

Production d'Hydrogène par électrolyse de l'eau

Sommaire

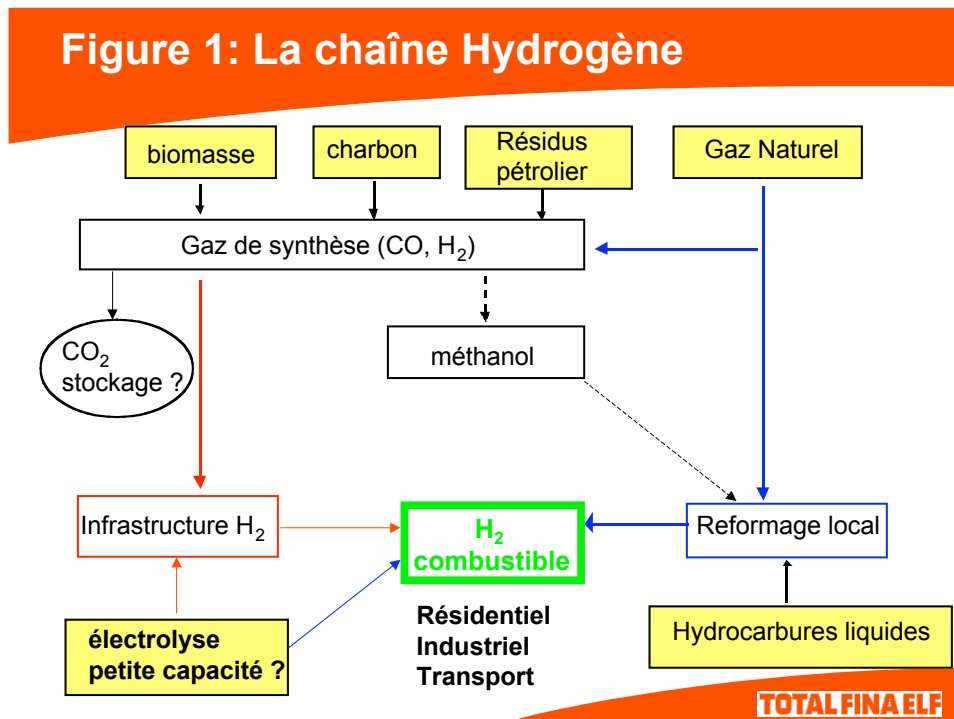
- 1 – Introduction
- 2 - Quelques rappels sur l'électrolyse
- 3 - Les technologies en concurrence
- 4 - L'hydrogène par électrolyse de petite ou moyenne capacité : oui, mais à quel coût ?
- 5 – Perspectives
- 6- Fabricants et/ou développeurs d'électrolyseurs
- 7 – Références

1 – Introduction

L'hydrogène est un vecteur énergétique: il doit donc être fabriqué avant d'être stocké et utilisé. Il est essentiellement obtenu par reformage ou gazéification d'hydrocarbures, par électrolyse de l'eau ou par thermochimie (au stade des développements).

Le choix du procédé de fabrication de l'hydrogène (figure 1) se fait en fonction de nombreux paramètres : type d'énergie primaire disponible, pureté, débits, De fait l'électrolyse représente aujourd'hui moins de 1% de la capacité totale de production de cet hydrogène [1,2] et n'est utilisée que si l'électricité est bon marché et/ou si une pureté élevée de l'hydrogène produit est requise.

Après l'électrolyse industrielle avec des puissances unitaires pouvant aller jusqu'à plusieurs mégawatts, utilisées en secours d'autres moyens de production d'hydrogène (unités chlore-soude) ou encore pour stocker un excédent d'électricité produit par un barrage isolé (usine d'Assouan en Egypte), on assiste aujourd'hui à l'essor des électrolyseurs de capacités petites à moyennes, typiquement de 1 à 100 kW [3].



2 - Quelques rappels sur l'électrolyse

La décomposition de l'eau par électrolyse s'écrit de manière globale:



avec une enthalpie de dissociation de l'eau : $\Delta H = 285 \text{ kJ/mole}$

Cette décomposition nécessite un apport d'énergie électrique, dépendant essentiellement de l'enthalpie et de l'entropie de réaction. Le potentiel théorique de la décomposition est de 1.481 V à 298 K. Les valeurs classiques des potentiels de cellules industrielles sont de l'ordre de 1.7 à 2.1 V, ce qui correspond à des rendements d'électrolyse de 70 à 85 %. La consommation électrique des électrolyseurs industriels (auxiliaires compris) est généralement de 4 à 6 kWh/Nm³, et il convient d'éliminer en permanence la chaleur dégagée liée aux irréversibilités [4].

L'alimentation minimale en eau d'un électrolyseur est de 0.8 L/Nm³ d'hydrogène. En pratique, la valeur réelle est proche de 1 L/Nm³. L'eau introduite doit être la plus pure possible car les impuretés demeurent dans l'équipement et s'accumulent au fil de l'électrolyse, perturbant in fine les réactions électrolytiques par :

- la formation de boues
- l'action des chlorures sur les électrodes

Une spécification importante sur l'eau porte sur sa conductivité ionique (qui doit être inférieure à quelques $\mu\text{S/cm}$).

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

Cet électrolyte peut être :

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

L'**électrolyse industrielle** est réalisée généralement à partir d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium dont la concentration varie en fonction de la température (typiquement de 25% en masse à 80°C jusqu'à 40% à 160°C). La potasse est préférée à la soude, essentiellement pour des raisons de conductivité supérieure à niveau de température équivalent et de meilleur contrôle des impuretés chlorures et sulfates.

Il existe de nombreux fournisseurs (voir § 6) proposant des technologies très diversifiées, notamment en terme de nature de l'électrolyte et de technologie associée, allant d'un possible couplage amont avec une alimentation électrique renouvelable (photovoltaïque ou éolien), à la fourniture finale directe d'hydrogène sous pression.

3 - Les technologies en concurrence

Elles sont de deux natures et portent d'une part sur le type de structure (monopolaire ou bipolaire) et d'autre part sur le type d'électrolyte (alcalin, PEM ou SOFC)

Structures monopolaires et bipolaires

Les premiers appareils d'électrolyse disposaient d'électrodes **monopolaires** (c'est-à-dire que chaque anode connectée au pôle positif et chaque cathode au pôle négatif), les cellules d'électrolyse fonctionnent alors en parallèle.

Les systèmes **bipolaires**, développés ensuite, utilisent des plaques jouant le rôle d'anode d'un côté et de cathode de l'autre, les cellules d'électrolyse fonctionnent alors en série. La conduction électrique s'opère à l'intérieur de l'électrode au travers de son épaisseur, permettant ainsi une limitation de la chute ohmique. Les assemblages bipolaires offrent l'avantage d'une densité de courant plus élevée et d'une meilleure compacité. Cette conception introduit cependant une difficulté supplémentaire: l'électrode présente une face en milieu oxydant (anode) et une en milieu réducteur (cathode). Tous les systèmes industriels, ou presque, reposent sur la technologie bipolaire, alors que quelques fournisseurs d'électrolyseurs de petite capacité proposent encore des structures monopolaires.

Dans tous les cas, les recherches sur les matériaux sont fondamentales. Les cellules d'électrolyse doivent être étanches, isolées électriquement et résistantes à la corrosion dans des conditions de température et pression parfois élevées.

Révision du 30/10/04

Révision AFH₂

Source : TOTAL

Electrolyse alcaline

L'électrolyse alcaline est proposée en modules de petite ou moyenne capacité (0,5-800 Nm³/h d'hydrogène). Les modules comprennent généralement une alimentation électrique, les cellules d'électrolyse, une unité de purification de l'eau, une unité de déshumidification des gaz, une unité de purification de l'hydrogène, un compresseur et un système de contrôle. Certaines technologies d'électrolyseurs fonctionnent directement sous pression [4]. Les modules de petite capacité opèrent typiquement de 3 à 30 bars.

Electrolyse acide PEM

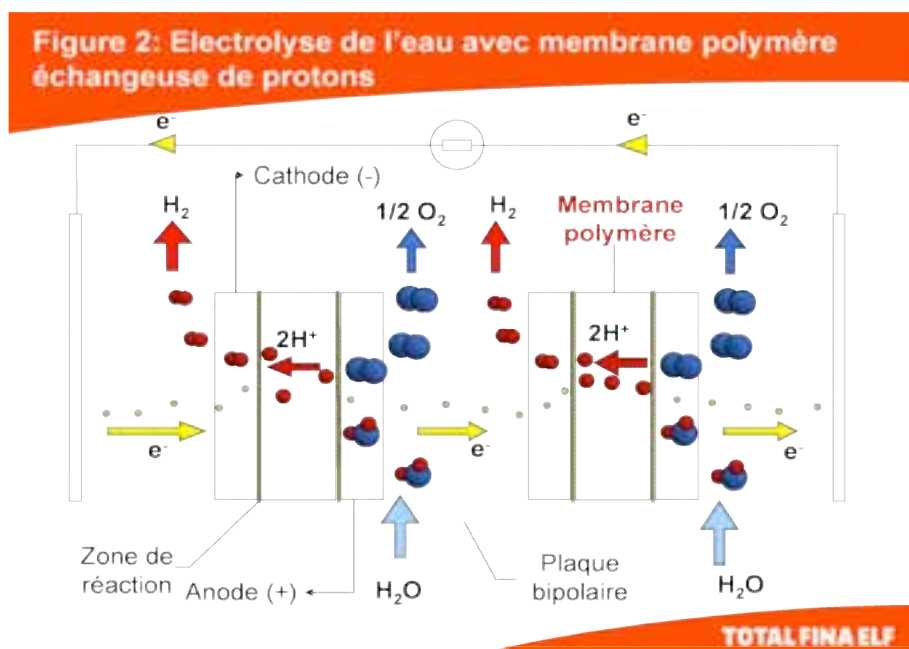
L'électrolyse acide se distingue de la précédente par un électrolyte solide à membrane polymère PEM (Proton Exchange Membrane) conductrice de protons (Figure 2). Les avantages de cette technologie sont la compacité, la simplicité du design et du fonctionnement, la limitation des problèmes de corrosion et des performances sensiblement supérieures. Cependant le coût de la membrane polymère (3-30 mm d'épaisseur, environ 100 €/m²) et l'utilisation d'électro-catalyseurs à base de métaux nobles conduisent à des équipements plus onéreux que les électrolyseurs alcalins de même capacité. L'électrolyse à membrane polymère est considérée par beaucoup comme une technologie d'avenir, car elle peut bénéficier des nombreux développements sur les piles à combustibles de technologie PEM, et de la réduction des coûts associée. L'électrolyse à membrane polymère de petite capacité est d'ores et déjà une technologie mature, utilisée depuis plusieurs dizaines d'années pour des applications sous-marines et spatiales (pour la génération d'oxygène dans les compartiments vie).

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

- la société *Proton Energy Systems Inc.* (en collaboration avec *Air Products*) développe une unité fournissant de l'hydrogène à 350 bars depuis début 2004,
- la société *Mitsubishi Corp.* (dont le système a été baptisé HHEG/High compressed Hydrogen Energy Generator) développe une unité à 400 bars produisant 30 Nm³/heure qui pourrait être commercialisée vers 2005 (pour un prix de l'ordre de 1 M\$) et elle prépare une unité à 700 bars qui serait disponible vers 2007.

Ces électrolyseurs H.P. permettraient de simplifier l'étage de compression pour le remplissage de réservoirs de véhicules automobiles.

Actuellement, il n'existe pas encore de normes ou de codes sur la conception ou l'installation d'électrolyseur de petite capacité, mais ils sont en cours d'élaboration, notamment au sein de l'ISO TC 197, dédié aux technologies de l'hydrogène.



Electrolyse SOFC

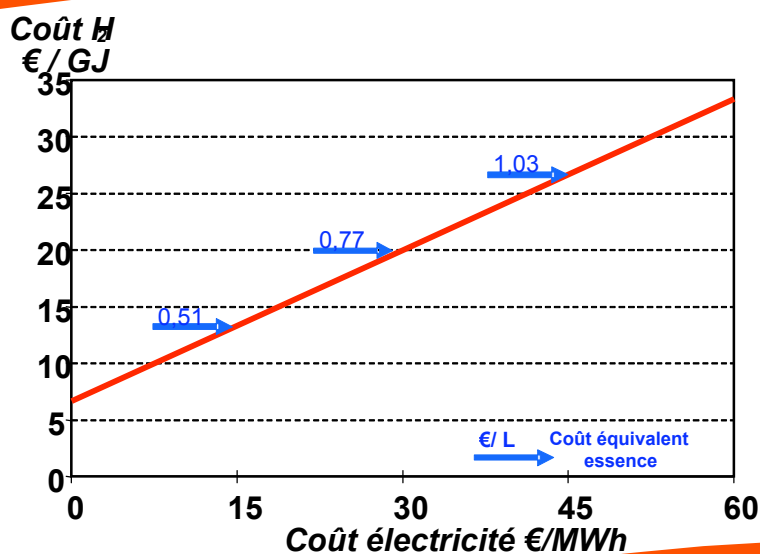
Cette technologie est directement issue des développements de la pile à combustible type SOFC, fonctionnant vers 900 – 1000°C. Elle se révèle intéressante si on l'alimente à la fois en électricité et en chaleur pour maintenir la température élevée souhaitée, le rendement peut alors être supérieur à 80%.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

4 - L'hydrogène par électrolyse de petite ou moyenne capacité : oui, mais à quel coût ?

Evoquer la distribution d'un nouveau combustible, même à un stade préliminaire, exige non seulement une analyse cycle de vie, mais aussi une analyse économique globale (coût capital, coûts opératoires et maintenance). Quelques études ont été publiées à ce jour [2,3,5]. Le coût de l'hydrogène produit localement par électrolyse est d'abord et avant tout lié à celui de l'électricité et à son mode de production. Dans le cas d'une électricité « verte », ce sont les coûts en capitaux du système renouvelable (photovoltaïque, éolien...) qui influenceront. Les chiffres varient, selon les auteurs et les hypothèses retenues (taille et performances de l'unité, coût capital...) entre 10 et 40 \$/GJ, avec un assez large consensus autour de 15-25 \$/GJ.

Des résultats similaires sont rapportés figure 3 en fonction du coût de l'électricité, en mettant en évidence le coût équivalent essence (en €/l...hors taxes) à performances énergétiques équivalentes. Ces chiffres sont à considérer avec prudence, compte tenu du faible retour d'expérience sur les performances réelles de ces systèmes et des coûts associés, mais montrent qu'une analyse économique, même préliminaire, ne permet pas de disqualifier cette nouvelle filière qui reste encore à développer, notamment pour des applications captives.

Figure 3: Coût Hydrogène en fonction de l'électricité



5 – Perspectives

L'intérêt de l'utilisation de l'hydrogène comme combustible réside dans la diversité des sources d'approvisionnement ainsi que dans l'impact possible sur l'environnement. La production locale par voie électrolytique sur des systèmes de petite capacité est une voie qui doit être examinée, car il ne faut pas oublier qu'un litre d'eau contient suffisamment d'hydrogène pour produire 2 kWh d'électricité, via une pile à combustible présentant un rendement de 45 %.

Néanmoins, seules les validations des performances dans un cadre opérationnel, associées à une analyse environnementale (cycle de vie, bilans énergétique, émissions) et économique, permettront d'engager durablement cette technologie vers une exploitation commerciale.

6 – Fabricants et/ou développeurs d'électrolyseurs

Ces électrolyseurs sont généralement disponibles au plan commercial pour des pressions moyennes ; les électrolyseurs haute pression sont au stade du test en vraie grandeur.

Technologie alcaline

- **Giovanola Frères SA**, électrolyseurs de 20 à 500 Nm³/h
<http://www.giovanola.ch>
- **ELT Elektrolyse Technik GmbH**, électrolyseurs de 330 à 760 Nm³/h
<http://www.elektrolyse.de>
- **Norsk Hydro Electrolysers**, électrolyseurs de 100 à 400 Nm³/h jusqu'à 15 bars
<http://www.electrolysers.com/>
- **Vandenborre/Stuart Energy**, électrolyseurs de 10 à 60 Nm³/h
<http://www.stuartenergy.com/>
- **GHW**, filiale de HEW, électrolyseurs de 10 à 500 Nm³/h, jusqu'à 30 bars
<http://www.ghw-mbh.de>
- **Casale Chemicals S.A.** qui a déjà fourni 86 électrolyseurs de 1985 à 2004
<http://www.casale.ch/>

Technologie PEM

- **Proton Energy Systems**, électrolyseurs série HOGEN de 1 à 10 Nm³/h
<http://www.protonenergy.com/>
- **Mitsubishi Corp.**, électrolyseurs de 2,5 à 30 Nm³/h à 400 bars et études jusqu'à 700 bars, qui a vendu au Japon plus de 50 unités depuis 1997.
<http://www.mitsubishicorp.com>
- **CETH**, générateur d'hydrogène ultra-pur pour laboratoire réglable de 0 à 100 NI/h (GenHy 100) et générateurs jusqu'à 50 Nm³/h
<http://www.ceth.fr>

7 - Références

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

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

[3] *Thomas C.E., James B.D, Lomax Jr F.D., Kuhn Jr I.F. « Fuel Options for the fuel cell vehicle : hydrogen, methanol or gasoline ? », 2000, International Journal of Hydrogen Energy ,25, 551-567*

[4] *Damien, A. « Hydrogène par électrolyse de l'eau », 1992, J6366, Techniques de l'Ingénieur*

[5] *Vock, A., Maloney, T., Mitlisky, F., Shiepe, J. : « PEM Electrolysis-based refueling stations for Hydrogen fueled vehicles », 2001, Proceedings of EVS 18, Berlin*

*Révision du 30/10/04
Révision AFH₂
Source : TOTAL*