mer depuis les lieux pouvant avoir une grande capacité de production à ceux de forte consommation.

C'est ce qu'ont prévu les projets japonais WE-NET et avait envisagé le projet euro-Québec EQHHPP en adaptant à l'hydrogène liquide ce qui se fait pour le gaz naturel liquéfié. Les prototypes japonais sont deux cargos de 200000m³ pouvant transporter 14000t d'hydrogène liquide contenu dans quatre réservoirs sphériques pour l'un et deux réservoirs prismatiques pour l'autre. Le rayon d'action de ces navires est d'environ 11000km. L'idée de base du projet EQHHPP était de transporter par mer, vers l'Europe, de l'hydrogène produit au Québec par électrolyse de l'eau, grâce aux importantes ressources hydroélectriques de ce pays.

L'hydrogène liquide aurait été contenu dans de grands réservoirs cryogéniques sphériques à double paroi de 3000m³. Chacun de ces containers aurait été fixé sur une barge

flottante permettant un déplacement aisé. Pour le transport à grandes distances, elles auraient été réunies par cinq sur une plate-forme à demi immergée d'un navire spécialement adapté. **[10]**

### I.7.3 Stockage et distribution sous forme solide :

#### I.7.3.1 Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbons actifs :

L'adsorption d'hydrogène par un solide est l'augmentation de la densité de ce gaz à la surface du solide par l'effet des forces intermoléculaires. Cette adsorption augmente avec la pression du gaz et plus la température est basse. Ce phénomène de surface, purement physique et réversible, ne peut être utilisé pour stocker un gaz qu'avec un solide à grande surface spécifique, donc à la fois très divisé, sous forme de fine poudre, et très poreux. Les matériaux les plus couramment utilisés, les charbons actifs, sont constitués par des microcristaux de graphite dont l'enchevêtrement forme un réseau de pores ayant des diamètres de l'ordre du nanomètre. Lorsqu'elles sont cumulées, les surfaces de ces pores représentent une surface active considérable pouvant atteindre plusieurs milliers de $m^2$ par gramme de charbon et sur laquelle viennent s'adsorber les molécules des gaz. La densité par unité de surface des atomes de carbone, constituant les parois des pores et les surfaces externes des microcristaux, est à l'origine de l'importante attraction exercée par les parois des pores sur les molécules des gaz.

Dans le cas de l'hydrogène l'interaction de la molécule H2 avec les atomes de carbone n'est pas très forte mais elle est suffisante pour que, à une température de 293 K et la pression de 1 bar, la densité des atomes adsorbés au voisinage de la surface des parois des pores soit supérieure par un facteur 10 à la densité de l'hydrogène à la même température et à la même pression. De ce fait, un stockage d'hydrogène avec un réservoir rempli de matériaux poreux carbonés est envisageable et cela même si la présence du matériau réduit le volume disponible pour le stockage par rapport à la situation où le réservoir est vide.

Cette réduction est compensée par l'adsorption sur la surface des parois des pores qui peut atteindre jusqu'à $2620m^2$ par gramme et une masse d'hydrogène adsorbée de ~0,1 gramme d'hydrogène par gramme de charbon actif. Avec l'hypothèse que les parois des pores soient suffisamment séparées pour que deux couches d'hydrogène puissent s'y intercaler, il est possible d'obtenir une masse d'hydrogène adsorbée de $\sim 38kg/m^3$, similaire à la densité de l'hydrogène à 293 K sous une pression de 400 bars (40MPa).

Cette estimation des possibilités du stockage par adsorption est une limite supérieure compte tenu de la géométrie très favorable des pores du matériau idéal et des caractéristiques de densité attribuées à l'hydrogène adsorbé. De plus, les conditions de pression et de température modifient les avantages espérés de l'utilisation de l'adsorption. A très forte pression, le stockage par adsorption perd ses caractéristiques favorables, en premier lieu parce que l'augmentation de l'adsorption y est alors relativement plus faible et ensuite parce que la densité du gaz sous pression devient semblable à celle des couches du gaz adsorbées près des parois des pores**. [10]**

### I.7.3.2 Stockage de l'hydrogène par adsorption sur nanotubes de carbone :

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

Les nanotubes de carbone sont obtenus par l'enroulement cylindrique d'une partie d'un plan basal de graphite (voir *Figure 1-5*). Le diamètre d'un nanotube augmente en fonction de la dimension de la partie du plan de graphite constituant sa paroi. Cette configuration de nanotubes est l'une des plus compactes possibles.

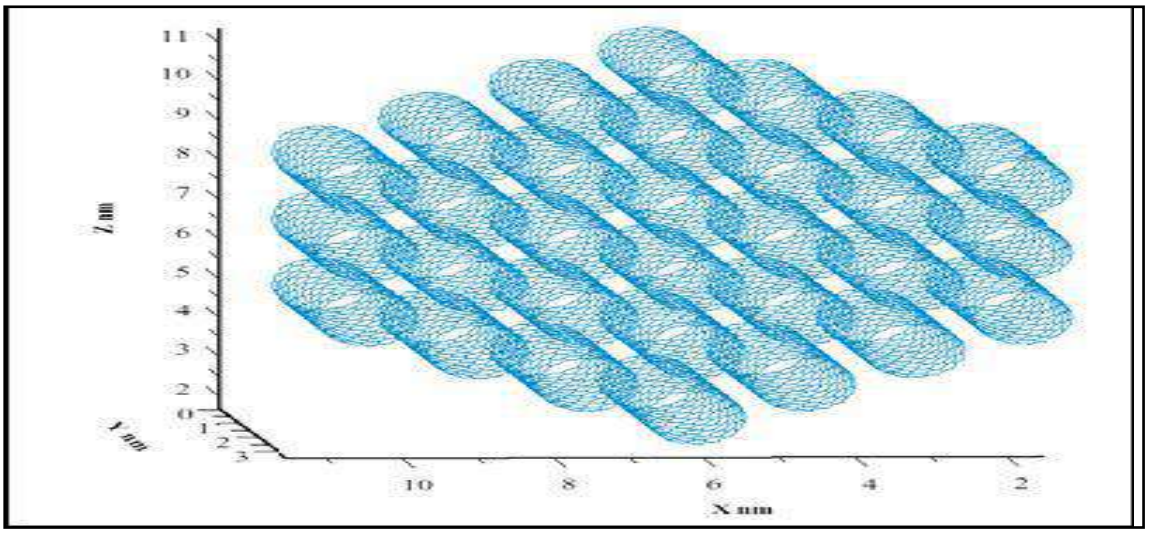



**Figure I-6 : Représentation schématique d'un faisceau de nanotubes**

### I.7.3.3 Stockage dans les hydrures ou stockage par absorption :

Une autre méthode de stockage de l'hydrogène, dite absorption, est fondée sur la formation d'hydrures métalliques solides. L'hydrogène moléculaire s'absorbe en effet dans une large variété de métaux et d'alliages métalliques. Cette absorption résulte de la combinaison chimique réversible de l'hydrogène avec les atomes composant ces matériaux, liaison dite liaison métallique. Les composés ainsi formés sont appelés hydrures métalliques. Certains métaux (V, Pd) ou composés intermétalliques (ABN avec A correspondant à Y, Zr ou un lanthanide et B un métal de transition ou encore l'association sodium aluminium dopé au titane etc.) sont connus pour leurs capacités à adsorber de façon réversible de grandes quantités d'hydrogène.

Leur pouvoir de stockage est souvent tel que la quantité d'hydrogène présent dans $1cm^3$ d'un hydrure peut dépasser celle présente dans $1cm^3$ d'hydrogène liquide. En revanche, le poids d'hydrogène absorbé, exprimé en pourcentage du poids de l'alliage métallique ou métal absorbant demeure inférieur à 7%. Cependant, en dépit de la faible contribution de l'hydrogène aux poids des hydrures, la densité (~10 fois celle de l'essence) et le prix des métaux et alliages donnant lieu à la formation de ces composés sont élevés et contrecarrent leurs utilisations à grande échelle.

C'est sous la forme microcristalline que les alliages en question s'avèrent les plus adaptés au stockage de l'hydrogène en particulier pour ce qui est de sa diffusion et donc des cinétiques d'absorption et de désorption mais également pour augmenter la cyclabilité. De tels alliages microcristallins sont obtenus par broyage mécanique de leurs constituants métalliques. Très souvent, au cours de cette préparation, de petites quantités de dopant sont ajoutées pour soit abaisser la pression et la température de l'hydrogénation, soit augmenter la vitesse de désorption et en abaisser la température soit, mieux encore, les deux à la fois. **[10]**

### I.7.3.4 Stockage de l'hydrogène dans des billes de verre :

Le stockage de l'hydrogène dans des microbilles creuses de verre est basé sur la propriété du verre d'être, à froid, étanche à l'hydrogène et perméable à haute température. Les microbilles sont donc introduites dans l'enceinte d'un réacteur, portées à haute température (350 °C) en présence d'une haute pression d'hydrogène. Dans ces conditions, le gaz diffuse à l'intérieur de la bille sous l'effet de l'équilibrage des pressions intérieure et extérieure. Les billes pleines d'hydrogène sont alors refroidies et extraites du réacteur. La résistance mécanique du verre

leur permet d'atteindre des pressions d'éclatement d'environ 1500bars pour un diamètre de 12µm et une épaisseur de 2µm. La restitution de l'hydrogène s'effectue soit de façon réversible en chauffant le verre pour le rendre à nouveau perméable, soit de façon irréversible en broyant les billes. Ce mode de stockage est encore à l'état de recherche pure et ne sera pas plus amplement développé ici.

**I.7.3.5 Distribution :**

Le stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques, est en rapport quantité stockée – volume du réservoir trois fois supérieur à celui du gaz comprimé et offre en cela de l'intérêt pour la voiture particulière. En revanche en raison du poids élevé des hydrures métalliques, le pourcentage poids stocké – poids du réservoir, quelques 1%, est le plus défavorable de tous les modes de stockage.

Des réservoirs à hydrures à base de titane équipaient les premiers véhicules légers à pile à combustible à hydrogène japonais. Ce fut le cas dès 1991 pour les automobiles de démonstration Mazda HRX et HRX-2 et en 1997 Demio FCEV. Ce fut également le cas des modèles Honda FCX-V1 (1999) et Toyota RAV4-EV1 et FCHV3 présentés en 1996 et 2001.

A coté de ces stockages à hydrures réversibles, le prototype Natrium de DaimlerChrysler (2001) possède un stockage à hydrure particulier, NaBH4, qui lui délivre son hydrogène par action de l'eau en présence d'un catalyseur. Concernant la distribution proprement dite, il n'est guère possible d'envisager un transfert direct car l'hydratation qui correspond au remplissage est très exothermique, il exige donc un refroidissement énergique du réservoir et de plus, il est un processus physico-chimique lent. Un remplacement du réservoir vide par un plein pourrait être une meilleure solution à la condition, là encore, de disposer d'un équipement de manutention adapté vu le poids élevé, 100 kg ou plus, des réservoirs à hydrures. **[10]**

**Tableau I.3 : Performance des différents types de stockage d'hydrogène**

| Principe de stockage de l'hydrogène | | | Concentration massique (g d'$H_2$/kg) | Concentration volumique (g d'$H_2$/L) | Exemple de véhicule |
|---|---|---|---|---|---|
| Stockage liquide (cryogénique) | | | 70 | 30 | *Fever* (Renault) |
| Stockage gazeux | Vessie + fibres de C | Haute pression (700 bar) | 55 | 50 | *Hydro-Gen* (PSA) (1) |
| | | Basse pression (300 à 350 bar) | 40 | 20 | Taxi PAC *Necar 4 Adv.* |
| | | Microbilles | 55 | 20 | – |
| Stockage « solide » | Hydrures | | 10 à 30 | Jusqu'à 40 | *FCEV 1* (Toyota) |
| | Adsorption sur charbon actif (– 196 °C) | | 108 | 40 | – |
| | Nanotubes | | 750 (2) | – | – |

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

## I.8. Conclusion :

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

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

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

Pour assurer la durabilité, l'utilisation de cette énergie devra alors être faite dans un souci d'économie et de récupération, motivée par une conscientisation collective et par des technologies adéquates permettant d'atteindre notamment des rendements de conversion optimaux tout en garantissant des prix équitables pour chacun et une conservation de l'environnement. Au vu des conditions qui sont exposées ici, il est clair que le chemin est long et laborieux pour atteindre ce modèle de société, et cela déjà en ne considérant ici que la problématique de l'approvisionnement énergétique, sujet de ce travail. Ce modèle de société

semble être une utopie mais en fait, il n'est rien d'autre que celui d'une société basée sur un développement durable qu'il est, à terme, impératif de mettre en place.




**Figure I-7 : production décentralisée exploitant les ressources renouvelables et les moyens de stockage.**

## II.1.Introduction :

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

Les principaux défis sont d'assurer une production d'hydrogène durable, à grande échelle, à bas coût et ayant un impact environnemental réduit. L'hydrogène est obtenu à partir des combustibles fossiles par l'intermédiaire du gaz de synthèse, un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone et en moindre proportion de dioxyde de carbone, de méthane et d'eau. La matière première dominante est, de loin, le gaz naturel constitué principalement de méthane, excepté en Chine et en Inde où la matière première est le charbon. Ces voies, détaillées ci-après, sont principalement le reformage à la vapeur et l'oxydation partielle ainsi que leurs améliorations et innovations respectives. Dans ces productions, la majorité de l'hydrogène produit dans le monde sert à synthétiser de l'ammoniac et ses dérivés ou bien du méthanol et la production de l'hydrogène est donc intégrée à cette synthèse. D'autres méthodes de production d'hydrogène n'utilisant pas les combustibles fossiles existent aussi et sont :

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

## II.2.La production d'hydrogène par vaporeformage :

### II.2.1.Principe de base :

L'objectif de ce procédé est de libérer la quantité maximale d'hydrogène contenue dans l'eauet le combustible. Le reformage à la vapeur consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures en un gaz de synthèse (mélange H2, CO, CO2, CH4 et H2O) par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur au nickel. Cette transformation a lieu à haute température et à pression modérée. **[11]**

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

- lapurification de la charge (principalement sa désulfuration) ; - l'étape de vaporeformage proprement dite ; - l'étape de conversion du CO (également appelée réaction de gaz à l'eau)
- la purification des gaz produits conduisant à la production d'hydrogène La charge d'une unité de vaporeformage peut être du gaz naturel, du méthane voire du naphta ou autres hydrocarbures légers dont le point d'ébullition ne dépasse pas 200°C. Le gaz naturel constitue la charge de référence **[12]**

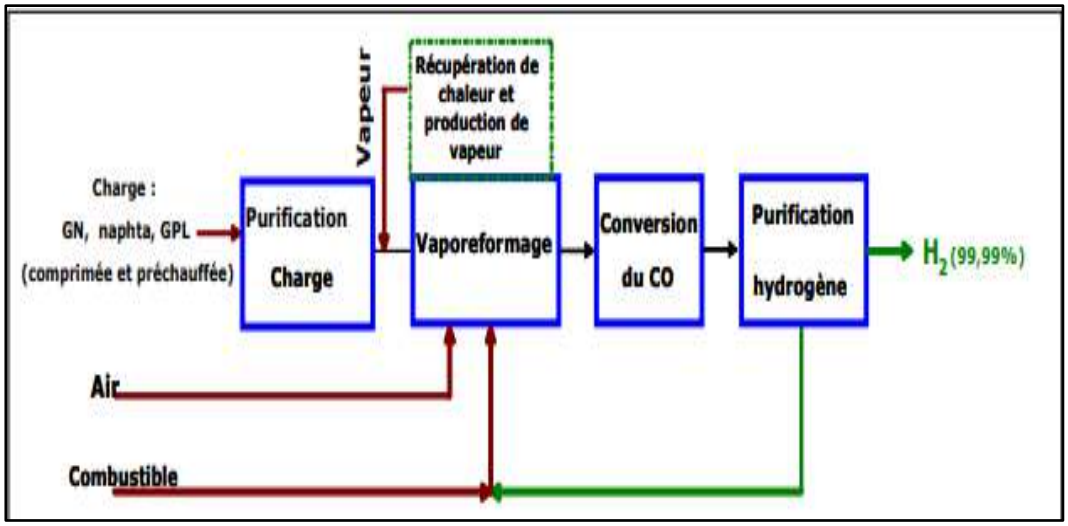



**Figure II.1 : Schéma d'une installation de production d'hydrogène par vaporeformage [13]**

## II.3.Vaporeformage du gaz naturel1 :

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

- Réaction 1 : CH4 + H2O (1) ΔH = 206 kJ/mol
- Réaction 2 : CO + H2O → CO2 + H2 (2) ΔH = -41 kJ/mol

Bilan des deux réactions : CH4 + 2H2O → CO2 + 4H2 (3) ΔH = 165 kJ/mol La réaction 1 est l'étape de vaporeformage. Elle est endothermique et se caractérise par un rapport stœchiométrique H2/CO de l'ordre de 3. Au niveau du réacteur,

les conditions opératoires nécessaires à la réaction sont relativement sévères : température de 840 à 950°C et pression de 20 à 30bar. Ces conditions dépendent principalement du mode de purification finale (voir ci- après) de l'hydrogène. Les catalyseurs utilisés pour le vaporeformage sont à base de nickel sur un support réfractaire. L'action du nickel peut être renforcée par d'autres éléments (Uranium, Tungstène). Le support est à base d'alumine, d'alumine magnésie, de magnésie ou de ciments réfractaires divers. Le catalyseur peut aussi être imprégné d'un élément alcalin (comme le potassium) afin de minimiser la formation de carbone. **[14]**

Les catalyseurs de reformage sont très sensibles à l'empoisonnement au soufre, au chlore et aux métaux lourds. Cette première réaction donne donc un gaz riche en CO et en H2 contenant aussi un peu de CO2. Le rapport H2/CO varie de 2,5 à 6 selon la charge à traiter. Le CO contenu dans ce gaz étant nocif, il doit être éliminé par une seconde réaction qui permet d'encore récupérer de l'hydrogène. Cette réaction 2 correspond à la conversion du CO en CO2 (ou water gas shift).

Elle est légèrement exothermique et plus ou moins complète, selon sa réalisation en 1 ou 2 étapes. Ces étapes sont les réactions de High Température et de Lowe Température Shift respectivement effectuées vers 400 et 200°C. On obtient alors un gaz avec essentiellement H2, CO2 (16 à 20% en volume), H2O, un peu de CO et du CH4. Globalement, le bilan des deux réactions précédentes est endothermique. Des réactions parasites de décomposition des hydrocarbures peuvent également avoir lieu et aboutissent généralement à la formation de suies. Ces réactions peuvent cependant être contrôlées en ajustant le taux→ CO + 3H2 (1) ΔH = 206 6 kJ/mol

La charge d'une unité de vaporeformage peut être du gaz naturel, du méthane voire du naphtaou autres hydrocarbures légers dont le point d'ébullition ne dépasse pas 200°C. Le gaz naturelconstitue la charge de référence**.[14]**

Les deux étapes suivantes consistent à séparer le CO2 et l'hydrogène puis à éliminer les dernières traces d'impuretés, principalement le méthane et le sous-produit CO2. Comme précédemment, ces étapes dépendent du mode de purification finale de l'hydrogène. Deux voies de purification de l'hydrogène sont industriellement possibles : la méthanisation et l'adsorption sélective sur tamis moléculaires par procédé PSA (pressure swing adsorption, adsorption modulée en pression). Dans la voie par méthanisation, deux étapes distinctes se succèdent : la décarbonatation et la méthanisation.

La première, qui consiste à éliminer le CO2 par des procédés aux éthanols amines ou aux carbonates, conduit à un taux résiduel de CO2 de 0,005 à 0,1 % en volume. Ensuite, la méthanisation du CO et du CO2 résiduaire se déroule suivant les réactions : CO + 3 H2 → CH4 + H2O (4) ΔH = -206 kJ/mol CO2 + 4 H2
→ CH4 + 2 H2O (5) ΔH = -165 kJ/mol Elle assure des teneurs finales inférieures 0,001 % en volume d'impuretés. Pour cette voie de purification, des conditions opératoires sévères sont nécessaires pour obtenir une pureté de l'hydrogène supérieure à 97% vol. De plus, le rendement de production d'hydrogène est réduit car une partie de l'hydrogène est utilisée pourcette méthanisation. **[15]**

La voie PSA ne comporte pas d'étape de décarbonatation. Autrement dit, cette purification de l'hydrogène par adsorption sélective des impuretés par des tamis moléculaires est effectuée directement sur le gaz de synthèse qui contient 65 à 70 % d'hydrogène, après conversion du CO. Suivant un principe analogue, le vaporeformage peut convenir à des charges hydrocarbonées plus lourdes sachant qu'alors, le gaz de synthèse obtenu est moins riche en hydrogène et contient plus de CO et de CO2. Dans le cette voie de purification, il est possible d'obtenir une pureté d'hydrogène de 99,9% vol. Quelle que soit la charge. Autrement dit, des conditions opératoires modérées, qui conduisent à une teneur en méthane résiduel de 3 à 8%, sont suffisantes. La voie PSA permet d'obtenir de l'hydrogène plus pur mais en quantité inférieure à la voie par méthanisation. Les diverses valeurs quantitatives et économiques sont décrites dans le, Tableau II.1. Ces données sont des ordres degrandeur et dépendent du schéma considéré**.[16]**

**Tableau II.1. : Vaporeformage du gaz naturel en quelques chiffres**

| | |
|---|---|
| Production d'hydrogène d'une unité type | 60 000 $Nm^3/h$, soit 43 000 t/an |
| Alimentation | 900 GJ/h de gaz naturel désulfuré (1$Nm^3$ de gaz naturel =~ 36MJ) |
| Consommation d'électricité | 1 200 kWh en 1 an |
| Consommation de vapeur | 50 tonnes de vapeur/h à 20 à 30 barg |
| Combustible | 110 GJ/h |
| Catalyseur | 66 €/h |
| Rendement énergétique | 65 % |
| Émission de $CO_2$ | 10 à 11 t par tonne d'hydrogène produite |
| Rendement de l'unité de purification PSA | 85 % |
| Investissement | 47 M€ (augmenté de 5 % pour une charge de GPL et de 7 % pour une charge de naphta) |
| Coût de fonctionnement | 330 €/h |
| Coût hydrogène | 5 à 10 €/GJ + un surcoût de capture de $CO_2$ de ~1 à 1,5 €/GJ |

## II.4.Production d'hydrogène à petite échelle

La production de l'hydrogène à petite échelle pour les piles à combustible et les futures stations de remplissage des véhicules à hydrogène (voir plus loin) est un domaine de développement en plein essor. Les matières premières à convertir sont le gaz naturel, les GPLet le fuel diesel qui bénéficient d'une infrastructure de distribution existante. Les réactions chimiques sont les mêmes que celles de la production à grande échelle ; plusieurs procédés sont néanmoins spécifiques. On peut citer l'oxydation partielle catalytique, le reformage auto thermique intégralement catalytique, les catalyseurs de shift non pyrophoriques, l'oxydation préférentielle du CO, les réacteurs membranaires et l'utilisation quasi systématique de supports monolithiques. Le reformage de l'éthanol est également une option de production d'hydrogène à petite échelle, elle est intéressante car elle utilise la biomasse et prend donc en compte la notion de développement durable **[17]**

## II.4.1.La production d'hydrogène par oxydation partielle :

## II.4.1.1.Principe de base :

Le procédé d'oxydation partielle consiste à convertir, en présence d'oxygène, des hydrocarbures en hydrogène et en oxydes de carbone. L'oxydation partielle des hydrocarbures est réalisée à haute température (1200 à 1500°C) et à pression élevée (20 à 90 bar ou plus), en présence d'oxygène en tant qu'oxydant et d'un modérateur de température (lavapeur d'eau). **[18]**

Elle conduit, à l'instar du vaporeformage, à la production de gaz de synthèse. En revanche, la réaction est exothermique et se déroule avec ou sans catalyseur en fonction de la charge et du réacteur utilisé. Les deux technologies majeures au niveau industriel sont les procédés Shell et Texaco. Le procédé comporte les grandes étapes (cf. Figure 2) :

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

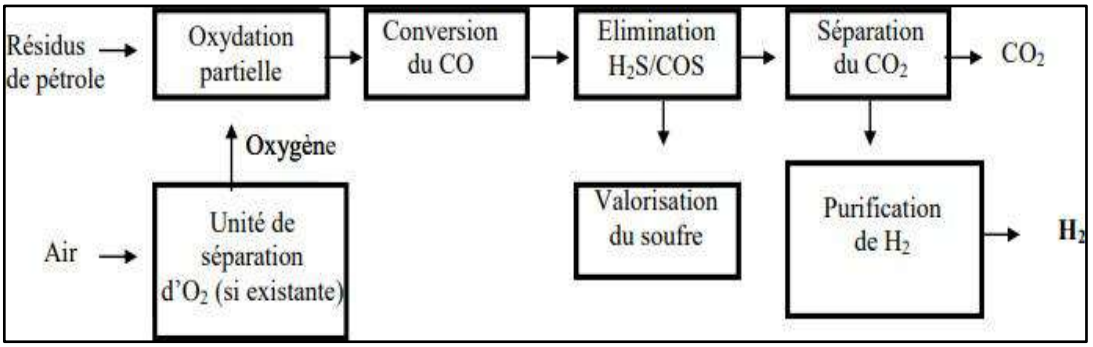



**Figure II.2 : schéma de principe de l'oxydation partielle selon le procédé Shell L'oxydation**

Partielle peut être effectuée sur des produits plus ou moins lourds allant du gaz naturel aux résidus lourds, et même au charbon. D'un point de vue économique, le traitement des chargeslourdes se justifie quand le surinvestissement consenti est compensé par un coût réduit de la matière première, le coke de pétrole par exemple**.[18]**

- **Oxydation partielle de résidu sous vide :**

Un résidu sous vide est ce qu'il reste de la distillation sous vide du «fuel oïl», lui-même résidu de la distillation fractionnée du pétrole brut. Un résidu sous vide type contient plus d'une cinquantaine d'atomes de carbone par molécule, il est symbolisé par la chaîne hydrocarbonée CnHm. Les deux principales réactions sont la production de gaz de synthèse (réaction globale simplifiée représentée par l'équation (6) et la conversion du monoxyde de carbone (équation (7)).  Production de gaz de synthèse : CnHm + (n/2) O2 → n CO + (m/2)H2 (6) ΔH = -36 kJ/mol (pour n=1, m=4)  Conversion du monoxyde de carbone : n CO + nH2O → n CO2 + n H2 (7) ΔH = -41 kJ/mol (pour n=1) Bilan des deux réactions : CnHm + nH2O + (n/2)O2 → nCO2 + (n+m/2)H2 (8) ΔH = -77 kJ mol-1 (pour n=1, m=4) La réaction **[19]**

(6) exothermique correspond à l'oxydation partielle proprement dite qui est en fait une oxydation totale menée en défaut d'oxygène par rapport à la stœchiométrie de combustion. Cette réaction, qui se caractérise par un rapport H2/CO de l'ordre de 0,75 (pour un rapport H/C de l'ordre de 1,5), représente le résultat global d'un grand nombre de réactions qui conduisent à la formation de CO et d'H2 mais aussi de H2O, C (suie) et de CH4. La température de réaction est comprise entre 1100 et 1400°C pour les réactions sans catalyseuret d'environ 600°C si elle se déroule avec catalyseur. On peut mentionner quelques-unes desréactions annexes : $CO + 3H2 \rightarrow CH4 + H2O$ $CO + H2O \rightarrow CO2 + H2$ $CnHm + nH2O \rightarrow nCO + (n+m/2)\ H2$ Avant la conversion du CO, une composition type (en volume) du gaz desynthèse est : 46 % d'H2, 46 % de CO, 6% de CO2, 1% de CH4 et 1% de N2. **[19]**

## II.4.1.2.Oxydation partielle de gaz nature :

La charge est essentiellement composée de méthane. Les deux réactions sont : $CH4 + ½\ O2 \rightarrow CO + 2\ H2$ (8) $CO + H2O \rightarrow CO2 + H2$ (9) La première réaction (8) exothermique est caractérisée par un rapport H2/CO de l'ordre de 2. La deuxième réaction (9) est également exothermique et presque complète. Le rendement massique maximal en hydrogène par rapport au méthane est de 37,5 %, donc plus faible que celui obtenu avec le vaporeformage qui atteint 50 %. Les processus de décarbonatation et de purification de l'hydrogène sont identiques à ceux précédemment décrits Les diverses valeurs quantitatives et économiquessont décrites dans le Tableau II. 2. Ces données sont des ordres de grandeur et dépendent du schéma considéré **[19]**

**Tableaux II.2 : Oxydation partielle du gaz naturel en quelques chiffres**

| | |
|---|---|
| Production d'hydrogène d'une unité type à partir de résidu sous vide et comportant une purification PSA et une unité de fractionnement d'air (F.A.) pour l'alimentation en oxygène : | 60 000 $Nm^3/h$, soit 43 000 t/an |
| Alimentation | 30tonnes/h ± 6% selon la nature de la charge; |
| Consommation d'électricité | 16 000 kWh en 1 an |
| Consommation de vapeur | 25 tonnes de vapeur/h |
| Combustible | 135 GJ/h |
| Catalyseur | 66 €/h |
| Rendement énergétique | 55 % |
| Émission de $CO_2$ | 15 t par tonne d'hydrogène produite |
| Investissement | 100 M€ (dont 30 M€ unité F.A.) |
| Coût de fonctionnement | 880 €/h (dont 260 €/h unité F.A.) |
| Coût hydrogène | 8 à 15 €/GJ + un surcoût de capture de $CO_2$ de ~1,5 à 2 €/GJ |

### II.4.1.3.Gazéification de charbon

La gazéification est en fait une oxydation partielle de composés solides (biomasse, charbon,…). Globalement, les principales étapes de gazéification du charbon sont similaires au procédé d'oxydation partielle des résidus de pétrole. La première étape consiste à gazéifier le charbon en présence d'eau et d'oxygène afin de produire un mélange gazeux contenant CO etH2. La désulfuration du gaz produit peut aussi se faire avant ou après la conversion du CO. La purification de l'hydrogène (méthanisions ou PSA) est généralement réalisée avec séparation préalable du CO2. De nombreuses réactions peuvent avoir lieu dans le gazéifier. Les principales sont données dans le

**Tableau II.3 : réactions au sein du gazéifier**

| Réactions hétérogènes | Réactions homogènes |
|---|---|
| $C + O_2 \rightarrow CO_2$ | $CO + 1/2\ O_2 \rightarrow CO_2$ |
| $C + 1/2\ O_2 \rightarrow CO$ | $H2 + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2O$ |
| $C + CO_2 \leftrightarrow 2\ CO$ | $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ |
| $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ | $CO + 3\ H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ |
| $C + 2\ H_2 \leftrightarrow CH_4$ | |

Etant donné les réactions hétérogènes en jeu, un choix judicieux des gazéifieurs est très important pour le bon déroulement du procédé. Les gazéifieurs sont donc des réacteurs solide-gaz dont le choix dépend notamment beaucoup de la qualité du charbon utilisé. Il existe trois principaux types de gazéifieurs qui varient selon leurs conditions opératoires (température, pression), le mode de contact entre l'oxydant et le charbon, le mode d'introduction des réactifs et le mode d'extraction des cendres : - Le gazéifier à lit fixe : les gaz circulent à travers un lit fixe de particules de charbon. La température est de 800-1000°C et la pression de 10 à 100bars. - Le gazéifier à lit fluidisé : les particules de charbon sont en suspension dans un courant gazeux. La température est de 800-1000°C et la pression de 10 à 25bars. - Legazéifier à flux forcé : les particules de charbon et les gaz s'écoulent à Co-courant à grande vitesse. La température est de 1500-1900°C et la pression de 25 à 40bar

**[20]**

Principaux types de gazéifier qui varient selon leurs conditions opératoires (température, pression), le mode de contact entre l'oxydant et le charbon, le mode d'introduction des réactifs et le mode d'extraction des cendres : - Le gazéifier à lit fixe : les gaz circulent à travers un lit fixe de particules de charbon. La température est de 800-1000°C et la pression de 10 à 100bars. - Le gazéifier à lit fluidisé : les particules de charbon sont en suspension dans un courant gazeux. La température est de 800-1000°C et la pression de 10 à 25bars. - Legazéifier à flux forcé : les particules de charbon et les gaz s'écoulent à Co-courant à grande vitesse. La température est de 1500-1900°C et la pression de 25 à 40bar **[18]**

## II.5. Production par électrolyse de l'eau1 :

### II.5.1.Principe de base :

L'électrolyse de l'eau ne représente actuellement que quelques pour-cent de la totalité de l'hydrogène produit. Néanmoins, comme elle est un mode de production a priori propre qui fournit de l'hydrogène de pureté élevée, elle est de ce fait du plus haut intérêt pour des applications telles que les piles à combustible. Actuellement, des électrolyseurs de petite capacité, typiquement de 1 à 100 kW, sont développés, parallèlement à l'électrolyse industrielle à forte puissance (unités pouvant aller jusqu'à plusieurs mégawatts) utilisée en secours d'autres moyens de production d'hydrogène ou encore pour stocker les excédents d'électricité (barrage de l'usine d'Assouan en Égypte), L'électrolyse de l'eau est un procédéélectrochimique permettant, grâce à de l'énergie électrique, de décomposer de l'eau en hydrogène et oxygène, selon les deux réactions chimiques ayant lieu séparément à l'anode età la cathode :

- À l'anode : $H_2O$ + électricité → $2H^+ + ½ O_2 + 2e^-$
- À la cathode : $2H^+ + 2e^- → H_2$

La réaction globale d'électrolyse est donc : $H_2O$ + électricité → $H_2 + ½ O_2$ (10) Les électrodes sont séparées par un électrolyte conducteur d'ions qui permet des transferts ioniques entre les électrodes. Au cours de ce procédé, l'énergie électrique apportée au système est transformée en énergie chimique sous forme d'hydrogène. 4.4.2 Détails de la technologie Cette décomposition de l'eau nécessite un apport d'énergie électrique, dont la quantité dépend essentiellement de l'enthalpie de la réaction ($\Delta H$ = 285 kJ/mol). Le potentiel théorique de la décomposition est de 1,23 V à 298 K. Les valeurs courantes des potentiels descellules

industrielles sont de 1,7 à 2,1 V, pour des rendements d'électrolyse de 70 à 85 % et une consommation électrique (auxiliaires compris) de 4 à 6 kWh/Nm³. **[19]**

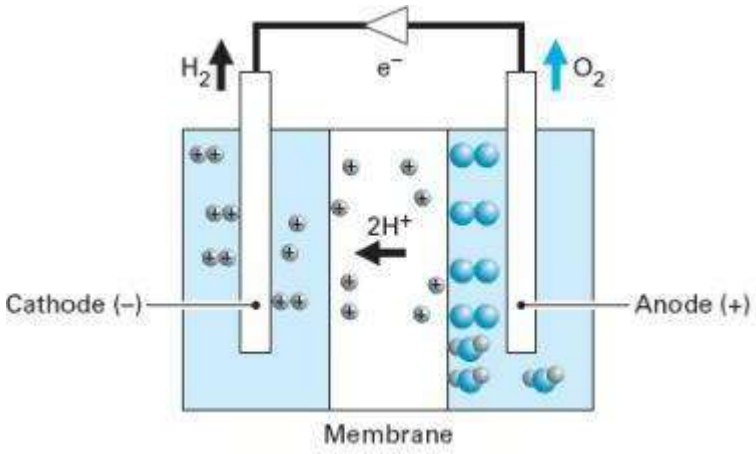



**Figure II.3 : Cellule d'électrolyse de l'eau**

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

## II.5.2.Electrolyse alcaline

La technologie alcaline est la plus ancienne et la plus largement utilisée industriellement. L'électrolyte est généralement constitué d'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) dont la concentration varie en fonction de la température (typiquement de 25% en masse à80°C jusqu'à 40% à 160°C). Dans cette gamme de concentrations, la conductivité est optimale et l'acier trempé résiste bien à la corrosion

**/ Electrolyse PEM Les électrolyseurs PEM**

Intègrent une membrane perméable aux protons. Cette membrane est habituellement composée de polymères en acide sulfonique perfluoroalkyle. Les

électrodes utilisent des catalyseurs à base de métaux nobles poreux. La décomposition de l'eau en oxygène, électrons et protons est réalisée à l'anode. Les protons migrent à travers la membrane vers la cathode où ils sont réduits en molécules d'hydrogène, alors que les électrons migrent à travers le circuit externe vers la cathode pour se combiner avec les protons. Afin de maintenir une bonne conductivité protonique des électrolyseurs PEM, de la vapeur saturée est nécessaire, ce qui limite la température de fonctionnement à 80°C. Les avantages d'utiliser une membrane polymère comme électrolyte sont :

- ✓ bonne stabilité chimique ;
- ✓ bonne résistance mécanique ;
- ✓ bonne conductivité protonique ;
- ✓ bonne séparation des gaz.
- ✓ Compacité
- ✓ Simplicité du fonctionnement
- ✓ Plus sûre et peu de problèmes de corrosion **[20]**

## II.6.La production d'hydrogène par dissociation de l'eau àpartir d'un réacteur nucléaire1

### II.6.1.Principe de base :

Pour dissocier une mole d'eau, en système ouvert à pression constante, il faut fournir, quelle que soit la méthode, une énergie égale à l'enthalpie ΔH (T) à la température T de la réaction ($H_2O \rightarrow H_2 + 1/2\ O_2$). Si cette dissociation est réalisée à des températures de plus en plus élevées et/ou à des pressions de plus en plus basses, l'énergie nécessaire à cette réaction est moindre lorsque l'eau est à l'état de vapeur qu'à l'état liquide. L'intérêt de ce procédé est donc qu'il consomme moins d'électricité qu'un électrolyseur classique (PEM ou alcalin) à condition d'augmenter l'apport de chaleur. Les réacteurs nucléaires produisant chaleur et électricité sans émission de gaz à effet de serre peuvent permettre de dissocier l'eau pour la production d'hydrogène par électrolyse à haute température ou bien encore par un processus thermochimique (voir §4.6) sans production d'électricité intermédiaire. C'est en particulier la perspective d'une génération de réacteurs nucléaires à haute température refroidis au gaz (HTGR : High température gas cooled reactor), qui rend envisageable de telles

filières pour produire de l'hydrogène. Ce type de procédé pourrait permettre dans le futur de produire de l'hydrogène à grande échelle. 4.5.2 Détails de la technologie : électrolyse à haute température associée à un réacteur nucléaire L'électrolyse à haute température (EHT) consiste à dissocier la molécule d'eau en hydrogène et oxygène à des températures comprises entre 700et 1000°C en intégrant un électrolyte céramique conducteur d'ions O 2- . Ce procédé de production massive d'hydrogène a été particulièrement étudié dans les années 80 en Allemagne. A cette époque, il n'a pas été jugé suffisamment rentable par rapport aux technologies en concurrence et les recherches se sont alors arrêtées. Depuis, des avancées significatives permettent d'envisager de nouveaux développements. La dissociation de la vapeur d'eau se produit à la cathode poreuse de l'électrolyseur : $H2O + 2e– \rightarrow H2 + ½ O2–$ Grâce à une tension théorique de 1,23V, l'ion O2– migre à travers l'électrolyte solide (zircone) jusqu'à l'anode pour former l'oxygène suivant la réaction : $O 2– \rightarrow 1/2 O2 + 2e–$

Le principe de l'EHT, appelé aussi SOEC (Solide Oxyde Electrolysais Cell), est strictement l'inverse de celui d'une pile à combustible SOFC (Solide Oxyde Fuel Cell) et bénéficie en conséquence de toute la R&D dans ce domaine. Cependant, cette technologie présente les mêmes verrous à savoir principalement la tenue mécanique aux cycles thermiques, le maintien de l'étanchéité entre les compartiments anodique et cathodique et la tenue au vieillissement des matériaux métalliques. La différence majeure entre l'EHT et une pile SOFCest le couplage à une source de chaleur de l'EHT. Par rapport à l'électrolyse traditionnelle, l'électrolyse à haute température (EHT) présente des avantages à trois niveaux :

♣ **Au niveau énergétique** : l'énergie totale à fournir est moins importante grâce à l'augmentation de la cinétique des réactions à haute température (3,1kWh/Nm³ nécessairespour l'EHT contre 4,1 kWh/Nm³ pour l'électrolyse conventionnelle1). En fait, les pertes ohmiques à l'électrolyseur diminuent quand la température augmente. La dépendance n'estpas linéaire, les pertes deviennent négligeables quand la température est supérieure à 973 ♣**Au niveau économique et coûts d'exploitations** : la part d'enthalpie libre nécessaire à la dissociation – ici sous forme d'énergie électrique – est diminuée. Elle est en fait compenséepar une plus grande part d'énergie thermique, nettement moins chère que l'électricité.

♣ **Au niveau encombrement** : l'EHT permet de travailler à haute densité de courant, d'oùune forte capacité de production dans un volume réduit

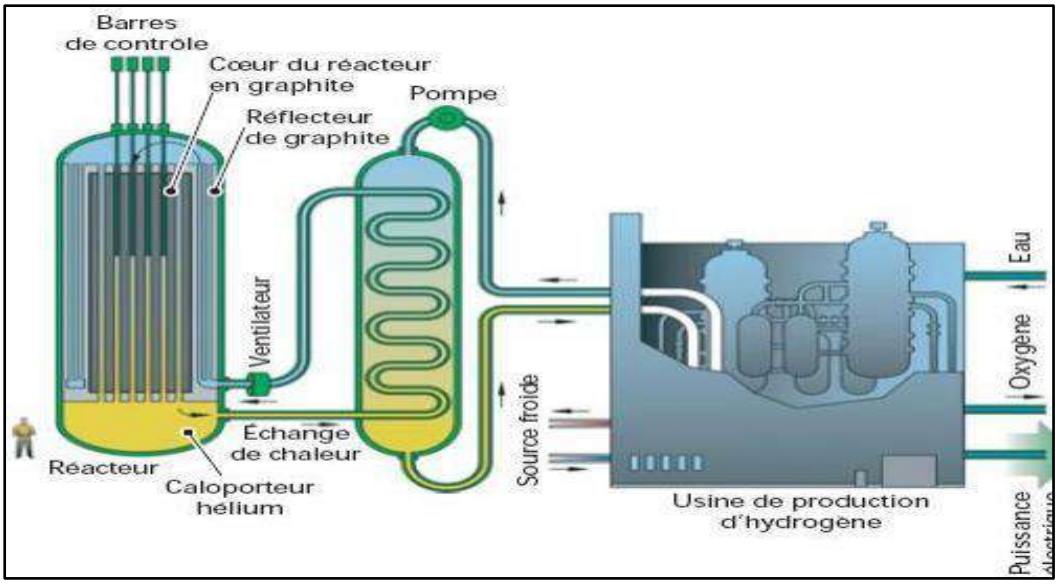



**Figure II.4 : Réacteur à très haute température (RTHT ou VHTR) [18]**

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

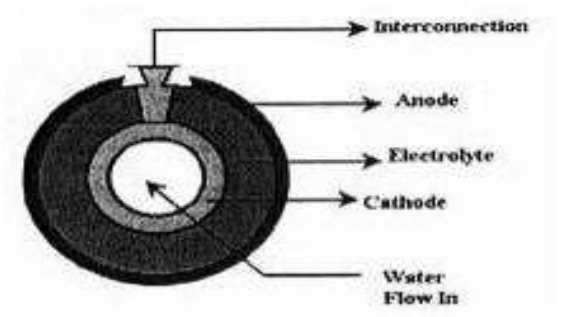



**Figure II.5 : cellule d'électrolyse haute température configuration tubulaire**

## II.7.Décomposition de l'eau par cycle thermochimique2 :

### II.7.1.Principe de base :

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

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. **[20]**

### II.7.2.Détails de la technologie : Cycle thermochimique iode/soufre

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

1/ $(9\ I_2)\ L + (SO_2)\ g + (16\ H_2O)\ L \rightarrow (2\ HI + 10\ H_2O + 8\ I_2)\ L + (H_2SO_4 + 4\ H_2O)\ L$ [120°C]

2/L2 = $(2\ HI + 10\ H_2O + 8\ I_2)\ L \rightarrow (2\ HI)\ g + (10\ H_2O + 8\ I_2)\ L$ [230°C]

3/ $(2\ HI)\ g \rightarrow H_2 + (I_2)\ L$ [450°C]

4/L1 = $(H_2SO_4 + 4\ H_2O)\ L \rightarrow (H_2SO_4)\ L + (4\ H_2O)\ L$ [300°C]

5/ $(H_2SO_4)\ L \rightarrow (H_2SO_4)\ g$ [360°C]

6/ $(H_2SO_4)\ g \rightarrow (SO_3)\ g + (H_2O)\ g$ [400°C]

7/$(SO_3)\ g \rightarrow (SO_2)\ g + ½\ O_2$ [850°C]

La réaction (1), dénommée réaction de Bunsen, est exothermique en phase liquide et produitdeux phases acides aqueuses non miscibles : une phase L1 d'acide sulfurique dilué et une phase L2 constituée d'un mélange d'acide iodhydrique, d'iode et d'eau. Dans la réaction (2),HI est séparé par distillation L2. C'est l'étape la plus critique de l'ensemble du cycle. La réaction (3) consiste en la décomposition de HI et produit de l'hydrogène et de l'iode. Il est envisagé de réaliser les réactions (2) et (3) dans la même colonne de distillation réactive. Lesréactions (5) à (7), réalisées en phase gazeuse, produisent $H_2O$, $SO_2$ et de l'oxygène. La réaction (7), bien qu'à plus haute température, nécessite un apport de chaleur moindre que laréaction (5). Le bilan global est donc bien une dissociation de l'eau en hydrogène et oxygènecatalysée par l'iode et le soufre. Les réactifs « intermédiaires » $SO_2$ et $I_2$ sont régénérés à l'issue du cycle de réactions complet. Le cycle I-S peut être représenté schématiquement comme indiqué sur la Figure 7 [

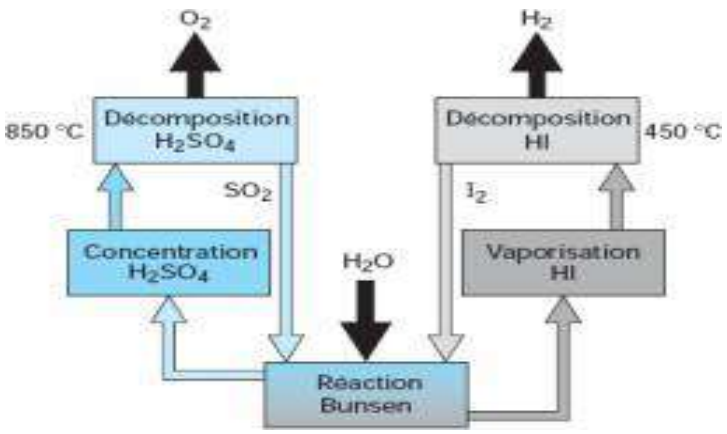



**Figure II.6: Représentation schématique du cycle I-S**

## II.8.Photo-électrolyse de l'eau1 :

### II.8.1.Principe de base :

La photo électrolyse de l'eau est la dissociation par le courant électrique produit par l'éclairement d'une photo catalyseur à semi-conducteur. Des cellules photo électrochimiques (PEC) (électrodes photo actives) immergées dans un électrolyte aqueux ou dans l'eau et illuminées par la lumière solaire peuvent décomposer l'eau en hydrogène et en oxygène. Sousleur forme la plus simple, elles peuvent être décrites comme des dispositifs photovoltaïques/électrolytiques intégrés ou monolithiques. Une large variété de processus PEC et de photo catalyse susceptibles de dissocier l'eau sont étudiés de par le monde. Des études ont été menées en particulier par l'International Energie Agency (IEA). Bien qu'intrinsèquement simples, les aspects scientifiques et de développement des matériaux de cellules PEC pour la production d'hydrogène en sont encore au stade préliminaire de la recherche fondamentale. **[16]**

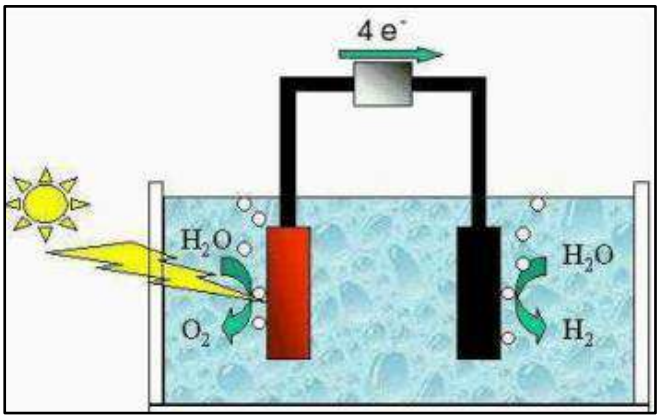



**Figure II.7: Schéma de principe de la décomposition photochimique de l'eau**

### II.8.2.Détails de la technologie :

Quatre étapes principales sont mises en jeu dans le processus photo électrochimique de la dissociation de l'eau. La première étape consiste en la génération d'une charge électronique à la surface de la photo anode soumise au rayonnement solaire, produisant des paires d'électron

– trou. La deuxième est l'oxydation de l'eau à la photo anode par les trous produisant des molécules d'oxygène (O2). La troisième étape est celle du transport des ions

hydrogène (H+) et des électrons de la photo anode à la cathode, respectivement via l'électrolyte et la connexion électrique (la cathode pouvant être une photocathode induite par la lumière). Enfin,la réduction des H+ à la cathode forme des molécules d'hydrogène (H2) à l'aide des électrons. Deux critères sont essentiels pour le choix des matériaux semi-conducteurs des cellules PEC :l'existence d'une bande interdite "parfaite" (large gap) et la possibilité d'éviter la recombinaison des porteurs de charge. L'énergie minimale théorique du photon devant être absorbé par une photo anode "parfaite" est de 1,23 électronvolt. C'est la force électromotrice minimale théorique nécessaire aux cellules PEC pour dissocier la molécule d'eau. **[15]**

## II.9.Production par transformation thermochimique de labiomasse1 :

### II.9.1.Principe de base :

La biomasse est constituée de tous les végétaux qui se développent à la surface de la Terre. Elle est obtenue par photosynthèse de CO2 et H2O et elle capte l'énergie solaire pour produire un ensemble de molécules, cellulose, lignocellulose et lignine, de composition équivalente à C6H9O4. Il est ensuite possible de restituer cette énergie stockée sous forme decombustible ou de carburant par des transformations plus ou moins efficaces sur les plans énergétiques et économiques. Quatre voies principales sont envisageables : la combustion, la méthanisation, la fermentation alcoolique et la transformation thermochimique. Les trois premières voies sont hors sujet de ce travail et présentent divers avantages et inconvénients. Seule la transformation thermochimique sera exposée ici. Cette voie convient particulièrement à la valorisation des produits lignocellulosique comme le bois ou la paille.

Cette filière, qui conduit à la gazéification des substances organiques, comporte une succession d'opérations nécessitant simultanément le transfert de grandes quantités de chaleuret le contrôle de la proportion et du temps de contact des réactifs en présence

### II.9.2.Détails de la technologie

Après l'opération de séchage de la biomasse (voir Figure 9) (opération très endothermique), la thermolyse consiste en la dégradation thermochimique des produits en l'absence d'oxygène.Vers 500 à 600°C, seuls 30% de leur masse d'origine demeure sous forme solide et représentele charbon de bois, essentiellement constitué de

carbone alors que le reste de leur masse est devenu gazeux. Ce premier traitement est suivi d'une gazéification à la vapeur d'eau ou à l'airvers 900°C à 1000°C. L'oxygène réalise une oxydation plus ou moins complète du carbone enproduisant du gaz de synthèse CO + H2 et CO2 dont on peut tirer des carburants liquides (méthanol ou hydrocarbures), ou gazeux (CH4 ou H2). L'oxygène pur étant cher, l'utilisation d'air, à ce stade est peu coûteuse mais introduit dans le produit de l'azote indésirable (formation d'oxyde d'azote NOX). En utilisant la vapeur d'eau en tant que réactif, une quantitésupplémentaire d'hydrogène est récupérée néanmoins un moyen de chauffage annexe doit êtreemployé. L'obtention d'un gaz de bonne qualité et non corrosif est essentiel pour ces applications (notamment la pile à combustible) et nécessite l'élimination des acides et des goudrons à forte masse moléculaire. Un étage supplémentaire de rectification et craquage, vers 1200 à 1300°C (ou catalyse vers 800 à 900°C) peut donc s'avérer nécessaire pour éliminer les dernières traces d'impuretés. L'utilisation d'un étage supérieur à haute températurepermet d'évite fusion des cendres et de résidus (mâchefer) constatée vers 900 et 1000°C et aussi de réaliser simultanément le reformage du méthane résiduel en CO et H2. Enfin, il est ensuite possible de raffiner et purifier le gaz de synthèse pour en extraire l'hydrogène qui servira de carburant notamment pour les piles à combustibles Globalement, l'ensemble des réactions peut se traduire par : $C_6H_9O_4 + 2\ H_2O \rightarrow 6\ CO + 6{,}5\ H_2$ Dans le cas où on veut privilégier la production d'hydrogène, un supplément d'hydrogène est obtenu par la réaction dite de "gasshift" : $6\ CO + 6\ H_2O \rightarrow 6\ CO_2 + 6\ H_2$ **[20]**

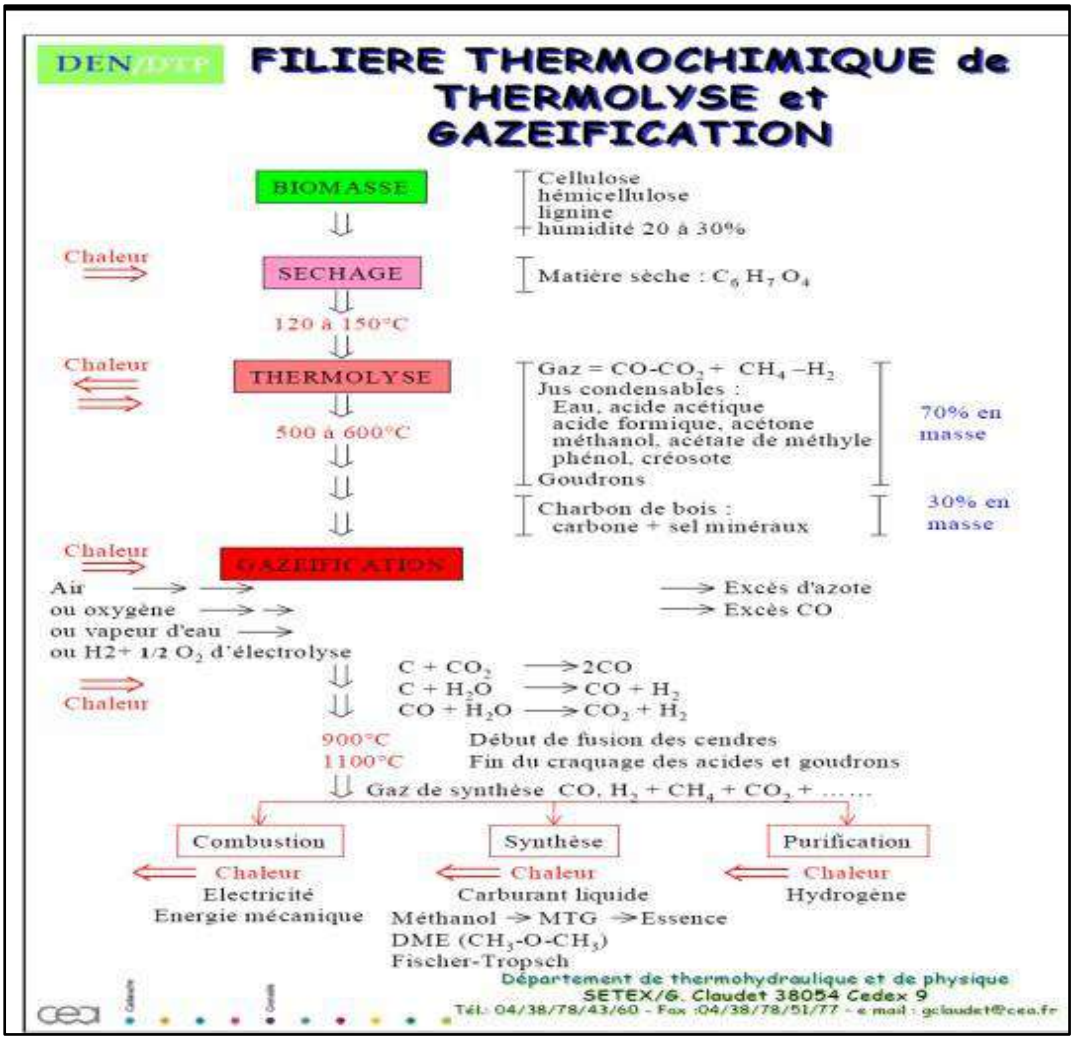



**Figure II. 8 : Schéma de la transformation thermochimique de la biomasse**

## II.10.Bio production d'hydrogène par des micro-organismes photosynthétiques1:

### II.10.1.Principe de base :

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

Cette photo production d'hydrogène en est encore au stade de

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

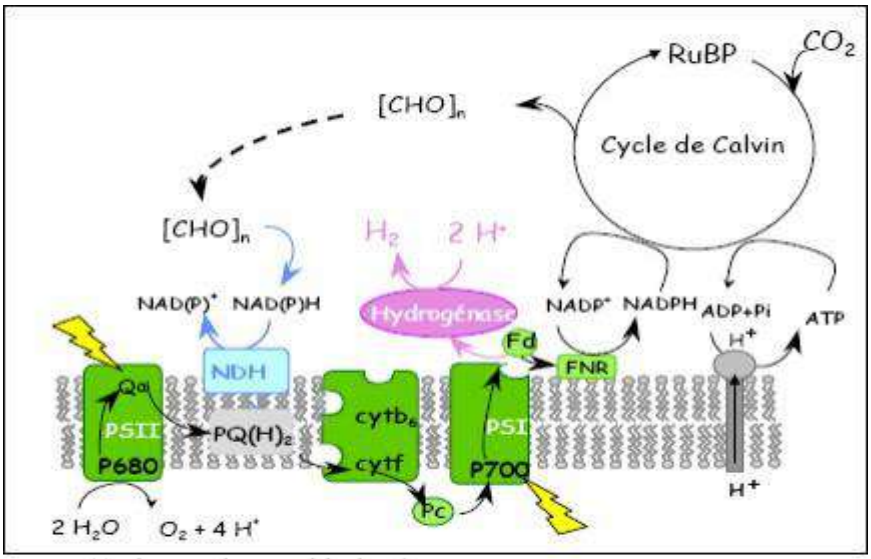



**Figure II.9 : bio-production d'hydrogène [18]**

## II.10.2.Production d'hydrogène à partir d'énergie fossile

Au vu des procédés existants, il est possible de produire de l'hydrogène en grande quantité principalement à partir des combustibles fossiles, par vaporeformage ou par oxydation partielle, avec un rendement relativement bon (50 à 65%) et un coût faible en comparaison des autres technologies. L'hydrogène d'origine fossile crée moins d'émissions associées au cycle de vie que la production et l'utilisation des seuls combustibles fossiles, ce qui le rend plus intéressant en matière d'environnement. Cependant, cette production à partir d'énergie fossile se fait en rejetant en même temps beaucoup de CO2, de quoi rendre sans intérêt, d'un point de vue écologique, un tel recours à l'hydrogène. Une solution à ce problème paraît possible : la capture et la "séquestration", ou "stockage géologique", de ce CO2, un procédé actuellement

envisagé pour les émissions provenant de combustions importantes (centrales thermiques) ou de processus industriels (reformage de produits pétroliers, etc.). Les étapes principales d'une telle opération seraient : la capture, le transport et le stockage proprement dit. Si le stockage géologique semble à l'heure actuelle être une solution plus réaliste que le stockage sous-marin, il présente d'abord l'inconvénientd'être très coûteux (40 à 70$/t de CO2) 1 . Ensuite, il lui faut être accepté par le public sur la base de garanties vis-à-vis 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. **[16]**

## II.10.3.Production d'hydrogène par électrolyse :

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

mauvais rendement global (de l'ordre de 25%) mais pourrait être une solution incontournable pour certainesapplications. On pense alors à d'autres solutions jugées par certains plus séduisantes à terme, comme :

- l'électrolyse de l'eau non pas par la voie traditionnelle alcaline, mais par l'un des deux procédés d'avenir : soit la technologie acide PEM (aujourd'hui en cours de développement dans le cadre des piles à combustible de type PEMFC), soit la technologie sous vapeur à haute température (elle aussi en court de développement dans le cadre des piles à combustible de type SOFC). Les deux technologies devraient aboutir à des rendements d'électrolyse de l'ordre de 90%.
- le craquage de l'eau par le procédé thermochimique, la chaleur nécessaire (vers 850°C)étant fournie par des réacteurs nucléaires dédiés, à haute température **[20]**

## II.10.4.Production d'hydrogène à partir d'énergierenouvelable1.

L'électrolyse de l'eau peut néanmoins s'avérer compétitive si on considère le caractère épuisable et les impacts environnementaux des énergies fossiles et si l'électricité est produite à partir d'énergies renouvelables car elles sont, elles, inépuisables, n'émettent pas de gaz à effet de serre et a priori ne polluent pas. Et même si la succession des opérations ne permet pas un très bon rendement énergétique global, le respect de l'environnement et de la santé publique qui caractérise cette filière énergétique est un atout déterminant en sa faveur. Les moyens pour produire l'électricité de manière renouvelable sont l'utilisation de l'énergie éolienne, hydraulique, solaire, géothermique, marémotrice et de la biomasse sous forme de combustible. Comme décrit plus haut, d'autres manières respectueuses de l'environnement pour produire de l'hydrogène sont la transformation thermochimique de la biomasse (gazéification) et l'utilisation d'algues photosynthétiques. Mais étant donné l'état peu avancé de la recherche sur cette dernière voie de synthèse, il est difficile de pouvoir prédire si ce mode de production est envisageable pour l'avenir

## II.10.5.L'énergie éolienne :

L'éolien est une source qui est encore en plein développement dans de nombreux pays. Lacapacité installée mondiale passe de 4800 MW en 1995 à 74 000 en

2006 avec des taux de croissance annuelle oscillant entre 30 et 45 %. Avec une production mondiale de l'ordre de 150TWh, l'éolien ne représente encore que 1 % de l'approvisionnement mondial en électricité avec de grandes disparités : taux de pénétration de 20 % au Danemark, 8 % en Espagne (mais près de 60 % en Navarre). En Europe, la production d'environ 100TWh présente 3,3 % de la consommation d'électricité. Les générateurs éoliens ont une puissance unitaire de plus en plus élevée, jusqu'à 2,5 MW (prototypes dans la gamme 4-6 MW), et le coût du kWh fourni est en baisse régulière ; il n'a cependant pas encore atteint les objectifs attendus autour de 3 à 4 centimes d'euros. La technologie dominante est celle des éoliennes bipales ou tripales à axe horizontal. Les éoliennes produisent 2000 à 3500 heures par an pour les meilleurs sites, notamment off-shore, en fonction du régime des vents. Si la production est relativement prévisible, son caractère intermittent nécessite une gestion adaptée. Les puissances élevées fluctuantes posent un certain nombre de problèmes de raccordement au réseau et de stabilité qui engendrent des coûts annexes. Néanmoins, L'électricité produite peut être partiellement ou totalement transformée en hydrogène parélectrolyse de l'eau ce qui réduit ces problèmes de fluctuation **[14]**

## II.10.6.L'énergie hydraulique :

La puissance installée dans le monde atteint 740 GW pour une production annuelle de 2,7.1012 kWh. C'est une solution extrêmement attractive qui est exploitée au voisinage du maximum de son potentiel dans de nombreux pays industrialisés. L'hydraulique, très développée dans certains pays comme le Canada, fournit l'énergie renouvelable la moins chère. Malheureusement, il n'y a pratiquement plus de site à équiper en Europe de l'ouest mais des ressources inexploitées considérables existent sur d'autres continents. L'ensemble de l'hydraulique avec 2900TWh représente 2,2 % de la production mondiale d'énergie primaire et 16 % de l'approvisionnement en électricité. L'hydroélectricité continue sur sa lancée et se développe dans les pays émergents qui disposent de potentiels hydrauliques.

Plus d'un siècle d'expérience permet de bien traiter les problèmes à résoudre et notamment l'accompagnement des populations à déplacer lorsque l'on doit construire de grands réservoirs de régularisation des débits. Dans les cas favorables, la grande hydraulique reste la source d'électricité la moins chère de façon durable,

capable selon les sites de fournir l'énergie de base ou l'énergie de pointe. Il est à noter que le potentiel hydroélectrique de l'Afrique n'est exploité qu'à moins de 10% de sa capacité. La petite hydraulique, qui consiste à équiper des sites résiduels de petite puissance à basse chute, de coût plus élevé par unité d'énergie, peut être valorisée par une taxation du carbone. La puissance ainsi récupérée dans les pays développés serait de l'ordre de 10% de celle du grand hydraulique, mais les oppositions des riverains et des pêcheurs ne permettront sans doute pas d'exploiter totalement cette petite réserve. Des gains significatifs de productivité (de l'ordre de 10 à 15%) pourraient être apportés grâce à la vitesse variable ainsi que grâce à des générateurs à plus haut rendement, surtout en petites puissances (machines à aimants). Mais ces technologies, couramment employées dans le secteur éolien, n'ont pas encore pénétré ces marchés. **[14]**

## II.10.7.L'énergie solaire :

Le solaire se présente sous deux formes : le solaire thermique et thermodynamique et le solaire photovoltaïque La chaleur fournie par des capteurs solaires plans ne peut être utilisée que sur place, compte tenu de son bas niveau de température (60-80°C), pour le chauffage de l'eau et du bâtiment. Cette énergie n'est pas utilisable pour la production d'hydrogène. Le solaire thermique à plus haute température (à concentration moyenne, dans la gamme 200-250°C) n'est réaliste que dans les pays à fort ensoleillement direct et peut alors produire de l'électricité via une machine thermique à cycle de Rankine, laquelle électricité produira de l'hydrogène par électrolyse. Des capteurs solaires à forte concentration peuvent fournir des calories à plus de 800°C utilisables pour la dissociation de l'eau par la voie thermochimique. Pour la production à grande échelle, on trouve principalement deux grandes familles de systèmes solaires thermodynamiques. La première utilise des capteurs paraboliques, cylindro- paraboliques, également appelés « auges », au fond desquels se trouve un tube parcouru par un fluide caloporteur. La seconde famille exploite une tour contenant une chaudière vers laquelle est concentré le rayonnement capté par un champ d'héliostats. Les centrales solaires thermodynamiques peuvent être avantageusement couplées avec un autre mode de chauffage, par exemple au gaz. Le coût de production du kWh peut ainsi devenir compétitif et de très nombreux projets sont en préparation dans le monde. On peut

considérer que la filière technologique à auges a atteint une bonne maturité industrielle, le coût de production du kWh atteint 0,1 € et même 0,08 € (2222€/GJ) lorsqu'elle est hybridée avec un chauffage au gaz.

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

Le scénario de développement proposé par les professionnels, le programme Solar Paces de l'AIE et Greenpeace international, estiment que la solaire thermodynamique pourrait atteindre une capacité installée de près de 37GW en 2025 (soit 95,8TWh) et même 600 GW en 2040 **[20]**

## II.10.8.L'énergie géothermique :

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

Une autre voie qui se développe pour le chauffage individuel est la géothermie peu profonde, puisant la chaleur du sous-sol proche et relevant son niveau enthalpique par une pompe à chaleur. Cette énergie n'est pas utilisable pour la production d'hydrogène. Les technologies de la géothermie ne sont pas exemptes de difficultés liées notamment à la corrosion des métaux par les sels dissous. La production d'électricité n'est pratiquement possible qu'avec des sources de température supérieure à 100°C. Les rendements sont globalement assez faibles, de l'ordre de 5 à 10%, mais la géothermie a l'avantage de produire de l'électricité de

base de manière parfaitement régulière. Plusieurs techniques existent, pour les sources de vapeur haute température, l'électricité peut être produite directement par injection de la vapeur dans une turbine ou indirectement par échange de chaleur avec une eau moins corrosive. Pour les sources moins chaudes (moins de 175°C). **[21]**

## II.10.9.L'énergie marée motrice et hydrolienne :

L'énergie hydrolienne exploite l'énergie cinétique des masses d'eau. L'eau est mise en mouvement par les courants océaniques (tel que le Gulf Stream) ainsi que par les marées. Le long des côtes européennes, seuls les courants de marée induisent des vitesses d'eau suffisantes pour envisager une exploitation économique de cette forme d'énergie. La ressource théorique, évaluée à 50 Wh/an environ, dont 10 Wh/an sur les côtes françaises, est modeste. La ressource effectivement exploitable n'est bien entendu qu'une fraction de cette ressource théorique On peut toutefois noter que la dimension des machines restera forcément limitée à cause des faibles profondeurs d'eau (rotors de 10 à 20 m de diamètre).

La puissance unitaire sera donc de quelques centaines de kW à 1 ou 2 MW. Une exploitation à grande échelle supposera donc l'implantation d'un grand nombre d'hydroliennes dont il sera nécessaire d'assurer la maintenance de façon économique et en toute sécurité.

Dans certaines zones favorisées, il est possible d'exploiter les grandes amplitudes de marées (environ 2 cycles par jour) et de récupérer une quantité considérable d'énergie, mais pour cela il faut construire des barrages et modifier la configuration de sites côtiers. Pour cette raison, il y a eu très peu de réalisations au monde et la plus grande, de très loin, est l'usine marémotrice de la Rance avec 24 groupes de 10 MW, elle produit annuellement environ 600.106 kWh soit plus de 90 % de l'énergie électrique marémotrice mondiale.

Le fonctionnement d'une usine marémotrice s'apparente à celui d'une centrale au fil de l'eau car la hauteur de chute reste faible, mais, contrairement à cette dernière, il est intéressant de fonctionner dans les deux sens ; c'est pourquoi des groupes spéciaux de turbines réversibles ont été développés pour la centrale de la Rance. Son exploitation optimale est également complexe : par exemple, il est en effet parfois intéressant de pomper de l'eau lorsque la marée descend pour accroître

le niveau côté terre et turbiner plus tard avec une hauteur de chute avantageuse

***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. La biomasse pourrait être une source d'hydrogène attrayante puisque sa conversion en hydrogène donne lieu à l'émission d'une quantité de CO2 théoriquement équivalente à celle qui est nécessaire pour sa régénération; l'écobilan est donc à peu près nul. Elle peut produire de l'hydrogène de plusieurs façons : - par gazéification pour donner du gaz de synthèse (CO + H2) qui lui même – après purification donne l'hydrogène (voir §4.8). Aujourd'hui, dans le monde, plus de 50 usines de gazéification de la biomasse fonctionnent même si elles ne sont pas dédiées à la fabrication d'hydrogène. - par bio-photolyse de l'eau en utilisant certaines micro-algues ou certaines cyanobactéries - par photo-décomposition de composés organiques par des bactéries **[21]**

## II.11.Conclusion

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

## III.1.Introduction

L'hydrogène est l'élément le plus répandu de l'univers. Il existe aussi bien dans la molécule d'eau qu'au niveau des hydrocarbures lesquels associent hydrogène et carbone, présents dans tous les tissus vivants du monde animal ou végétal. Il est obtenu sous forme liquide par électrolyse de l'eau ainsi qu'à partir du reformage du gaz naturel et de la biomasse. C'est un vecteur énergétique qui possède de multiples applications particulièrement en chimie pour la fabrication de l'ammoniac, dans le raffinage du pétrole et dans l'industrie métallurgique. Sous sa forme liquide, l'hydrogène est actuellement utilisé dans le domaine spatial pour la propulsion des satellites et des fusées.

L'hydrogène constitue le carburant propre du futur par son emploi au niveau des piles à combustible.

La première liquéfaction de l'hydrogène fut obtenue par Sir James Dewar en 1898, sa température de saturation est de 20 K. Le procédé fut amélioré quelques années plus tard par le procédé de Georges Claude, fondateur de la société Air liquide, lequel perfectionna la machine de réfrigération par compression conçue par Linde. Olszewski réalisa sa liquéfaction en détendant l'hydrogène depuis 190 atmosphères après l'avoir refroidi par l'évaporation de l'oxygène et de l'azote liquides sous pression réduite.

L'hydrogène liquide est obtenu au sein des installations cryogéniques fonctionnant suivant le cycle de Linde à étranglement simple, utilisant le processus de détente Joule-Thomson dite isenthalpique (il s'agit d'une détente du gaz à faible vitesse qui n'échange ni travail ni chaleur avec le milieu extérieur) avec le refroidissement préalable du gaz hydrogène par un agent cryogénique externe et celles combinant à la fois et la détente isenthalpique, le refroidissement préalable et la détente isentropique d'une quantité du gaz avant son étranglement .

## III.2. Problématique: l'efficacité et coût

Le coût de l'hydrogène liquide reste très élevé dû à la difficulté de le liquéfier. L'hydrogène est, après l'hélium, le gaz le plus difficile à liquéfier. Pour ce faire, il faut

Le refroidir, à la pression atmosphérique, jusqu'à 20,3 K (-252,7 oc) ou en dessous de
Sa température critique de 32,8 K (-240,2 oc) à une pression plus élevée.

L'énergie nécessaire pour ce refroidissement est d'environ un tiers de l'énergie stockée par l'hydrogène, ce qui rend le liquide plus dispendieux et l'utilisation de l'hydrogène liquide moins efficace. En rendant le processus de liquéfaction plus efficace, donc moins coûteux, l'utilisation de ce vecteur énergétique devient un avantage économique important. **[22]**

## III.2.1. Mesurer l'efficacité :

Pour comparer, et donc pour améliorer les composantes des liquéfacteurs et les

Cycles de liquéfaction, il faut être capable de mesurer l'efficacité des processus. La Performance des systèmes peut être quantifiée avec trois paramètres différents; ce Sone:

- Le travail (*-W)* requis pour liquéfier un gaz par rapport au débit de gaz

Comprimé *(mg): -W/mg;*

- Le travail requis par rapport à la quantité de gaz qui est liquéfiée *(ml):*

*-w./ m 1* ;et La fraction du débit total de gaz qui est liquéfiée: *y = -ml/mg.*
Une amélioration de la performance du liquéfacteur est donc associée à la réduction du travail requis ou à une augmentation de la fraction du débit du gaz liquéfié. Souvent le cycle de réfrigération réel est comparé avec le cycle thermodynanüque idéal: le cycle de Carnot (figure III-1). Dans ce processus, le gaz est comprimé d'une manière réversible et isotherme de la température ambiante (point 1).

1) à une haute pression (point 2) pour assurer que le gaz deviendra un liquide saturé après une expansion réversible et isentropique (point f), La pression lli"1ale au point f est égale à la pression au point 1.

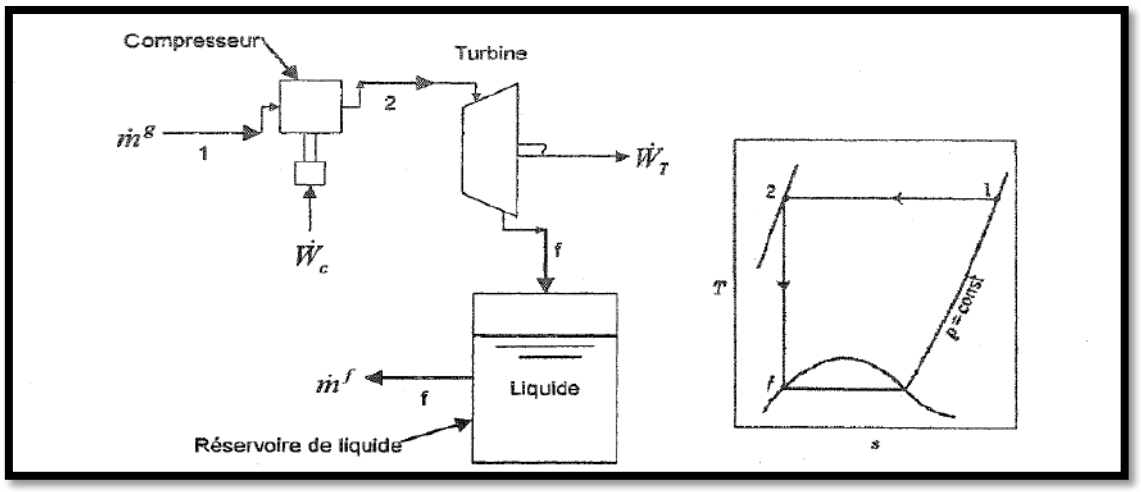



**Figure III.1.Cycle idéal de liquéfaction [23]**

La consommation d'énergie de chaque système réel est comparée au minimum D'énergie théorique requis pour liquéfier un gaz selon le cycle de Carnot:

$$\frac{\dot{W}_i}{\dot{m}^g} = T_1(s_1 - s_f) - (h_1 - h_f) = -\frac{\dot{W}_i}{\dot{m}^f},$$

Où T est la température, s est l'entropie et h est l'enthalpie. Le développement de
Cette équation est présenté en annexe A.

Ce minimum d'énergie requis est converti en une efficacité qui correspond uniquement aux températures initiales et fmales du processus. Le rendement maximal
D'une machine thermique est donc décrit par l'équation de Carnot:

$$\eta = \frac{T_1 - T_f}{T_1},$$

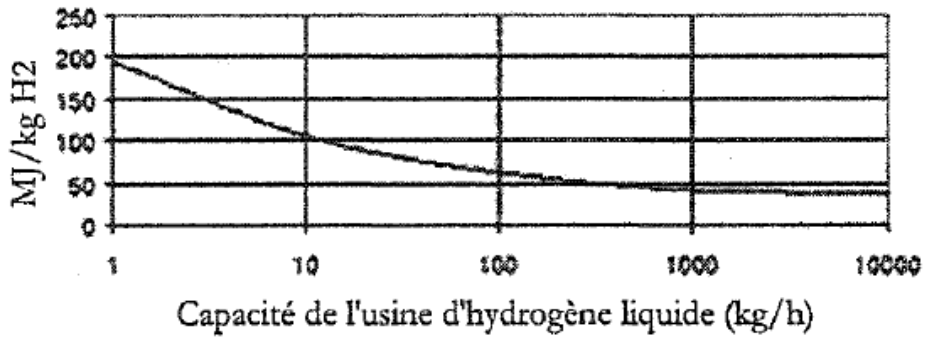
Où 1'\ est l'efficacité, est la température initiale (normalement la température ambiante) et Tf est la température finale (température de liquéfaction), mesurées en degrés Kelvin. Avec une température initiale de 20 oC (293 K) et une température de
Liquéfaction de -252,7 oC (20,3 1<), l'efficacité maximum théorique est 93 '%. Cette efficacité maximum implique un minimum de 4 ]\1J pour la liquéfaction de 1 kg

D'hydrogène. Comparativement, la majorité des systèmes réels grands échelles atteignent une efficacité de Carnot de seulement 30 %iv. Les principales sources d'inefficacité sont les compresseurs et les détendeurs. **[23]**

## III.2.2 Échelles de production :

La capacité de production d'un liquéfacteur, qui peut varier entre 1 et 10 000 kg d'hydrogène liquide par heure, a un grand effet sur son efficacité globale

En général, les grandes usines produisent des liquides plus efficacement que les petites. La figu.re III-2 présente la variation d'énergie requise en fonction de la capacité de l'usine




.

**Figure III.2 : Capacité de l'usine d'hydrogène liquide kg/h**

Energie recuise vs la capacité de liquéfaction Cette figure montre que le minimum d'énergie requis pour la liquéfaction industrielle est d'environ 40 l\1]/kg, dix fois plus que le minimum théorique. **[24]**

**• Comparativement,**

Une usine qui produit 100 kg d'hydrogène liquide par heure peut fonctionner avec 60 l\1]/kg, impliquant ainsi une consommation 15 fois plus élevée que le minimum théorique. Actuellement, à cause de l'inefficacité du processus à bas débit, il n'existe que quelques usines de liquéfaction dans le monde, où un très petit pourcentage sont des usines de petite ou de moyenne taille. Quelques petits liquéfacteurs d'une capacité de 200 kg d'hydrogène liquide par jour (8 kg/h) sont utilisés pour la recherche et quelques liquéfacteurs de taille moyenne (125-500 kg/h) sont en fonction aux Etats-Unis, en Europe et au Japon." Afin de réduire le <:out de production de l'hydrogène liquide, surtout dans les sites éloignés localisés près des sources d'énergies Renouvelables, il est essentiel de rendre les liquéfacteurs de petite taille plus efficaces. **[24]**

## III.2.3.Liquéfaction de l'hydrogène :

Dans le cycle de Carnot (voir le figure III.3) la pression requise à la température ambiante (au point 1), pour assurer que le gaz passant à travers le détendeur soit liquéfié (au point f), est extrêmement élevée, de l'ordre de 107 psi (70000 Pa) pour l'azote. Actuellement, il n'existe aucun compresseur pouvant produire cette pression.

• Les liquéfacteurs réels utilisent donc des processus additionnels pour atteindre la liquéfaction. Pour la liquéfaction de l'hydrogène à petite échelle, l'hydrogène comprimé est pré refroidi à l'aide d'azote liquide. Le gaz circule ensuite à travers des échangeurs de chaleur et est finalement détendu à travers un orifice isenthalpique Joule-Thomson Effet Joule-Thomson est décrit en annexe B). Le gaz refroidi par l'expansion Joule Thomson qui n'est pas liquéfié sert à pré refroidir le gaz comprimé qui pénètre dans le système. Le pré refroidissement peut aussi être effectué avec d'autres gaz comme l'hélium. Ce type de processus se situe dans la catégorie des cycles Linde-Hampson.

Pour augmenter l'efficacité, les turbines sont introduites dans les liquéfacteurs de plus grande échelle servant à détendre un grand pourcentage du gaz pressurisé. Ce gaz, maintenant à très basse température, est dévié vers un échangeur de chaleur et est utilisé pour pré refroidir le gaz à haute pression avant son expansion Joule Thomson.
Un schéma du cycle Claude est présenté dans la figure III.3

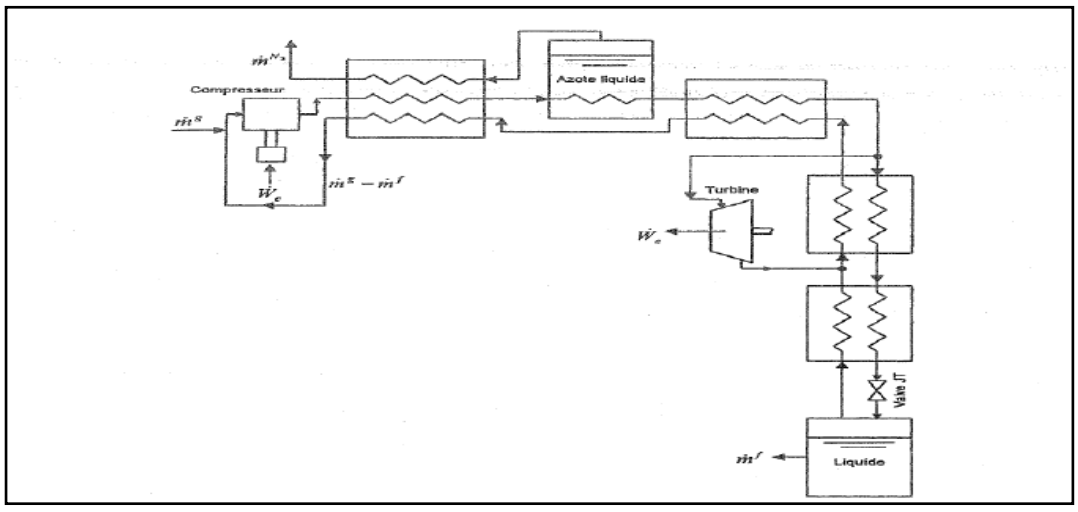



**Figure III.3 :** Cycle Claude utilisant le refroidissement avec l'azote liquide

Comparé à des expansions simples, les turbines produisent une plus grande chute de température pour une même chute de pression. De l'énergie est enlevée du gaz sous la forme

de travail et il en résulte une chute de température importante. Pour assurer un rapport de détente important et pour éviter la présence de deux phases (gaz et liquide) à la sortie de la turbine, la pression à l'entrée doit être suffisamment élevée, soit environ 50 atmvi (5 1YlPa). Comme dans tous les systèmes, une série d'échangeurs de chaleur est requise pour descendre la température du gaz suffisamment avant son expansion Joule-Thomson. Seulement une portion du gaz est liquéfiée par la dernière expansion, et donc, le liquide produit est soutiré et le gaz restant est renvoyé vers les échangeurs de chaleur.

Les nombreuses variations du cycle de Claude sont les cycles de réfrigération les plus utilisés actuellement. Les variations peuvent indure le nombre de turbines et
D'échangeurs de chaleur, le refroidissement avec de l'azote liquide ou autres gaz et la circulation intégrée ou séparée avec l'hydrogène ou d'autres gaz (l'hélium, l'azote, etc.). Cependant, d'autres technologies non conventionnelles sont parfois employées pour développer des alternatives à la compression traditionnelle. **[25]**

## III.3.À la fine pointe de la technologie :

## III.3.1 La réfrigération magnétique :

La réfrigération magnétique est basée sur l'effet magnétocalorique de matériaux utilisés à des températures proches de leur température de transition. C'est-à-dire que l'absorption et l'élimination de la chaleur se fait par le changement de température produit (l'effet magnéto calorique) par la magnétisation/démagnétisation adiabatique du matériau réfrigérant.

La différence essentielle entre la réfrigération par compression et la réfrigération magnétique (Rl\1) est la quantité d'énergie perdue durant le cycle de réfrigération. Dans le cas des réfrigérateurs classiques, la compression et l'expansion des gaz sont à l'origine de pertes d'énergie importantes, alors qu'il n'yen a pratiquement pas durant les cycles de magnétisation/ démagnétisation adiabatiques. L'efficacité d'un système de RM pourrait donc être plus élevée que celui avec compression. D'autres avantages du procédé RM sont le faible encombrement et une fiabilité supérieure grâce à l'utilisation de réfrigérants solides plutôt que de gaz et à la réduction du nombre de composantes mobiles et de leur vitesse.

Le désavantage majeur de cette technologie réside dans l'utilisation des aimants supraconducteurs pour produire les champs magnétiques élevés requis pour la réfrigération. En plus, une haute efficacité de régénérateur est requise pour qu'un système soit au moins aussi efficace que la technologie conventionnelle. **[25]**

## III.3, 2 La réfrigération thermo acoustique :

Une autre alternative à la compression et l'expansion mécanique est la réfrigération thermo acoustique basée sur la conversion de l'énergie thermique directement en énergie acoustique sous forme d'ondes de pression de grande amplitude: les ondes acoustiques. Une source fournie la chaleur il un système de tuyauterie remplis d'hélium pressurisé et une série d'échangeurs de chaleur, ce qui crée un gradient de température et par conséquent une onde de pression oscillante dans l'hélium. L'onde est convertie par la suite en puissance de refroidissement à des températures cryogéniques par un réfrigérateur à tuyau de pulsation. Ces systèmes sont déjà utilisés pour la liquéfaction du gaz naturel. Leurs avantages résident dans l'absence de pièce mobile qui rend pratiquement illimitée la vie du système et le fait que la chaleur alimentant le système peut venir de n'importe quelle source

De plus, les composantes de ce système sont relativement peu coûteuses. À ce point, dû à l'énergie requise, ces systèmes sont encore trop inefficaces pour être compétitifs avec les liquéfacteurs conventionnels. Ils sont aussi relativement imposants comparativement à d'autres systèmes de refroidissement et leurs moteurs acoustiques sont dispendieux vu **[25]**

## III.3.3 Autres travaux :

Il existe de nombreux autres travaux pour améliorer les cycles de liquéfaction. Par exemple, les améliorations des compresseurs, comme l'utilisation des moteurs
Linéaires et l'amélioration de la forme de roué'. De plus, les changements des cycles de réfrigération comme liquéfacteurs de deux stages de type Bray ton ({ Reverse Turbo »x, les différents types de turbines C01Th"lle les turbo détendeurs et des échangeurs de chaleurs plus performants sont d'autres exemples d'améliorations de cycles de liquéfaction. **[25]**

## III.3.4Qu'est-ce qu'on peut améliorer?

En général, malgré les avancements de la technologie, les systèmes de liquéfaction à petite échelle devraient être améliorés pour diminuer le pri,"{de l'hydrogène liquide, encourageant ainsi l'utilisation de ce dernier. Des options intéressantes pour augmenter l'efficacité de liquéfaction sont la réduction des pressions requise pour la compression, la réduction du nombre d'étapes de compression dans le système et le remplacement de l'étape d'expansion Joule-Thomson par un autre processus plus efficace. Le but de ce projet est d'étudier si l'adsorption physique peut être utilisée pour faire ces améliorations. **[26]**

## III.4. Adsorption pour la liquéfaction :

### III.4.1. Technologies existantes :

Profiter de l'adsorption pour la réfrigération n'est pas une idée nouvelle. Plusieurs systèmes de refroidissement, surtout à bas débit, utilisent l'adsorption comme moyen de compression. En ajoutant de la chaleur à un système adsorbant, le gaz est pressurisé. Ce gaz comprimé est évacué du lit adsorbant et est par la suite utilisé dans les cycles de réfrigération conventionnels. L'avantage de ces systèmes est

L'absence de pièces mobiles et leur efficacité à petite échelle. Souvent la chaleur perdue par d'autres processus industriels est utilisée pour produire cette adsorption. Notre idée Contrairement à la pratique conventionnelle qui utilise des échanges de chaleur pour provoquer un changement de pression, nous tenterons ici de changer la pression pour faire varier la température dans un système d'adsorption. Au lieu d'un
Liquéfacteur conventionnel qui comprend simplement des étapes de compression et
D'expansion, un adsorbant de charbon pourrait être ajouté à chacune de ces étapes.

Due à la nature exothermique de l'adsorption, cela produirait une chute de température *(L\T* = Tz - Tt) plus importante que le *L\T* produit sans adsorption pour un même écart de pression (.6. P = P 2 - PI) créé par le compresseur. Cela produit un
Liquéfacteur qui atteint la même température finale Oa température de liquéfaction
Pour le gaz en question), mais avec moins d'étapes de compression, rendant le système plus efficace. Une autre option, en conservant le même nombre d'étapes de
Compression, est la réduction de la pression atteinte par le compresseur (P;)dans chaque étape puisque le.6. T est plus grand. Une troisième option est le remplacement de l'étape isenthalpique d'expansion J oule-Thomson par une étape de désorption. L'hydrogène est un bon candidat pour ces types de processus parce qu'il est adsorbé efficacement par les matériaux carbonés tels que les nanotubes de carbone et le charbon activé. De plus, le charbon activé est un matériel peu coûteux et facilement disponible. **[27]**

### III.4.2. Cycle de liquéfaction de l'hydrogène par adsorption :

Pour être efficaces et rentables avec la technologie actuelle, les usines de liquéfaction de l'hydrogène doivent d'être de grande taille. Un cycle de liquéfaction de l'hydrogène à petite échelle e plus efficace et nécessitant peu d'investissement (coût en capital) pourrait faciliter la distribution ou le transport d'hydrogène à partir du lieu de production. Le potentiel

d'amélioration des technologies actuelles étant limité, il est intéressant d'évaluer de nouvelles avenues.

L'adsorption étant exothermique, une quantité importante d'énergie additionnelle pourrait être évacuée du gaz s'il est adsorbé de façon isotherme sur du charbon actif après avoir été comprimé. Une partie du « froid» pourrait alors être produite lors de la désorption. Ce phénomène apparaît d'autant plus intéressant lorsqu'on compare la chaleur d'adsorption de l'hydrogène dans du charbon actif, de l'ordre de 3 à 6 kJ/mol, à la chaleur latente d'évaporation de l'hydrogène, environ 0.9 kJ/moI. L'intégration de l'adsorption à un cycle de liquéfaction de l'hydrogène pourrait possiblement permettre l'utilisation de plus basses pressions et augmenter l'efficacité des systèmes à petite échelle. Le charbon actif n'étant pas très dispendieux, le coût en capital ne serait peut-être pas significativement affecté. Toutefois, cet ajout apportera fort probablement de nouvelles contraintes. L'objectif de ce projet est de développer un procédé de liquéfaction de l'hydrogène par adsorption avec compression mécanique et d'en déterminer la pertinence. Nous visons d'abord la petite échelle, où les systèmes conventionnels sont les moins efficaces. À notre connaissance, un tel procédé n'a jamais été envisagé. Nous avons donc étudié les cycles de liquéfaction afin de déterminer comment y ajouter l'adsorption. Par la suite, nous avons déterminé le potentiel de réfrigération de réservoirs de charbon actif par des simulations numériques. Nous avons conçu un appareil d'essai du cycle de réfrigération par adsorption.

Enfin, nous avons intégré ces réservoirs de charbon à un cycle de liquéfaction de l'hydrogène et analysé les performances potentielles théoriques maximales de cycles de liquéfaction de l'hydrogène basés sur l'adsorption. Ces travaux ont été décrits dans des rapports à nos organismes subventionnaires mais n'ont pas fait l'objet d'article pour le moment. Nous présenterons donc en détail ces travaux et les résultats obtenus dans la première partie de la thèse. **[27]**

## III.4.3. Stockage de l'hydrogène liquide :

Actuellement, le plus gros consommateur d'hydrogène liquide est sans contredit l'aérospatiale. En effet, les fusées sont propulsées dans l'espace par ce carburant. Les principaux problèmes de ce type de stockage sont l'évaporation, l'énergie nécessaire pour liquéfier l'hydrogène, le volume, la masse et le coût de ces réservoirs. Une propriété atomique qui influence la liquéfaction du dihydrogène est le spin. Si les spins des deux protons sont parallèles, la molécule est appelée ortho hydrogène. Dans le cas où les spins sont opposés, la

molécule est nommée para hydrogène. Ces deux formes d'hydrogène ont des propriétés légèrement différentes. Aux conditions normales, l'hydrogène moléculaire est un mélange d'ortho et de para respectivement d'environ 75 et 25 % volumique. Avec la réduction de la température, la concentration de para hydrogène augmente et atteint 100 % en dessous de -200 oc [5]. Le para hydrogène a un niveau d'énergie inférieur à l'ortho hydrogène, donc durant la liquéfaction de l'hydrogène, de l'énergie supplémentaire doit être dissipée pour convertir l'ortho en para. La conversion de l'hydrogène d'ortho à para est alors une réaction exothermique qui entraîne une perte d'énergie. L'hydrogène doit atteindre une température de -71 oc avant de pouvoir être liquéfié par effet Joule-Thompson. Plus de détails sur la liquéfaction de l'hydrogène sont présentés dans [5]

L'hydrogène liquide doit être maintenu à une température de -253 oC à pression atmosphérique. Dans ces conditions, la densité de l'hydrogène liquide est considérablement plus élevée (environ 800 fois plus dense que le gaz à température ambiante [13]) que sa forme gazeuse compressée. Étant donné la basse température d'opération de l'hydrogène liquide, il nécessite un apport énergétique important et un système complexe de réservoirs. Le transfert de chaleur (conduction, convection et radiation) dans le réservoir doit être minimisé. Par conséquent, les systèmes consistent en un réservoir intérieur et extérieur séparés par une couche isolante sous vide qui limite la conduction et la convection de la chaleur. Cette couche isolante est faite de plusieurs sous-couches de feuilles d'aluminium alternées de fibres de verre pour empêcher la radiation. À la Figure3, un exemple de système de stockage d'hydrogène liquide est exposé. **[28]**

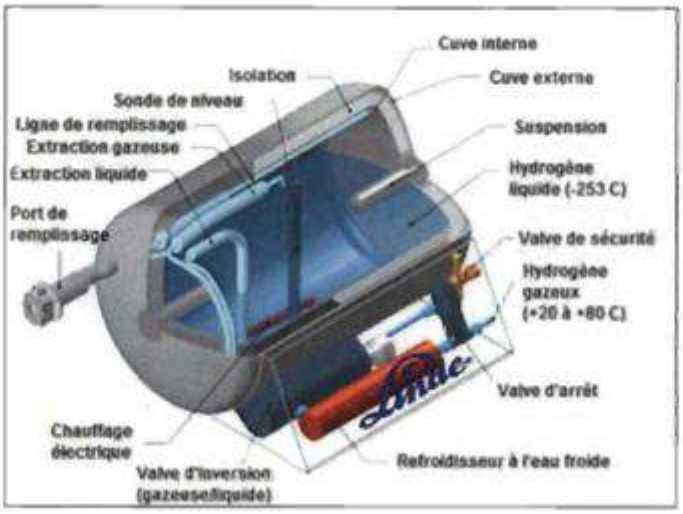



**Figure III.4 : Cylindre de stockage d'hydrogène liquide**

Malgré cette isolation, l'hydrogène s'évapore du réservoir à cause de l'apport inévitable de chaleur vers l'intérieur, menant ainsi à l'augmentation de la pression. Lorsque la pression atteint son maximum, une valve de sécurité s'ouvre et l'hydrogène est relâché de façon constante. À partir de ce point, la pression à l'intérieur du réservoir demeure constante, mais le niveau du liquide diminue avec le temps, c'est le phénomène d'évaporation. De nos jours, les réservoirs perdent de 0.3 à 5 % par jour tout dépendamment de leurs dimensions [15]. Les gros réservoirs sphériques ont l'avantage de réduire les pertes à cause de leur plus petit rapport de surface versus volume. C'est pourquoi les réservoirs à proximité des tours de lancement spatial sont en forme de sphère. Pour pallier au problème d'évaporation, des hydrures métalliques peuvent être utilisés pour capter l'hydrogène évaporé. Il est aussi possible de produire un mélange d'hydrogène solide et liquide, appelé « slash », en refroidissant l'hydrogène en dessous de son point de congélation à -259 oc. Cet état assure des densités d'énergie plus élevées (environ 16 % plus élevé que le liquide [16]), mais demande plus d'énergie pour la production. **[28]**

## III.5. Isolation pour l'hydrogène liquide :

L'hydrogène liquide exige une qualité d'isolation supérieure à celle de certains autres gaz liquides. La principale raison en est la température extrêmement basse du gaz. Si, par exemple, l'hydrogène est transporté dans une ligne de transfert avec une isolation en mousse, une petite rupture dans la mousse peut être la source de condensation de l'oxygène en raison du froid extrême émis par l'hydrogène liquide. Un incendie ou une explosion se produira si cet oxygène condensé entre en contact avec de l'hydrogène ou tout autre matériau combustible.

Heureusement, il existe une forme d'isolation qui permet une isolation optimale. La méthode de la technologie du vide est la solution pour transporter, stocker et utiliser l'hydrogène liquide en toute sécurité. L'isolation sous vide est jusqu'à 15 fois meilleure que les autres matériaux d'isolation (par exemple, PIR/PUR, ou Foamglas, Armaflex, Perlite et Mis selon) et peut être utilisée pour les tuyaux ainsi que pour les raccords, les réservoirs et les équipements cryogéniques.

La technologie du vide utilise le vide ou le vide poussé pour isoler de manière optimale les lignes ou systèmes de transfert. Un environnement sous vide est créé en encapsulant ces lignes ou systèmes avec une double paroi et en mettant sous vide l'espace

entre les deux parois. Le vide garantit qu'aucun transfert de chaleur ne peut se produire (puisque la plupart des molécules ont été extraites) entre l'extérieur chaud et l'intérieur froid.

L'isolation sous vide pour les systèmes à hydrogène est non seulement sûre, mais répond également aux exigences strictes des infrastructures à hydrogène. Par exemple, les lignes de transfert d'hydrogène liquide sur les navires doivent être équipées d'un double confinement pour plus de sécurité (en cas de fuite de la ligne de traitement, le double confinement sera en place). Si les canalisations sont pourvues d'une isolation sous vide, le tube à vide fonctionne aussi directement comme un double confinement. L'isolation sous vide fait donc d'une pierre deux coups **[29]**

## III.6.conclusion

L'hydrogène liquide est très énergétique et possède une masse volumique de 71 kilogrammes par mètre cube à pression atmosphérique. Cependant, sa liquéfaction présente un inconvénient majeur : son coût en énergie, car l'hydrogène ne devient liquide qu'à −253 °C

## IV.1.INTRODUCTION:

La machine Learning, ou apprentissage statistique, est un domaine de la modélisation statistique et de l'intelligence artificielle.

L'objectif du machine Learning est de reconnaître parmi des données une structure ou un modèle (stochastique ou déterministe) du phénomène à l'origine de ces données, souvent trop difficiles à détecter ou à mesurer manuellement. À partir de ces structures, on peut chercher à classifier des individus, des objets, à prédire la valeur d'une variable à un certain horizon, à expliquer l'apparition ou non d'une caractéristique.

Le machine Learning est par exemple utilisé pour :

- prédire la quantité de ventes d'un produit sur les trois prochains mois, en fonction des ventes observées sur le même produit dans le passé,
- Prédire le taux de production d'un produit en fonction du changement des conditions météorologique ou bien en fonction des différentes dimensions du matériel utilisé.
- reconnaître automatiquement un chiffre manuscrit ou un visage.

Au-delà d'une ou deux variable, il devient difficile de voir à l'œil nu des structures dans les données, Le machine Learning, combiné aux méthodes récentes de big data, permettent en effet de traiter des jeux de données de plus en plus volumineux, tant en termes d'observations que de variables.

Parmi les algorithmes de modélisation statistique les plus connus, nous trouvons la régression linéaire, la régression logistique, les arbres de classification et de régression, l'analyse factorielle, le support Victor machine, les réseaux de neurones… Il existe également de nombreuses façons de combiner ces méthodes afin d'en trouver une meilleure.

Dans notre travail, nous avons modélisé le taux de production d'hydrogène en fonction des différentes conditions météorologique et différentes dimensions du panneau alors on va construire un modèle de prédiction pour l'ensemble de donnée qu'on a obtenu a partir des expérimentations.

Les résultats présentés dans ce chapitre sont basées sur une analyse technico-économique effectuée sous Python.

## IV.2.Modélisation de la liquéfaction d'hydrogène par la Machine Learning :

### IV.2.1.Collection des données de système:

Notre base de donnée est constitue de plusieurs paramètres et une variable cible qui est la liquefaction.

On a choisi comme parametres les variables « temperature et pression » puisque ils ont une influence directe sur le taux de liquefaction.

Ci-dessous des représentations graphiques de nos données expérimentales :

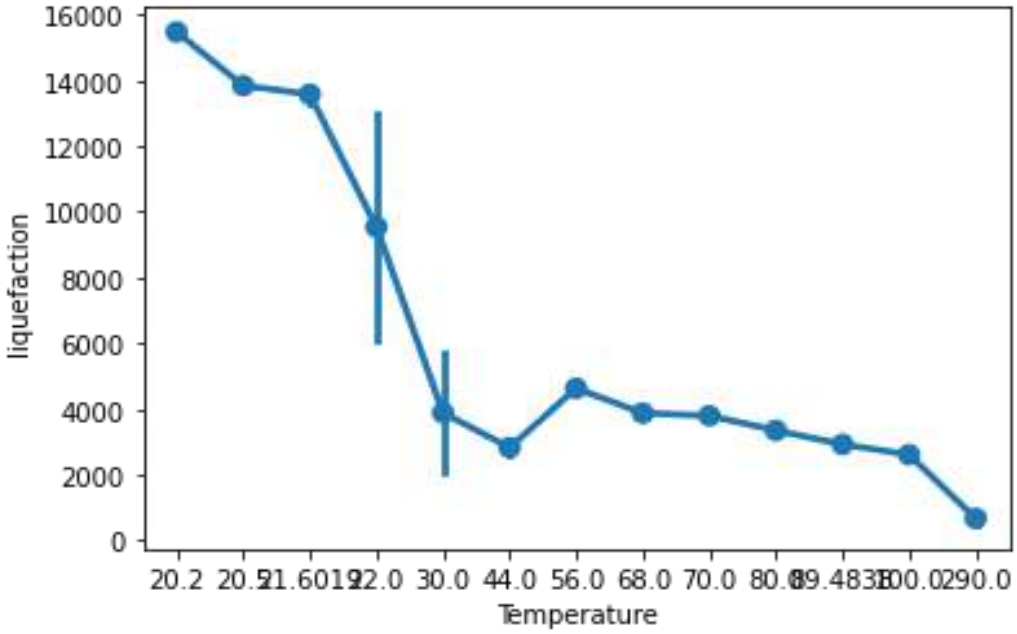



**Figure IV.1 : variation de taux de liquéfaction en fonction de température**

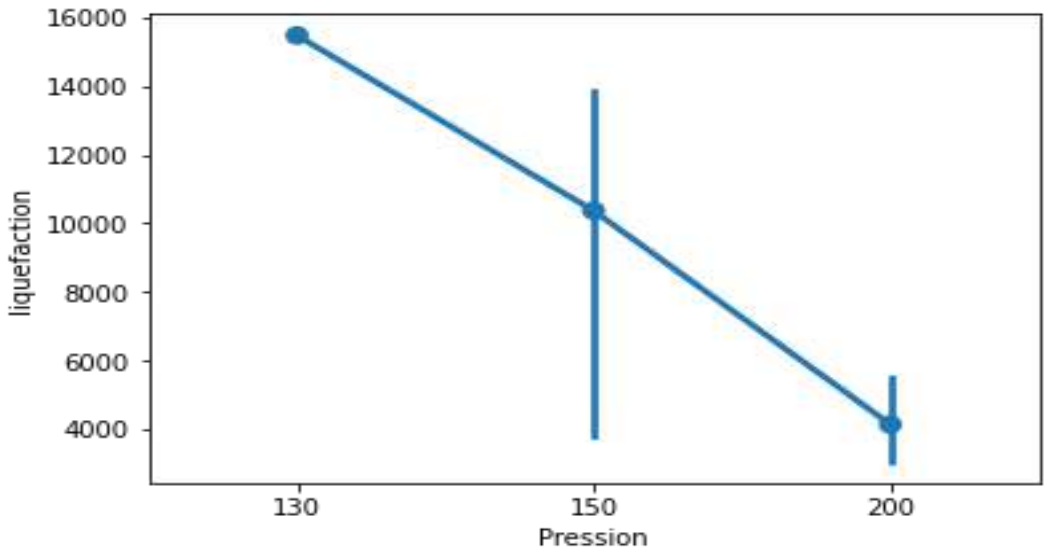



**Figure IV.2 : variation de taux de liquéfaction en fonction de pression**

### IV.2.2.Analyse exploratoire et visualisation et prétraitement des données :

Dans cette étape on a essayé d'analyser les données qu'on va utiliser dans notre modèle, tel que : la température(Temps), la pression (P) et cela pour voir les paramètres qui influencent sur le taux de liquéfaction de l'hydrogène.

Pour comprendre les données, nous avons examiné certains faits clés concernant diverses variables, y compris leur relation avec la variable cible, c'est-à-dire la liquéfaction.

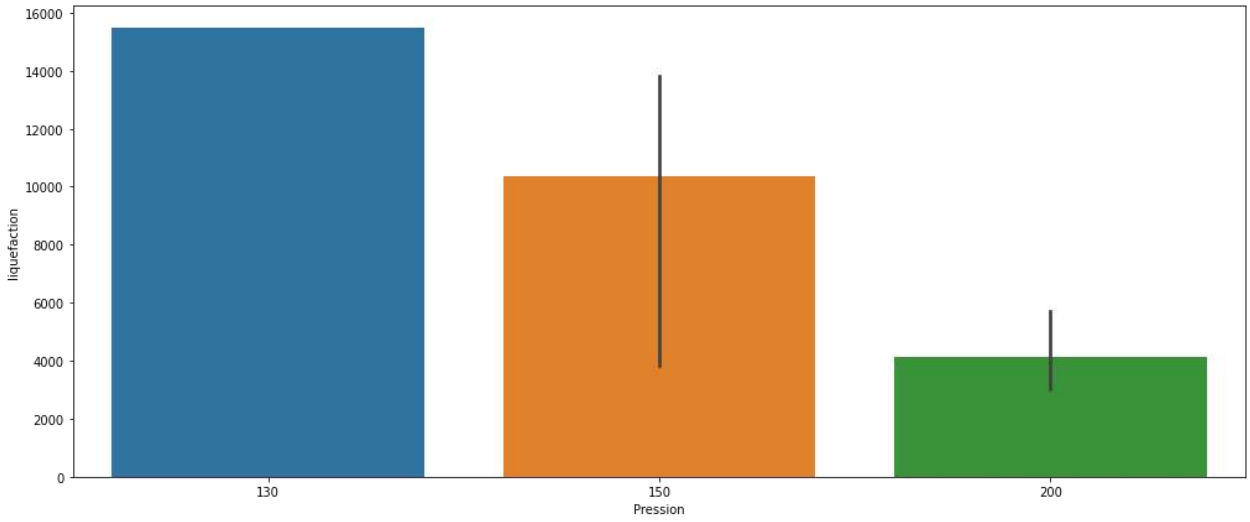



**Figure IV.3 : distribution de taux liquefaction en ponction de pression**

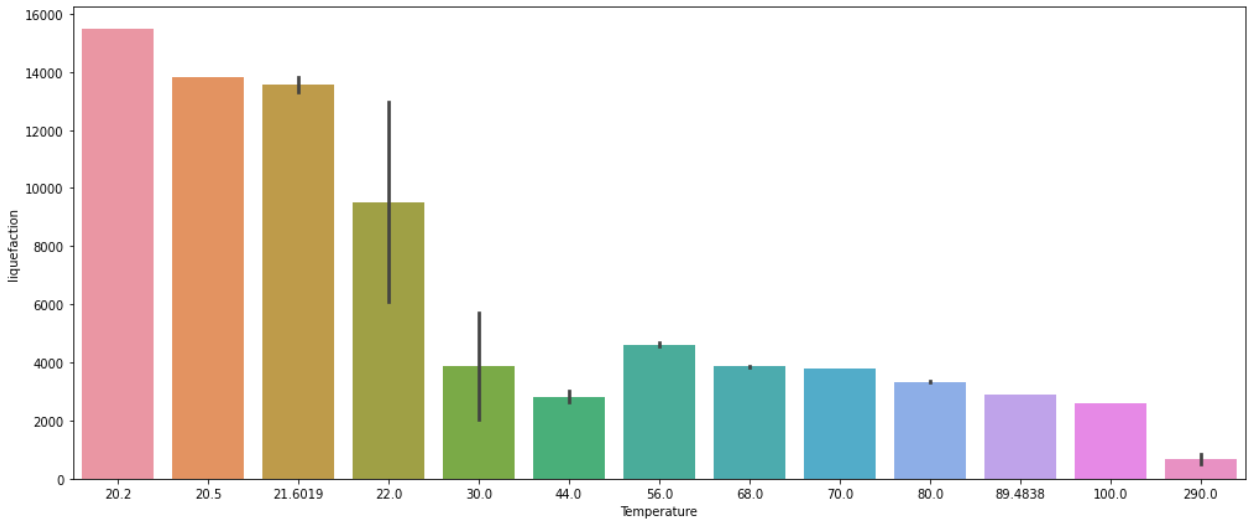



**Figure IV.4 : distribution de taux liquefaction en ponction de Temperature**

Puis nous avons assemblé les données finales pour la modélisation en divisant l'ensemble de données par lignes en test et d'entrainement afin d'avoir un ensemble sur lequel nous avons effectué l'évaluation du modèle. L'ensemble de données est également divisé en colonnes dans une matrice (X) contenant les données d'entrée et un vecteur (y) contenant la cible (ou les étiquettes).

```
[7]: <mpl_toolkits.mplot3d.art3d.Line3DCollection at 0x139c4a6c970>

[8]: model_data = data[features]
     model_target = data[target]

[9]: train_X, test_X, train_y,  test_y = train_test_split(model_data, model_target, test_size=0.2, random_state=1)

[395]: train_X.describe().transpose()
```

[395]:

| | count | mean | std | min | 25% | 50% | 75% | max |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temp | 16.0 | 82.04375 | 84.683513 | 20.2 | 30.0 | 62.0 | 80.0 | 290.0 |
| P | 16.0 | 189.37500 | 23.228933 | 130.0 | 200.0 | 200.0 | 200.0 | 200.0 |

```
[11]: ########couche normalisation
      import tensorflow as tf
      normalizer = tf.keras.layers.Normalization(axis=-1)
      normalizer.adapt(np.array(train_X))
      print(normalizer.mean.numpy())

      [[ 82.04375 189.375  ]]
```

**Figure IV.5 :l'ensemble de données en divisant en colonnes dans une matrice (x) et un vecteur (y)**

### IV.2.4:Apprentissage automatique et construction des modèles :

Dans cette étape, nous avons sélectionné les modèles que nous voulons essayer, puis utiliser de données d'apprentissage pour entrainer ce modèle et ainsi vérifier les performances du modèle à l'aide du dataset de test.

Quelques exemples de model de machine Learning, qu'on a testé :

- **La régression linéaire:** La regression linéaire est. une modélisation linéaire qui permet d'établir des estimations dans le future à partir d'informations provenant du passé. Dans ce modèle de régression linéaire, on a plusieurs variables dont une qui est une variable explicative et les autres qui sont des variables expliquées. CET outil est utilisé pour les analyses techniques boursières mais aussi pour la gestion de budgets. Elle est souvent calculée avec la méthode des moindres carrés qui permet de réduire les erreurs en ajoutant de l'information.
- **K-nn :** Le k-NN est le diminutif de ***k Nearest Neighbors***. C'est un algorithme qui peut servir autant pour la classification que pour la régression. Il est surnommé « nearest neighbors » (plus proches voisins, en français) car le principe de ce modèle consiste en effet à choisir les **k** données les plus proches du point étudié afin d'en prédire sa valeur
- **les Support Victor Machine (SVM) :** Une machine à vecteurs de support, traduction littérale pour Support Vector Machine, est un algorithme d'apprentissage automatique supervisé qui peut être utilisé à des fins de classification et de régression. Les SVM sont plus généralement utilisés dans les situations de classification Le SVM est utilisé pour les problèmes de classification de texte telles que l'attribution de catégorie, la détection du spam ou encore l'analyse des sentiments. Ils sont également couramment utilisés pour les problèmes de reconnaissance d'image, particulièrement en reconnaissance de forme et en classification de couleur
- **les réseaux de neurones :** Un réseau de neurones formel, couramment appelé réseau de neurones, est un calcul (ou algorithme), généralement réalisé à l'aide d'un ordinateur, dont le résultat reproduit ou prévoit aussi fidèlement que possible, le comportement de n'importe quel processus en fonction des facteurs qui déterminent ce comportement

- **Les random forests:** Le random forest est un algorithme incontournable en machine learning. *Random forest* signifie « forêt aléatoire ». Proposé par Leo Breiman en 2001, c'est un algorithme qui se base slur l'assemblage d'arbres de décision. Il est assez intuitif à comprendre, rapide à entraîner et il produit des résultats généralisables. Seul bémol, le random forest est une boîte noire qui donne des résultats peu lisibles, c'est-à-dire peu explicatifs.

Il est néanmoins possible de limiter cet inconvénient par d'autres techniques de machine learning : ce sera l'objet de notre article N°7 autour de LIME, un algorithme clé pour rendre un modèle explicable

Après l'entrainement de chaqu'un de ces models on a mesurer sa precision et on a le tester .




**Figue IV.6 : L'entrainement de chaqu'un models de la machine learning on a mesuree sa pression**

on a pu faire une comparaison entre ces deniers en terme de precision et exactitude pour la prediction du production.

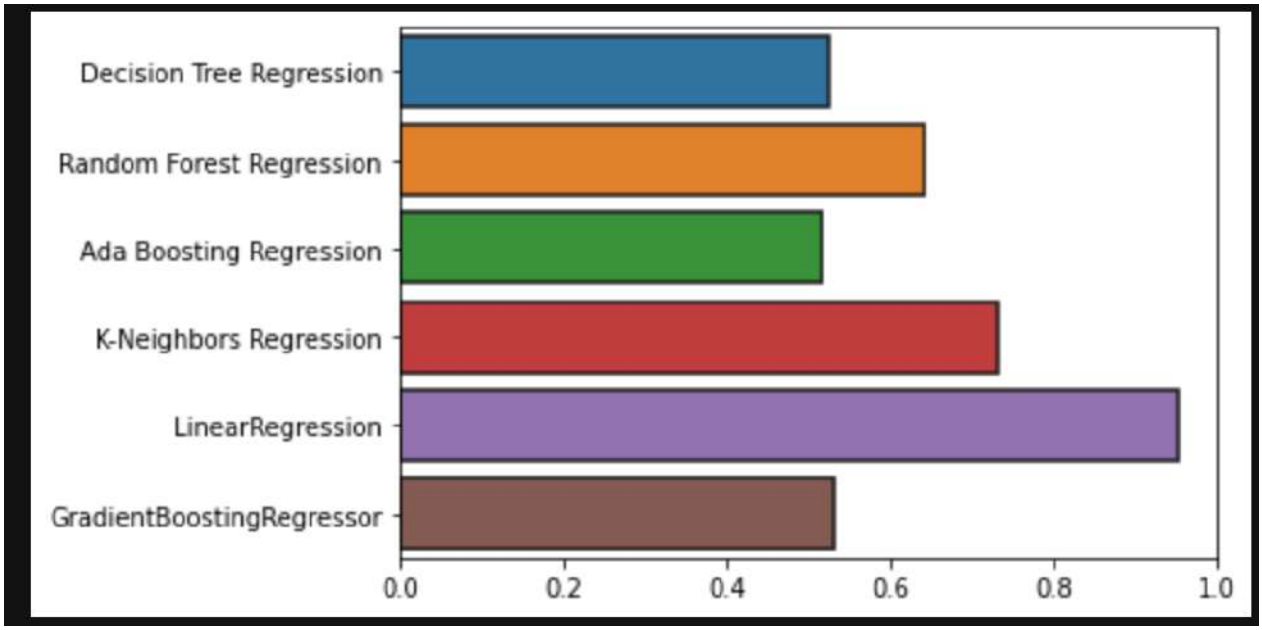



**Figure IV.7:comparaison les modèles de la machine learning en terme de précision**

## IV.3.implémentation du DNN :

Les réseaux de neurones profonds représentent en réalité le dernier maillon dans l'évolution de l'intelligence artificielle. À l'origine, le Machine Learning permet d'automatiser les modèles statistiques par le biais d'algorithmes pour réaliser de meilleures prédictions.

Un modèle de Machine Learning est en mesure d'établir des prédictions pour une seule tâche. Il se contente d'apprendre en modifiant ses poids à chaque prédiction erronée pour gagner en précision.

Par la suite, les réseaux de neurones artificiels ont vu le jour. Ces réseaux utilisent une couche cachée pour stocker et évaluer l'impact de chaque " input " sur la production finale. Des informations sur l'impact de chaque entrée sont stockées et dissimulées, au même titre que des associations entre les données.

Enfin, les réseaux de neurones profonds ont été inventés. Plutôt que de se contenter d'une seule couche cachée, les Deep Neural Networks vont encore plus loin en combinant de multiples couches cachées pour encore plus de bénéfices.

Nous avons créé et implémenté un model DNN contiendront quelques couches de plus que le modèle linéaire

- La couche de normalisation,
- Deux couches cachées, non linéaires et Dense avec la non-linéarité de la fonction d'activation ReLU (relu).
- Une couche Dense linéaire à sortie unique.

Ci-dessous une capture d'une partie de notre model DNN

```
from tensorflow import keras
from tensorflow import keras
from tensorflow.keras import layers
from sklearn.preprocessing import MinMaxScaler
def build_and_compile_model(norm):
    model = keras.Sequential([
      norm,
      layers.Dense(16,input_dim=2, activation='relu'),
      layers.Dense(64, activation='relu'),
```

**Figure IV.8 : une capture d'une partie de notre model DNN**

Apres l'entrainement de notre model on a comparé entre les valeurs prédits et les valeurs de test qu'on a introduit pour mesurer sa précision.

```
[32]: df = pd.DataFrame({'Actual': test_y.values.flatten(), 'predictions':test_predictions.flatten()})

      df
```

[32]:

| | Actual | predictions |
|---|---|---|
| 0 | 6081.61 | 6310.703125 |
| 1 | 4688.87 | 4555.294434 |
| 2 | 2914.16 | 2911.570068 |
| 3 | 13834.20 | 12559.678711 |
| 4 | 13302.10 | 12559.678711 |

**Figure IV.9 : capture du teste notre model avec des données prises aléatoirement de notre base de données**

Nous avons ensuite testé notre model avec des données prises aléatoirement de notre base de données et nous avons comparé les valeurs cibles exactes et les valeurs prédites, nous avons obtenu ce graphe.

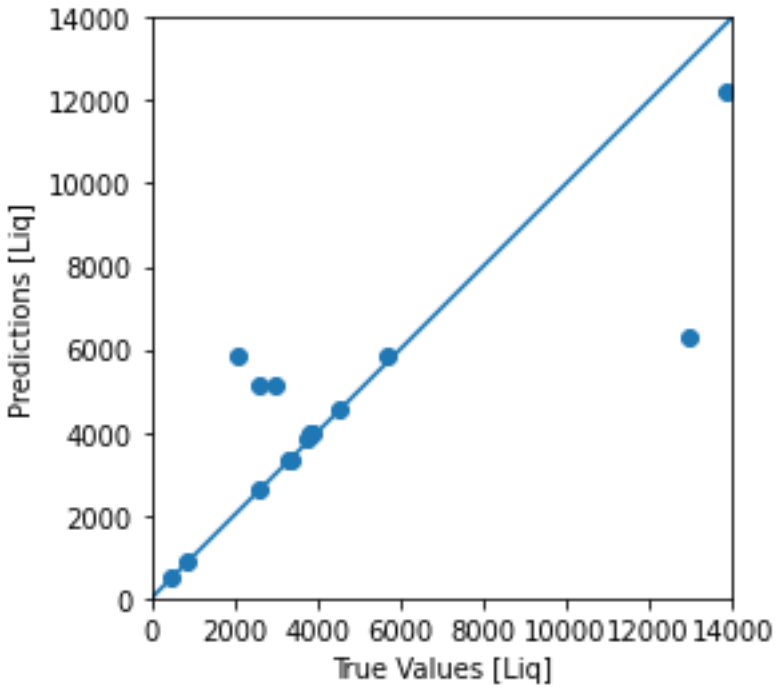



**Figure IV .10 :efficacité de prédiction de notre modèle**

Nous avons constaté que notre modèle prédit raisonnablement bien. Nous avons essayé de faire une prédiction avec notre modèle DNN conçu pour une température qui varie entre 20 et 70 et pour une pression 200.

```
[22]: data = pd.read_csv('test2.csv',sep = ';')
      Test2=data
      print(Test2)
```

```
   Temp    P
0    20  200
1    30  200
2    40  200
3    50  200
4    60  200
5    70  200
```

```
[25]: test_predictions = dnn_model.predict(Test2).flatten()
      print(test_predictions)
      df = pd.DataFrame({ 'predictions':test_predictions.flatten()})

      df
```

```
1/1 [==============================] - 0s 34ms/step
[6233.2812 5709.7227 5216.4014 4728.5225 4240.6445 3752.766 ]
```

[25]:

| | predictions |
|---|---|
| 0 | 6233.281250 |
| 1 | 5709.722656 |
| 2 | 5216.401367 |
| 3 | 4728.522461 |
| 4 | 4240.644531 |
| 5 | 3752.766113 |

**Figure IV.10 : une représentation de la variation du taux de liquéfaction prédit en fonction de température et de pression**

Ci-dessous une représentation de la variation du taux de liquéfaction prédit en fonction de température et de pression .

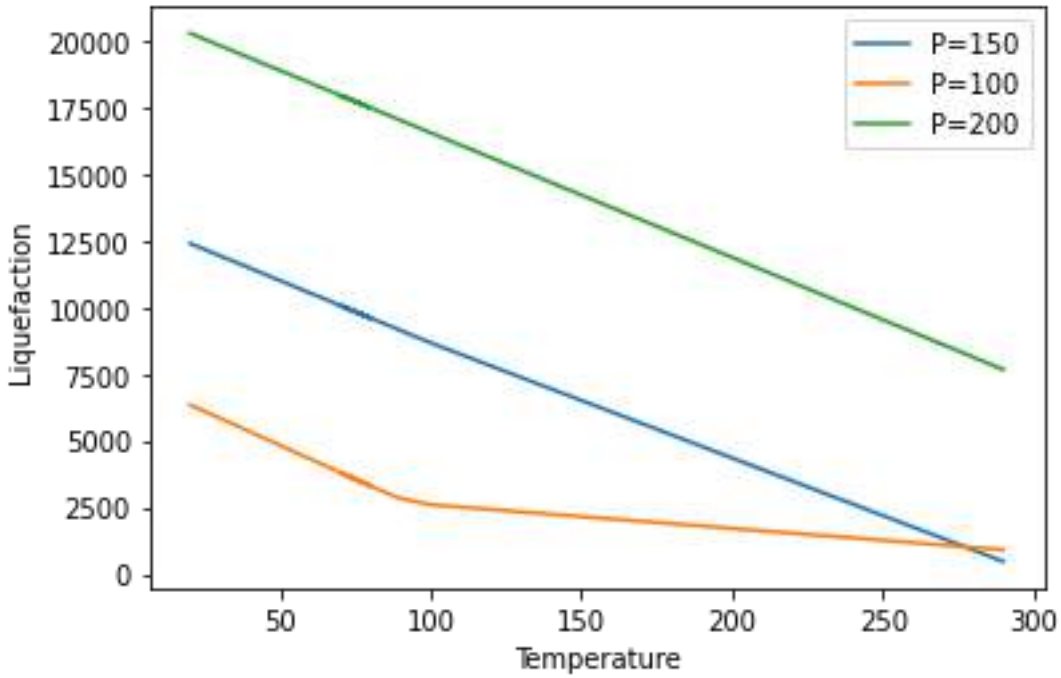



**Figure IV .11 : Variation du taux de liquéfaction prédit en fonction de la température et de pression**

## IV.4.Conclusion :

Les résultats de la simulation montrent la possibilité d'utiliser un réseau de neurones artificiels pour prédire l'efficacité de liquéfaction. A noter que le réseau de neurones artificiels proposé a été testé pour des valeurs de températures et de pression fonctionnement différentes de celle utilisées lors de l'apprentissage ; ce qui montre qu'il est fiable. On peut trouver le taux ou l'efficacité de liquéfaction pour n'importe quelle valeur de température et de pression en étant quasiment sûr de l'exactitude des résultats, mais il existe une erreur du à l'insuffisance de données. Alors il nécessite une amélioration pour atteindre une précision élevée. Ceci est important si on prévoit d'utiliser ce RNA dans d'autres études des systèmes de production d'hydrogène ou de dimensionnement.

# Conclusion Générale

En tant que carburant sans carbone, l'hydrogène a le potentiel de remplacer les carburants à base de carbone actuellement utilisés, qui sont principalement dominés par les combustibles fossiles non renouvelables.

L'adoption massive de l'hydrogène nécessite une large gamme de systèmes de stockage et de transport. L'hydrogène liquide présente un fort potentiel pour le stockage et le transport efficaces de l'hydrogène en raison de ses densités d'énergie gravimétriques et volumétriques élevées et de la pureté de l'hydrogène.

Le processus de liquéfaction de l'hydrogène est un défi et il doit être géré de manière appropriée et suffisante. De plus, la liquéfaction de l'hydrogène à haute efficacité énergétique (faible consommation d'énergie spécifique) doit être intensivement développée. Une consommation d'énergie spécifique d'environ 5 à 6 kWh el/kg-H2 devrait être établie dans un proche avenir. Cela concorde avec la technologie de stockage et de transport sans ébullition ; par conséquent, le coût total de production, de stockage et de transport de l'hydrogène liquide peut être réduit significativement. Les aspects de sécurité tels que les normes et réglementations qui couvrent de manière exhaustive l'installation, l'exploitation, la maintenance et la gestion des accidents liés à l'hydrogène liquide doivent être soulignés.

Alors, Une amélioration de la performance du liquéfacteur est donc associée à l'étude de la variation de la liquéfaction en fonction de deux paramètres essentielles ; la pression et la température.

Dans cette étude nous avons créé un modèle àbase de réseaux de neurone profond pour la prédiction et l'estimation du taux de liquéfaction en fonction de la temperature et la pression. Nous avons entrainé notre modèle et nous l'avons tester pour analyser sa précision. Par faute de manque de données suffisantes, notre système nécessite une améliorer pour assurer une meilleure prédiction

Comme perspective, nous allons essayer d'améliorer notre système en ajoutant d'autres paramètres et en utilisant des données supplémentaire pour pouvoir l'entrainer efficacement.

**- [1]** J. Keith Guillory, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press 2009.

**-[2]** J. Keith Guillory, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press 2009.

**-[3]** McPhy Energy, *Stockage D'hydrogène Solide*, 2010.

**-[4]** Lefebvre-joud, F., Briottet, L., Gillia, O., Nony, F., *Matériaux de La Filière Hydrogène Stockage et Transport*, 2012.

**-[5]** CEA, *Dans L'intimité D'une Pile À Combustible*, 2014.

**-[6]** Challet, S., Latroche, M., Heurtaux, F., *Mater. Sci. Technol.* 2005, 13–21.

**-[7]** Switendick, A., *Zeitschrift für Phys. Chemie* 1979, 447–470.

**-[8]** Westlake, D. G., *J. Less Common Met.* 1983, 90, 251–273.

**-[9]** Westlake, D. G., Shaked, H., Mason, P. R., McCart, B. R., Mueller, M. H., Matsumoto, T., Amano, M., *J. Less Common Met.* 1982, 88, 17–23.

**-[10]** CEA, *Les Énergies Renouvelables – L'hydrogène*, 2014.

**-[11]** Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) : revue Clefs CEA n°50/51 : L'hydrogène, les nouvelles technologies de l'énergie : Hiver 2004-2005 – http://www.cea.fr/

**-[12]** HIS (Institut Français du pétrole IFP) – Panorama 2004 : L'hydrogène : vecteur énergétique du futur ? – décembre 2003

**-[13]** J.P. JONCHÈRE – Mémento de l'hydrogène : fiche 3.1.1 – octobre 2003 - Association Française de l'Hydrogène

**-[14]** ALPHEA HYDROGÈNE – Veille thématique n°2 – Bulletin mensuel sur un sujet thématique lié à l'hydrogène et ses applications : Production d'hydrogène – avril 2006 - Association Lorraine pour la Promotion de l'Hydrogène Et de ses Applications (A.L.P.H.E.A.) : www.alphea.com

**-[15]** DARKRIM-LAMARI (Chargée de recherche au CNRS) et P. MALBRUNOT (Directeur du comité technique à l'AFH2) – Techniques de l'ingénieur : article BE8565 et BE8566 : Combustible hydrogène : Production et utilisation – 2006

**-[16]** Benjamin DESSUS (Global Chance) – Petit mémento des énergies renouvelables

**-[17]** G. BOURBONNEUX, Chapitre « Production d'hydrogène » dans « Procédés de transformation » Par P. LEPRINCE, Technip, 1998.

**-[18]** Fondation pour l'appui technologique canadien au développement durable du Canada – Rapport d'investissement du développement durable : Carburant renouvelable – hydrogène Analyse d'investissement – Version 1 : novembre 2006

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

**-[20]** DAMIEN (Ingénieur des Arts et Manufactures, Ingénieur-chercheur Électricité de France (EDF)) – Techniques de l'ingénieur : article J6366 : Hydrogène par électrolyse de l'eau – décembre 1992

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

**- [22]** Chambers, A., C. Park, R.T.K.. Baker et N.M. Rodriguez. 1998. « Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers » • *Pf?ysical Chemistry B* 102 (22) : 4253-4256.

**-[23]** Barron, Randall. 1966. *Cryogenie Syskms.* USA: McGraw-Hill, Inc.

**-[24]** Eliasson, B. et U. Bossel. 2002. « Future of the Hydrogen Economy - Part 2» . *EV rP'orld.* http://www.evworld.com/databases/prinit.cfm?storyid=475 (consultation le 4 mars 2003).

**-[25]** International Clean Energy Network Using Hydrogen Conversion. 1999.« 1999 Annuai Report)} . *EngineeringAdvancementAssociation offapan.* http://www.enaa.or.jp/\VE-NET/report/1999/english/09 3,html (consultation le 26 août 2004).

**-[26]** Chan, C. K.., E. Tward et D. D. Elleman. 1982. {( Jlvfiniature J-T refrigerators using adsorption compressors » . *Advances in cryogenie engineering* (27) : 735-43.

**-[27]** Sircar, S. 1999. « Gibbsian Surface Excess for Gas Adsorption - Revisited» . *Ind. Eng. Chem. Res.* (38) : 3670-3682.

**-[28]** Hyweb. *LBST Anafysis - Hydrogen Liquefaction.* http://www.hyweb.de/index-e.html (consultation le 4 mars 2003).

**-[29]** G. BOURBONNEUX, Chapitre « Production d'hydrogène » dans « Procédés de transformation » par P. LEPRINCE, Technip, 1998