

Ministry of Higher Education and Scientific Research

Mohamed Boudiaf University of M'sila

Faculty of Technology People's Democratic
Republic of Algeria

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة المسيلة

كلية التكنولوجيا



Département de Génie Mécanique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de :

MASTER

En Génie Mécanique

Option : CONSTRUCTION MECANIQUE

Présenté par :

YAHIAOUI AYMEN

AMMARI ABDERRAOUF

TURKI KHALED

Thème

LES PROCEDES DE PRODUCTION DE L'HYDROGENE

Devant le jury composé de :

NOM et Prénom	Grade	Qualité
ZEGGANE HOUARI	MCB	Président
SAIB CHERIF	MCA	Encadreur
BENKHARBACHE SOUAD	MCA	Examineur

Année Universitaire : 2022 / 2023

N° d'ordre : CM/...../2023



Remerciements

Nous adressons nos remerciements

- ❖ *Adieu Puissant : de nous somme donner la force et le courage pour réaliser ce travailmodeste.*
- ❖ *A la direction et faculté de technologie département de génie mécanique.*
- ❖ *A l'encadrement : CHERIF SAIB pour la qualité de formation donnée, Votre gentille, vôtre courtois, votre disponibilité constante, votre ardeur dans le travail, Merci pour tous ce que vous avez fait pour la réussite de ce travail.*
- ❖ *Aux membres de jurys : pour avoir bien voulu lire, commenter et débattre notre travail.*
- ❖ *A tout ceux ou celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail, Si par mégarde, nous avons oublié quelqu'un, qu'il me pardonne et qu'il soit remercié pour tous*




Dédicace

A mes parents pour tout leur amour qui sera éternel

A ma mère A ma famille

A mes amis

*Pour tous ceux qui ont contribué à l'encouragement de
loinou à proximité.*



SOMMAIRE

Liste des figures.....	
Liste des tableaux	
Introduction générale	
Chapitre I : Généralités sur l'hydrogène	01
I.1 Introduction.....	02
I.2.Historique de l'hydrogène.....	05
I.3.Définition.....	06
I.4.Propriétés de l'hydrogène.....	06
I.4.1.Propriétés chimique.....	06
I.4.2.Propriétés physiques.....	08
I.5. Les utilisations de l'hydrogène	08
I.6. La production de l'hydrogène	09
I.7.Différents procédés de production	10
I.7.1. Reformage des combustibles fossiles à la vapeur d'eau	10
I.7.2. L'oxydation partielle.....	11
I.7.3. Le reformage aérotherme	11
I.7.4. Électrolyse de l'eau	11
I.7.5. Gazéification et pyrolyse de biomasse	12
I.8. Autres procédés à l'état de recherche.....	12
I.9.Les applications de l'hydrogène.....	13
I.9.1. Des applications stationnaires	13
I.9.2. Des applications mobiles.....	13
I.9.3. Des applications industrielles.....	14
I.10. Le stockage de l'hydrogène.....	14

I.10.1. Sous pression.....	14
I.10.2. Stockage solide.....	15
I.10.3. Stockage liquide	16
I.11. Transport de l'hydrogène	18
I.11.2. Transport par mer	18
I.11.3. Transport par gazoducs	18
I.12. Les avantages et les inconvénients de l'hydrogène.....	19
I.13. Conclusion.....	19
I.14. Références bibliographiques	20

Chapitre II : Production de l'hydrogène par Electrolyse de l'eau

II.1. Introduction	22
II.2. Caractéristiques de l'hydrogène.....	22
II.3. Utilisations industrielles de l'hydrogène.....	23
II.3.1. Industrie électronique.....	23
II.3.2. Hydrogène carburant	33
II.3.3. Industries chimiques	23
II.4. Modes de production d'hydrogène.....	23
II.5. Avantages et inconvénients de l'hydrogène.....	24
II.5.1. Les avantages.....	24
II.5.2. Les inconvénients.....	24
II.6. Méthodes de production d'hydrogène.....	25
II.6.1. Productions de l'hydrogène à partir des énergies fossiles.....	26
II.6.2. Le vaporeformage.....	26
II.6.3. L'oxydation partielle.....	27
II.6.4. Le reformage autotherme.....	27
II.6.5. Production par électrolyse de l'eau	28

II.7. Electrolyse de l'eau.....	29
II .7.1. Historique de l'électrolyse de l'eau	29
II.7.2. L'électrolyse de l'eau.....	29
II.7.3. Principe de l'électrolyse de l'eau.....	29
II.7.4. Thermodynamique de l'électrolyse de l'eau	30
II.8. Les différentes technologies d'électrolyseurs..	33
II.8.1. Electrolyseurs alcalins.....	33
II.8.2. Electrolyseurs PEM.....	33
II.8.3. Electrolyseurs à haute tempéra.....	34
II.9. Electrolyseurs Comparaison des différentes technologies d'électrolyse de l'eau	34
II.10. Electrolyse de l'eau par photovoltaïque.....	36
II.11. Conclusion.....	37
II.12. Références bibliographiques.....	38

Chapitre III : Partie Expérimentale

III.1. Description de l'électrolyseur de l'eau	41
III.1.1. La cathode	41
III.1.2. L'anode	41
III.2. Matériel disponible	42
III.2.1. Caractéristiques de générateur utilisé	42
III.2.2. Hydroxyde de potassium (KOH)	42
III.3. Paramètres de calcul	43
III.4. Résultats et discussion	44
III.5. Conclusion	48
III .6 Conclusion générale	49

LISTE DES FIGURES

Chapitre I:

Figure I.1. Production et consommation de l'hydrogène dans le monde.....	10
Figure I.2. La filière hydrogène.....	13
Figure I.3. La chaîne de production et applications de l'hydrogène.....	14
Figure I.4. Famille pour le stockage solide.....	15
Figure I.5. Réservoir pour l'hydrogène liquide.....	17

Chapitre II :

Figure II.1 . Répartition des modes de production d'hydrogène actuels.....	25
Figure II.2 . Procède de production d'hydrogène	26
Figure II.3 . Procédé de reformage auto thermique	28
Figure II.4 . Principe d'électrolyse de l'eau.....	30
Figure II.5 . Principe de l'électrolyse alcaline	33
Figure II.6 . Principe schématique de l'électrolyse PEM	34
Figure II.7 . Principe de l'électrolyse à haute température selon le type d'électrolyte	35
Figure II.8 . Rendements des différentes technologies électrolyseurs	36
II.9. Schéma de Electrolyse de l'eau par photovoltaïque	37
Figure III.1. Electrolyseur de l'eau	41
Figure III .2 . Générateur utilisé	43
Figure III.3 .Matériel utilisé	44
Figure III .4 . Production d'oxygène en fonction de temps	45
Figure III .5 . Production d'hydrogène en fonction de temps	46
Figure III .6 . Production d'hydrogène en fonction de temps	47
Figure III .7 .Production d'oxygène en fonction de temps	48

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I:

Tableau I.1. Propriétés chimique de L'hydrogène.....	07
Tableau I.2. Consommation industrielle de l'hydrogène.....	09
Tableau I.3. Origine de l'hydrogène produit (coproduction incluse).....	09
Tableau I.4 . Les différents types de réservoirs gazeux.....	

Chapitre II :

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène [4.3].....	22
---	----

Chapitre III :

Tableau III.1 : Electrolyse de l'eau distillée	44
Tableau III.2 : Electrolyse de l'eau distillée	46
Tableau III.3 : Electrolyse de l'eau distillée + 1mol KOH + 30 g/l sel.	47



Introduction générale

Introduction générale

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

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

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

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


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

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

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

L'objectif principal de cette étude est un résumé des nouvelles technologies utilisées pour la production d'hydrogène et d'étude de la possibilité Produire l'hydrogène de l'eau et reformage catalytique du méthane est une manière facile et peu coûteux.

- Le chapitre I : Généralité sur l'hydrogène.
- Le chapitre II : étudier les propriétés de l'hydrogène et savoir comment le produire et concentrer sur la méthode d'électrolyse.
- Le chapitre III la partie expérimentale est exposée,
- Enfin, une conclusion générale est présentée montrant les points les plus importants qui ressortent au terme de cette étude et des perspectives éventuelles pour la poursuite de ce travail.



CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR

L'HYDROGÈNE

I.1 Introduction:

Les différentes sources d'énergie qui peuvent être utilisées pour répondre à nos besoins quotidiens se sont avérées sûres, fiables mais à moyen terme. Différentes préoccupations ont poussé des chercheurs et des organisations locales et du monde entier à proposer des alternatives aux autres sources d'énergie temporaires (pétrole, charbon, etc.).

L'hydrogène, comme vecteur d'énergie, est un moyen de stockage de l'énergie et peut faciliter l'intégration de sources d'énergie renouvelables produites par intermittence telles que l'énergie solaire ou éolienne. Il peut être utilisé pour générer la chaleur et l'électricité que nous consommons pour chauffer les bâtiments ou fournir de l'éclairage. Il peut être utilisé pour alimenter des véhicules électriques pour une mobilité propre.

L'hydrogène est également une matière première pour la production de carburants synthétiques ou de produits chimiques. En fin, l'hydrogène peut agir comme un pont entre différents réseaux énergétiques (électricité, gaz naturel et chaleur), ouvrant la voie aux aspects économiques et environnementaux globaux technologiques des systèmes énergétiques régionaux en combinant différentes voies technologiques d'électrolyseurs, de piles à combustible.

I.2. Historique de l'hydrogène:

L'histoire de l'hydrogène remonte au début du 16^{ème} siècle quand l'alchimiste suisse Paracelse étudia l'action du vitriol, en fait de l'acide sulfurique, sur des copeaux de fer. Il nota seulement qu'il fut intrigué par ce gaz inodore qui s'en dégageait. Il faut ensuite attendre le milieu du 18^{ème} siècle pour que le chimiste britannique Henry Cavendish reprenne les travaux de Paracelse, et que le chimiste suisse Théodore Turquet de Mayenne, en 1703, mette en évidence l'inflammabilité de ce gaz baptisé « air inflammable ». Ces travaux furent ensuite poursuivis par de nombreux chimistes, dont le français Lavoisier. Il en résulta une communication à l'Académie des Sciences en 1783 ; c'est alors qu'il fut appelé gaz hydrogène, ce qui signifie ; gaz qui produit de l'eau [1].

Dès le début du 19^{ème} siècle, l'hydrogène pénétra de nombreux secteurs industriels, comme la chimie, la pétrochimie et la fabrication des engrais ... et même un peu plus tard, en 1874, dans la littérature avec Jules Verne qui fut très séduit par ses propriétés).

Dans le même temps, l'hydrogène commença à être utilisé dans le domaine énergétique pour l'éclairage public et les applications domestiques (le gaz de ville étant un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone dans des proportions voisines de 50-50%) dans de nombreux pays, dont la France jusqu'en 1971, avant d'être progressivement remplacé par le gaz naturel.

Depuis, l'hydrogène est de plus en plus utilisé dans divers secteurs industriels, tant pour ses propriétés chimiques que pour ses performances énergétiques [2].

I.3.Définition:

L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple, son noyau se compose d'un unique proton et son atome ne compte qu'un électron [3].

C'est l'élément le plus abondant de l'univers, le 9eme sur la Terre et le 2eme dans les océans .Son nom proposé en 1787 entre autres par Lavoisier et venant du Grec. La molécule de dihydrogène (H₂) est constituée de deux atomes d'hydrogène. On parle communément d'hydrogène pour désigner en fait le dihydrogène. La combustion d'1 kg d'hydrogène libère presque 4 fois plus d'énergie que celle d'1 kg d'essence et ne produit que de l'eau :



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.

Extraire l'hydrogène de ces ressources primaires que sont les hydrocarbures, la biomasse ou encore l'eau nécessite un apport en énergie. Comme pour l'électricité, on considère ainsi que l'hydrogène est un « vecteur » énergétique.

L'hydrogène pourrait être quasi-inépuisable, à condition de savoir le produire en quantité suffisante à un coût compétitif et, idéalement, à partir d'énergie bas carbone (nucléaire et renouvelables).

On appelle « technologies de l'hydrogène » l'ensemble des technologies étudiées pour produire l'hydrogène, le stocker et le convertir à des fins énergétiques [4] .

I.4.Propriétés de l'hydrogène :

I.4.1.Propriétés chimique :

L'hydrogène était déjà connu des alchimistes, qui le préparaient par action des acides sur les métaux sous le nom d'air inflammable. Cavendish fut le premier à le recueillir dans une cloche à mercure et c'est Lavoisier qui lui donna son nom.

La stabilité thermique de la molécule d'hydrogène explique sa faible réactivité à basse température. Il faut amorcer les réactions à chaud ou utiliser un catalyseur qui favorise sa dissociation. La présence de l'unique électron sur un niveau de faible énergie (le niveau 1s à l'état fondamental) explique la valeur élevée du potentiel d'ionisation (13,6 eV) – du même ordre de

grandeur que celle du krypton.

La conséquence en est l'absence de composés solides contenant l'hydrogène sous forme d'ions H⁺. L'affinité faible, mais positive (67 kJ. mole⁻¹), limite l'existence d'ions H⁻ aux combinaisons avec les éléments les plus électropositifs, donc les plus faciles à ioniser. Ces remarques expliquent que, dans la plupart de ses composés chimiques, l'hydrogène possède des liaisons fortement covalentes.

	Hydrogène H ₂
Masse volumique (Kg/m ³)	0.08
Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s)	0.61
Température d'autoinflammation dans l'aire (°C)	585
Limites d'inflammabilité dans l'air (%vol) aux conditions normales de temperature et de pression	4-75
Limites dendétonation dans l'air (%vol)	13-65
Énergie minimale d'inflammation pour un mélange aircombustible dans les proportions stoechiométriques (ml)	0.02(29.5% H ₂ dans l'air)
Énergie explosive (kg TNT/m ₃)	2.02
Vitesse de combustion dans l'air (m/s)	2.70
Vitesse de detonation (m/s)	1500-2100
Température de flame °C	2045

Tableau I.1. Propriétés chimiques de l'hydrogène.

I.4.2. Propriétés physiques:

La plupart des propriétés caractérisent la légèreté de l'hydrogène: densité très faible (l'air est 14,5 fois plus dense), facilité de diffusion à travers les parois métalliques, effusion à travers les pores. La faiblesse des forces de Van der Waals explique les bas points d'ébullition (20,4 K) et de fusion (14,1 K), et le comportement de gaz parfait.

Le spectre d'émission de l'hydrogène a fourni la première illustration de la théorie de Bohr, les fréquences correspondant à la formule:

$$V=Rc*(1/m^2-1/n^2) \quad \text{eq.1.2}$$

Dans laquelle R est la constante de Rydberg, c la vitesse de la lumière, et m et n des nombres entiers.

Distance interatomique au sein de la molécule H_2 est de 0,074 nm. L'enthalpie de dissociation (431,9 kJ (mole⁻¹)) est relativement élevée : la stabilité thermique explique qu'à une pression d'un bar, un dix-millionième seulement des molécules soient dissociées à 1 000 K et 62bar. 100 à 4 000 K.

Cette stabilité thermique permet de comprendre inversement le fonctionnement du chalumeau à hydrogène atomique de Langmuir : l'hydrogène dissocié à haute température par passage dans un arc électrique se recombine en entraînant une forte élévation de température. Le procédé est utilisé commodément pour effectuer des fusions nécessitant un milieu réducteur, celles de métaux réfractaires comme le tungstène et le molybdène [5].

I.5. Les utilisations de l'hydrogène :

Deux grandes familles d'usages doivent être distinguées ; l'hydrogène énergie et l'hydrogène pour l'industrie. Même si la recherche actuelle porte principalement sur la première utilisation, avec comme objectif d'obtenir un nouveau vecteur énergétique [6] pour le stockage d'électricité, le *power-to-gas* [7] ou la mobilité, les applications pratiques dans l'industrie restent majoritaires. Au sein de ces dernières, l'hydrogène est principalement valorisé en tant que matière première.

Il constitue ainsi un élément essentiel dans différents procédés chimiques **Tableau I.2**. Le premier poste de consommation est la fabrication d'ammoniac, composant de base dans l'industrie des engrais [6]. Si, en comparaison avec cet usage, la fabrication d'autres produits chimiques est minoritaire (amines, méthanol, eau oxygénée), son utilisation dans l'élaboration de matériaux (métaux, verres), la soudure ou l'industrie alimentaire tend à augmenter [8].

En outre, près de 44% de la consommation mondiale d'hydrogène **Tableau I.2** est le fait de l'industrie pétrolière. Le respect des normes environnementales y requiert de

grandes quantités d'hydrogène, notamment lors du procédé de désulfuration. Contenu dans les combustibles fossiles, le soufre se transforme en oxyde de soufre lors de leur combustion. Il appartient donc aux acteurs du raffinage de retirer ce soufre en amont de la combustion. L'extraction et le raffinage d'hydrocarbures fournissent ainsi l'énergie nécessaire à la production d'hydrogène, permettant finalement un meilleur raffinage d'hydrocarbures [9].

	Monde (2013)	Union européenne (2006)	France (2008)
Raffinage du pétrole	44%	47%	59%
Ammoniac, engrais	38%	39%	26%
Chimie de base (du méthanol)	8%	8%	10%
Métallurgie	-	6%	1%
Divers	10%	-	4%
Total (en milliers de tonnes par an)	60000	8250	922

Tableau I.2. Consommation industrielle de l'hydrogène.

I.6. La production de l'hydrogène:

L'hydrogène produit au cours de l'année 2014 provient à 96% de procédés utilisant des hydrocarbures et à 4% de l'électrolyse (**Tableau I.3**). Cependant, ces données considèrent aussi la coproduction; l'émission d'hydrogène non volontaire lors du raffinage (via les hydrocarbures liquides), la production de coke (via le charbon dans la sidérurgie), la production de di chlore et d'hydroxyde de sodium (via l'électrolyse). Finalement, seul 10% de l'utilisation de l'électrolyse de l'eau a pour objectif la production d'hydrogène [8].

Dans ce tableau on va présenter les sources les plus utilisées dans la production de l'hydrogène [8].

Origine de l'hydrogène	Pourcentage
Gaz naturel	49%
Hydrocarbures liquides	29%
Charbon	18%
Électrolyse	4%

Tableau I.3. Origine de l'hydrogène produit (coproduction incluse).

I.7. Différents procédés de production:

Plus de 96% de la production d'hydrogène est encore issue d'énergies fossiles (gaz naturel, Hydrocarbures liquides, Charbon) **Tableau I.3**. On appelle « hydrogène bas carbone » l'hydrogène produit grâce à une source d'énergie renouvelable ou nucléaire (ou par vaporeformage de gaz naturel si le procédé est associé à une unité de captage, stockage et valorisation du CO₂) [9].

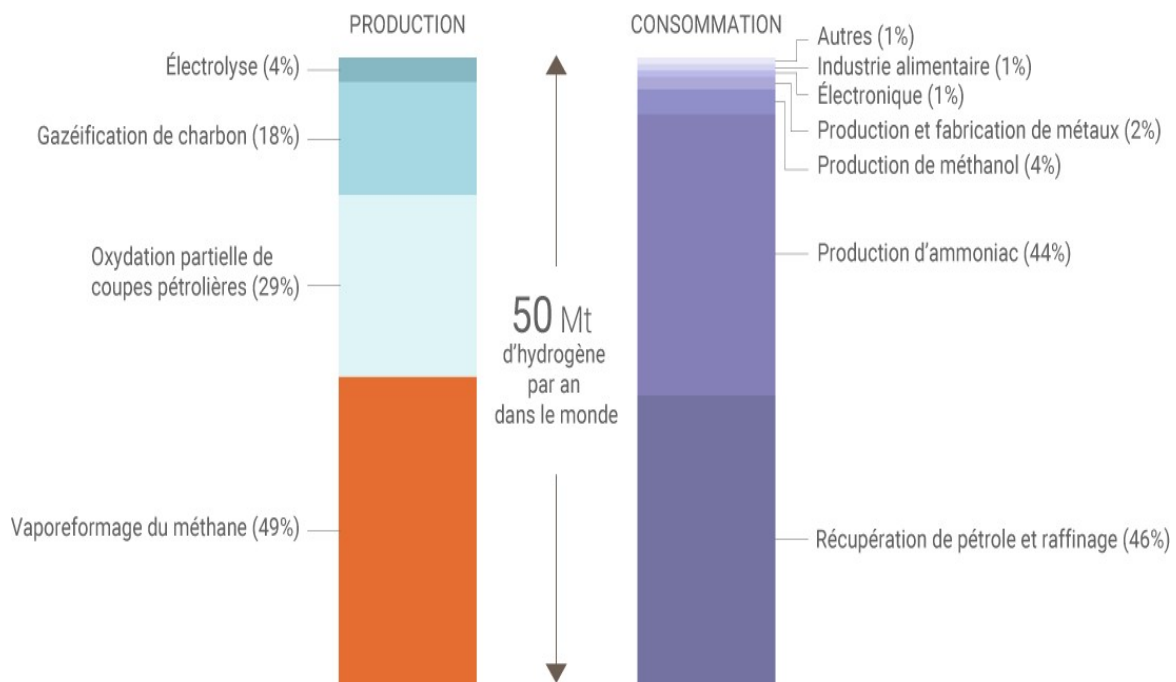


Figure I.1. Production et consommation de l'hydrogène dans le monde.

L'hydrogène est produit par la séparation d'éléments chimiques dont l'atome H est un composant et par la mobilisation d'une source d'énergie.

Donc les différents procédés de la production de l'hydrogène sont:

I.7.1.Reformage des combustibles fossiles à la vapeur d'eau (ou vaporeformage):

Procédé de référence, le plus économique (mais son prix de revient reste bien plus élevé que celui du gaz naturel).

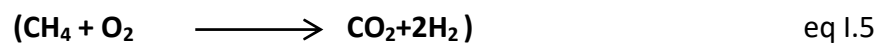
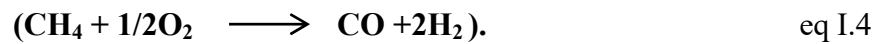
Le vaporeformage du gaz naturel est la méthode la plus courante. Elle casse la molécule de méthane (CH₄), principal composant du gaz naturel, qui possède 4 atomes d'hydrogène, avec de la vapeur d'eau à 900°C. Deux réactions successives permettent de produire de l'hydrogène (H₂) et du dioxyde de carbone (CO₂):



Ce procédé génère du dioxyde de carbone qui pourrait être capté et stocké dans le futur. Le vaporeformage du biogaz est également possible[9].

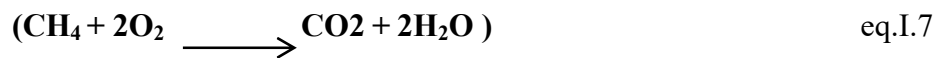
I.7.2. L'oxydation partielle:

L'hydrogène peut être synthétisé par l'oxydation des hydrocarbures en présence d'air ou d'oxygène pur, un processus appelé oxydation partielle, qui est également un processus de production majeur. Dans le cas du méthane, l'oxydation partielle de ce dernier peut être décrite par l'équation suivante[9]:



I.7.3. Le reformage aérotherme:

Le reformage auto thermique est une combinaison d'oxydation partielle et de reformage à la vapeur, comme le montre l'équation suivante:



Ce procédé sert à compenser la réaction endothermique de formation de vapeur par une réaction exothermique d'oxydation partielle. Dans ce procédé, le gaz naturel et l'oxygène sont mélangés en parallèle avec de la vapeur d'eau avant d'être préchauffés. Ils sont ensuite envoyés dans des réacteurs (catalyseurs à base de nickel à une pression de 20 à 60 bars et à une température de 900 à 1100°C) pour la production de gaz de synthèse. La composition typique du gaz résultant est : 68 % H₂, 20 % CO, 10 % CO₂, de petites quantités de CH₄ et N₂ (**Nitrogen**)[9].

I.7.4. Électrolyse de l'eau:

Procédé qui nécessite de l'électricité (rentable si la production d'électricité présente elle-même un coût peu élevé). Le courant électrique décompose la molécule d'eau en hydrogène et en dioxygène (O₂) [9].



Ce procédé correspond à la réaction inverse de celle se produisant dans une pile à combustible. Il permet de produire un hydrogène très « propre » (si l'électricité est produite en utilisant des sources renouvelables) mais n'est pas encore viable économiquement (2 à 3 fois plus coûteux que le procédé de vaporeformage).

Le rendement de cette technique est de 40% sur toute la chaîne mais peut atteindre 80% en récupérant la chaleur[.9]

Cette électrolyse possède différentes variantes, à différentes températures :

Electrolyse basse température (< 200°C) alcaline:

Utilisant une solution aqueuse d'acide sulfurique (H₂SO₄) ou d'hydroxyde de potassium (KOH).

Electrolyse à haute température (> 400°C):

Utilisant une membrane céramique conductrice d'ions oxygène (Solid Oxide Fuel Cell), qui doit être couplée à un système solaire à concentration à un réacteur nucléaire à haute température pour profiter d'une source de vapeur bas coût.

I.7.5. Gazéification et pyrolyse de biomasse (en particulier de charbon de bois):

Procédé en cours de recherche et développement qui permet par exemple d'obtenir de l'hydrogène par transformation chimique du bois à très haute température (entre 1 200°C et 1 500°C). On obtient un mélange de gaz contenant de l'hydrogène (H₂) et du monoxyde de carbone (CO). Après purification de ce mélange, on obtient de l'hydrogène.

I.8. Autres procédés à l'état de recherche:

D'autres techniques de production d'hydrogène sont actuellement à l'étude comme la photo électrolyse (cellule photo électrochimique décomposant l'eau sous l'effet de la lumière), la décomposition thermochimique de l'eau (l'eau est chauffé à 800/1 000°C grâce à l'énergie nucléaire) ou encore des microorganismes (production d'hydrogène par des bactéries modifiées sous l'effet de la lumière du soleil) [9]. Dans cette figure on va présenter la filière de l'hydrogène.

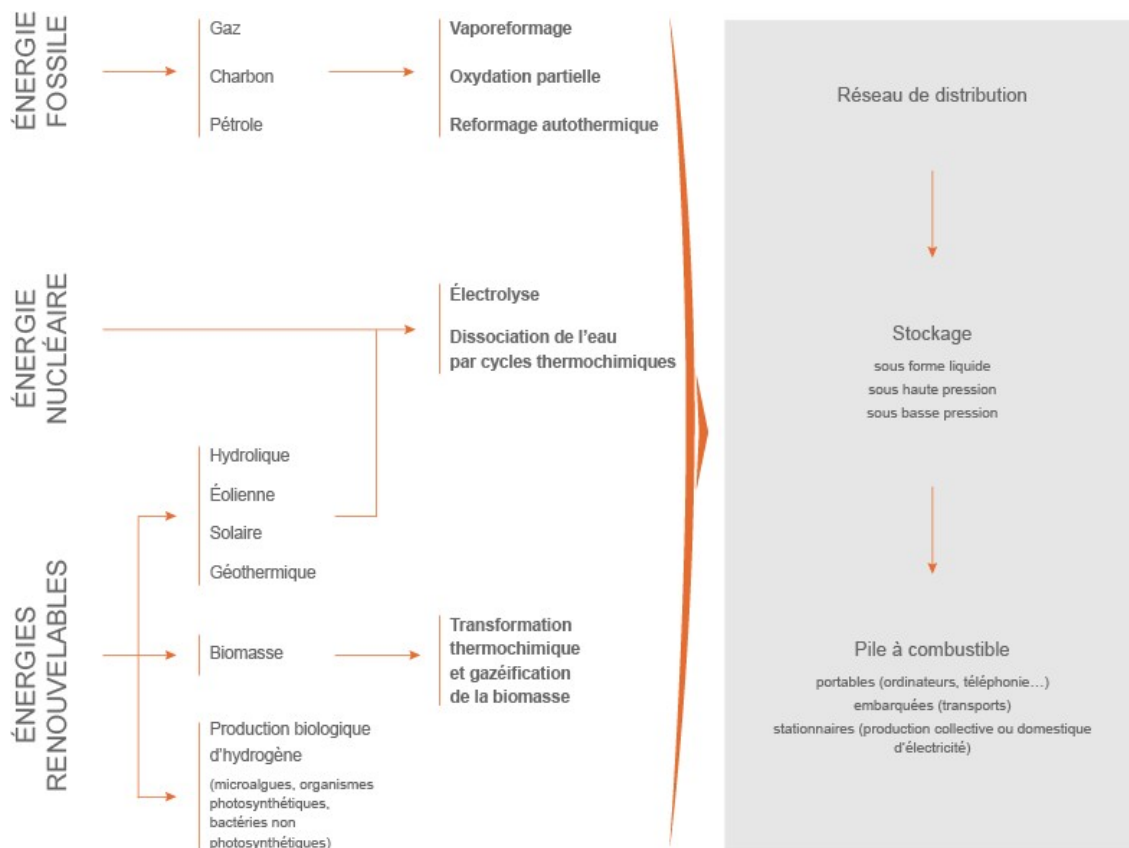


Figure I.2. La filière hydrogène

I.9. Les applications de l'hydrogène:

L'hydrogène peut être converti en électricité, en chaleur ou en force motrice selon l'usage final. Il a l'avantage de présenter une capacité de stockage (problématique avec l'électricité) et de pouvoir être produit sans émission de CO₂. En tant que vecteur énergétique, il trouve ainsi [9].

I.9.1. Des applications stationnaires:

Stockage d'énergie dans les bâtiments en assurant une fourniture d'électricité et de chaleur grâce à la cogénération, ce qui permettrait le développement des bâtiments à énergie positive.

I.9.2. Des applications mobiles:

L'hydrogène peut alimenter des véhicules équipés de moteurs à combustion fonctionnant au gaz. Par ailleurs, un réservoir d'hydrogène peut être associé à une pile combustible pour améliorer l'autonomie de véhicules électriques électromobilité de 2^{ème} génération, dite 2G, la première correspondant aux véhicules électriques.

I.9.3. Des applications industrielles:

L'hydrogène est un composant chimique très employé dans l'industrie. Notons que l'hydrogène est déjà largement utilisé dans le domaine de l'aérospatial comme combustible pour la propulsion des fusées.

Dans ce figure on va présenter les différents procédés de production et les applications de l'hydrogène.

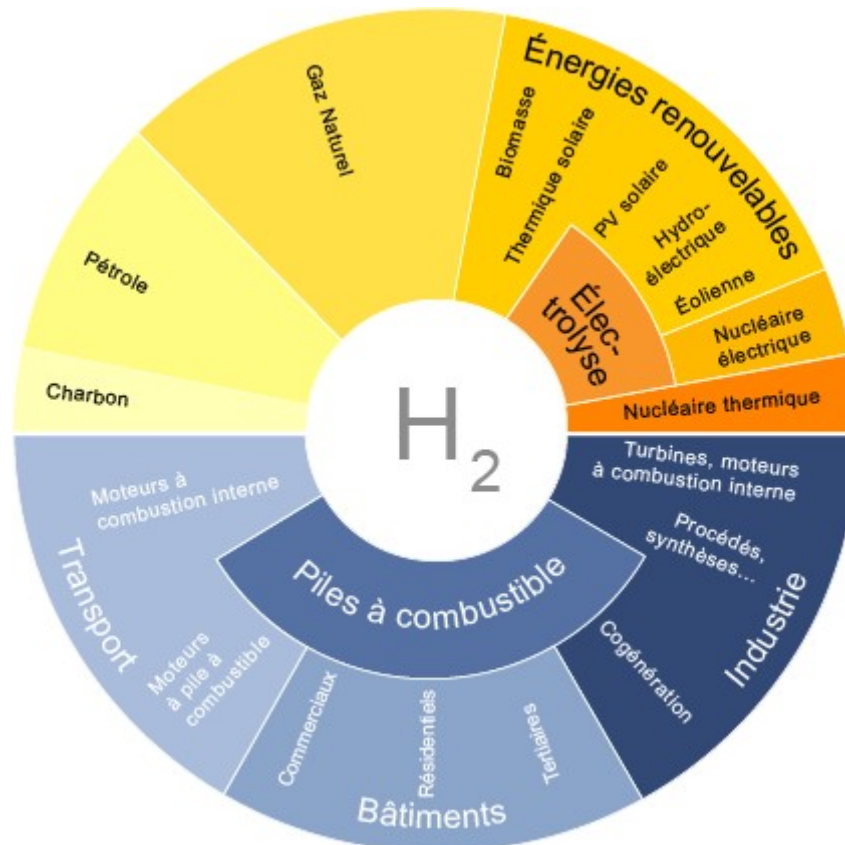


Figure I.3. La chaîne de production et applications de l'hydrogène.

I.10. Le stockage de l'hydrogène:

Trois grandes familles se distinguent pour le stockage de l'hydrogène: les voies solides, liquides et gazeuses [10].

I.10.1. Sous pression:

La voie gazeuse est la plus simple et la plus répandue des technologies de stockage [11]. L'hydrogène est contenu dans des réservoirs sous pression. Plus la pression est élevée, plus la quantité d'hydrogène stocké est grande. Les réservoirs actuellement développés fonctionnent avec des pressions maximales aux alentours de 300-350 bar (30-35 MPA)

voir 480 bar. Le travail actuel consiste à créer des réservoirs gazeux sous 700 bar afin d'améliorer la capacité volumique, principal défaut de cette technologie. Pour leur conception, les réservoirs gazeux sont regroupés sous 4 types:

Type I:

Réservoir cylindrique en métal.

Type II:

Réservoir contenant une enveloppe de métal pour la tenue mécanique, frettée par des fibres continues imprégnées de résine.

Type III:

Réservoir constitué d'une enveloppe de métal pour contenir l'hydrogène et d'une enveloppe de fibres continues imprégnées de résine pour la tenue mécanique.

Type IV:

Réservoir constitué d'une enveloppe non métallique pour contenir l'hydrogène et d'une enveloppe de fibres continues imprégnées de résine pour la tenue mécanique.


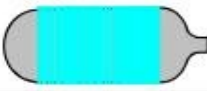

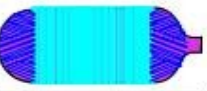




Type	I	II	III	IV
Schéma				
Réalisation				

Tableau I.4. Les différents types de réservoirs gazeux.

I.10.2. Stockage solide:

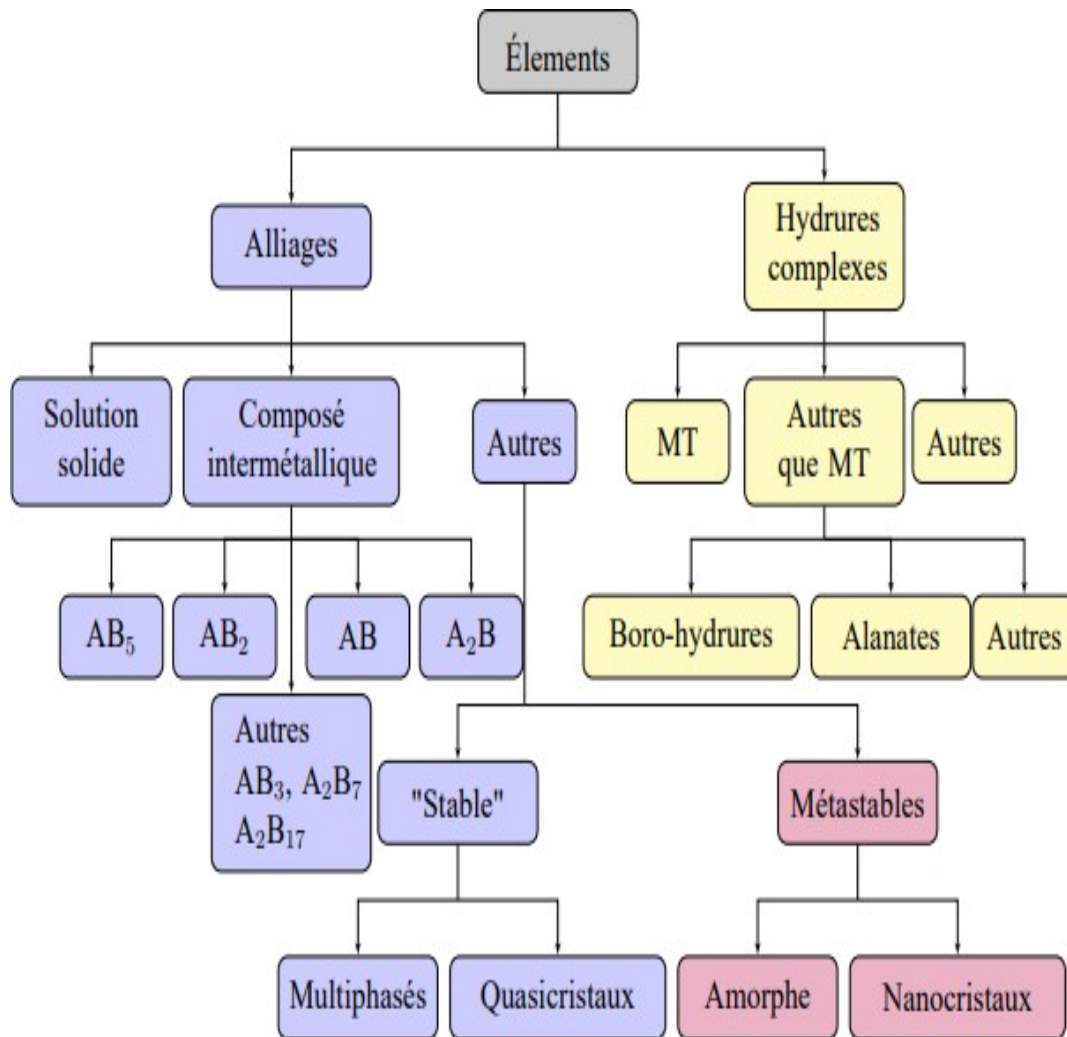
Le stockage solide fonctionne dans la condition standard de température et de pression. Le stockage solide se présente sous plusieurs formes. **Tableau I.4. [11].**

Le stockage de l'hydrogène sous une forme solide, c'est-à-dire conservé au sein d'un autre matériau, est aussi une piste de recherche prometteuse. Les méthodes de stockage de l'hydrogène sous forme solide sont des techniques mettant en jeu des mécanismes d'absorption ou d'adsorption de l'hydrogène par un matériau.

Un exemple est la formation d'hydrures métalliques solides par réaction de l'hydrogène avec certains alliages métalliques. Cette absorption résulte de la combinaison chimique réversible de l'hydrogène avec les atomes composant ces matériaux. Les matériaux parmi les plus prometteurs sont les composés à base de magnésium et les alanates.

Seulement une faible masse d'hydrogène peut être stockée dans ces matériaux, c'est pour l'instant l'inconvénient de cette technologie. En effet, les meilleurs matériaux permettent à ce jour d'obtenir un rapport poids d'hydrogène au poids total du réservoir ne dépassant pas 2 à 3%.

Avant d'envisager des applications à grande échelle, il faut aussi maîtriser certains



paramètres comme la cinétique, la température et la pression des cycles de charge et décharge de l'hydrogène dans ces matériaux.

Figure I.4. Famille pour le stockage solide.

I.10.3. Stockage liquide:

Une technique de pointe pour stocker un maximum d'hydrogène dans un volume restreint consiste à transformer de l'hydrogène gazeux en hydrogène liquide en le refroidissant à très basse température.

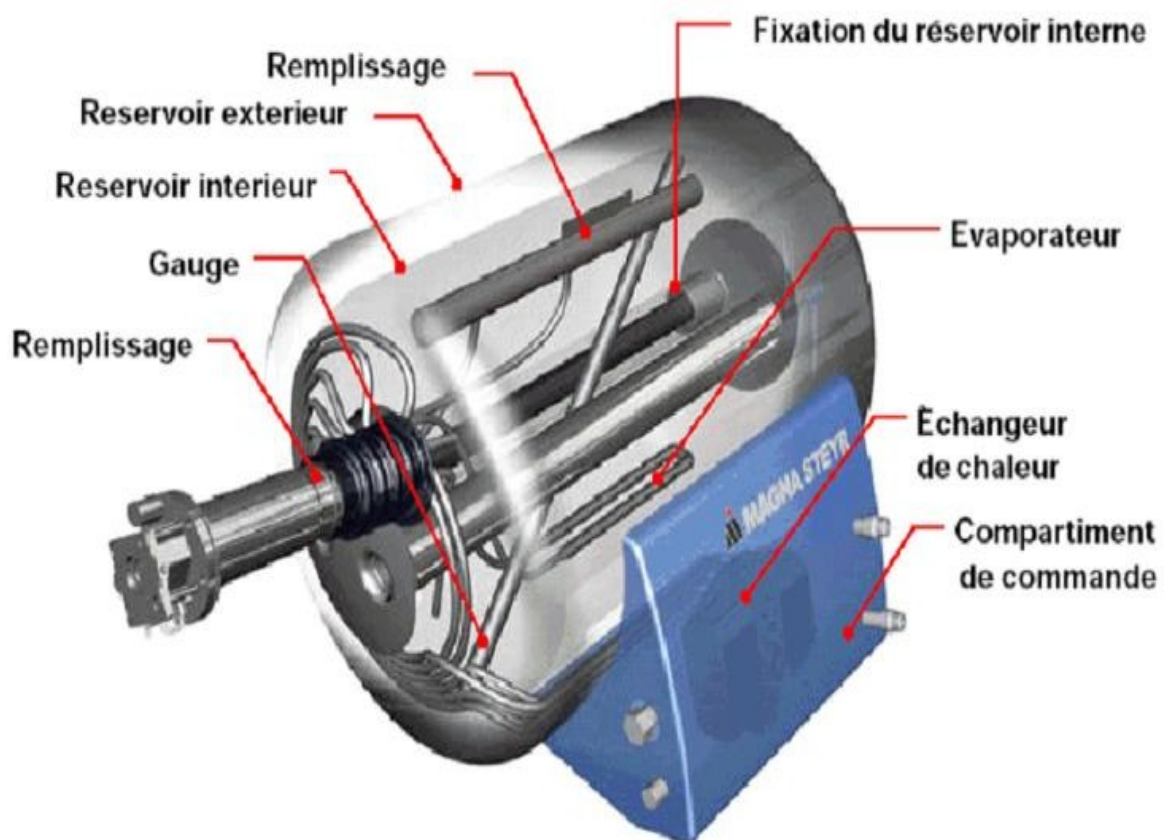
L'hydrogène se liquéfie lorsqu'on le refroidit à une température inférieure de $-252,87^{\circ}\text{C}$.

Ainsi, à $-252,87^{\circ}\text{C}$ et à 1,013 bar, l'hydrogène liquide possède une masse volumique de près de 71 kg/m^3 . À cette pression, on peut stocker 5 kg d'hydrogène dans un réservoir de 75 litres.

Afin de pouvoir conserver l'hydrogène liquide à cette température, les réservoirs doivent être parfaitement isolés.

Le stockage de l'hydrogène sous forme liquide est pour l'instant réservé à certaines applications particulières de très hautes technologies comme la propulsion spatiale. Par exemple, les réservoirs de la fusée Ariane, conçus et fabriqués par Air Liquide, contiennent les 28 tonnes d'hydrogène liquide qui vont alimenter son moteur central. Ces réservoirs sont une véritable prouesse technologique : ils ne pèsent que 5,5 tonnes à vide et leur paroi ne dépasse pas 1,3 mm d'épaisseur[11].

La **Figure I.5.** présente Réservoir d'hydrogène liquide susceptible d'être placé à bord.



d'une série 750 hl

Figure I.5. Réservoir pour l'hydrogène liquide.

I.11. Transport de l'hydrogène:

Transport par route:

Le transport de l'hydrogène liquide par camion est le plus courant pour l'alimentation des stations-services à hydrogène comme cela est le cas pour les stations de mises en œuvre dans de nombreux pays. 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 40 T. 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, le transport sous forme liquide par camion étant plutôt réservé à des applications nécessitant des quantités moindres, comme l'industrie électronique [12].

I.11.1. Transport par mer:

Le fait que l'hydrogène liquide soit dense et que les réservoirs cryogéniques le contenant puissent 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. L'hydrogène liquide aurait été contenu dans de grands réservoirs cryogéniques sphériques à double paroi de 3000 m³ [12].

I.11.2. transport par gazoducs:

Le transport de l'hydrogène par gazoducs (plusieurs dizaines de bar), existe depuis des décennies sans aucun accident majeur reporté. Ces réseaux servent à alimenter des sites industriels. La longueur cumulée dans le monde de gazoducs hydrogène est estimée entre 2.000 et 3.000 km à comparer à plus de 1.000.000 km pour le transport du gaz naturel. En s'orientant vers une économie de l'hydrogène, des modèles sur le transport de l'hydrogène comparent la livraison par gazoduc et par camion de capacités d'hydrogène. A partir d'un seuil de pénétration du marché, le transport de l'hydrogène par canalisation s'avère plus économique. Diverses études ont donc été engagées pour développer ce moyen de transport. Parmi celles-ci, citons quelques exemples non-exhaustifs : Injecter de l'hydrogène dans les canalisations de gaz naturel existantes. Cette méthode permettrait d'assurer une transition « douce » vers un avenir où l'hydrogène aurait une part significative dans le bouquet énergétique [12].

I.12. Les avantages et les inconvénients de l'hydrogène: [13].

Les avantages de l'hydrogène sont nombreux: c'est une réelle solution pour remplacer les énergies fossiles (notamment pour les transports car l'autonomie est grande).

On consomme de l'énergie sans directement émettre de gaz à effet de serre. Mais cette technologie doit aussi s'améliorer pour :

- être uniquement produite à partir de sources renouvelables , ce qui n'est pas du tout le cas aujourd'hui.
- durer plus longtemps et être moins chère.
- améliorer l'efficacité car toutes ces conversions, ça entraîne des pertes !
- recycler tous les matériaux utilisés.

I.13. Conclusion:

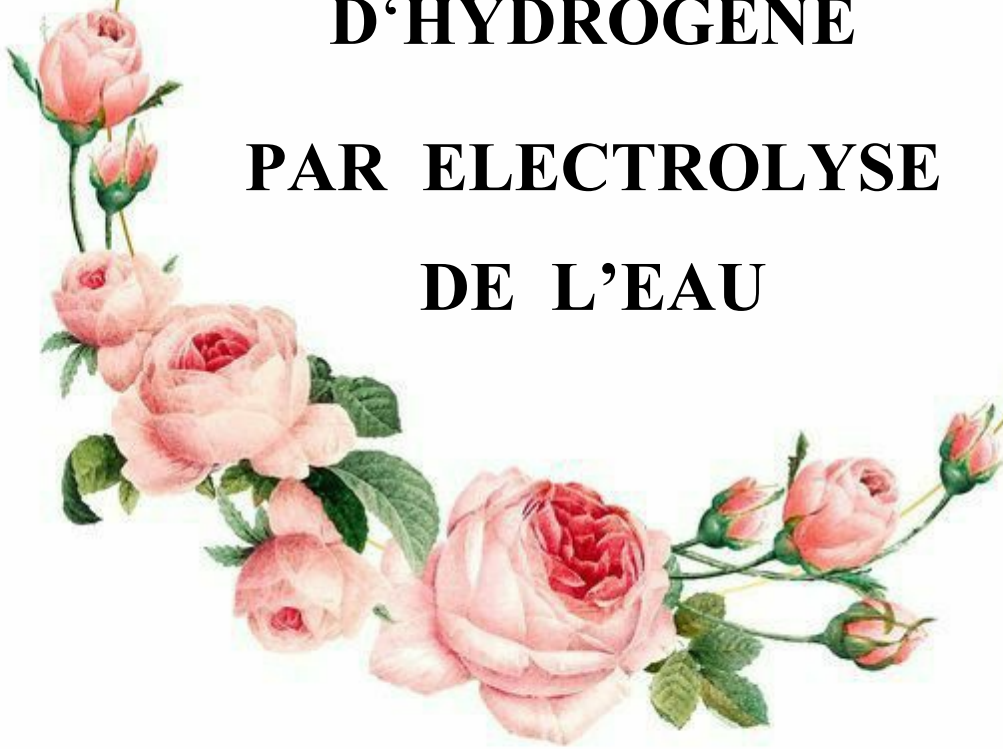
Dans ce chapitre on a conclu l'hydrogène peut être produit n'importe où avec n'importe quelle source d'énergie, et il peut aider à protéger l'environnement et compenser l'épuisement des ressources fossiles. Cependant, force est d'admettre que son (émergence) a été retardée par plusieurs points de résistance sur les plans technique et économique.

Dans le prochain chapitre on va faire un coup d'œil sur les panneaux photovoltaïques.

Références bibliographiques

- [1] ALLEAU Thierry L'HYDROGÈNE Nouvelles technologies 29 Octobre2015.
- [2] DELESTRE Isabelle de Paris I Panthéon Sorbonne Histoire mondiale de l'énergiePublié le 7 Septembre 2015.
- [3] LAURIE Henry : Hydrogène une méthode inédite et propre décuple sa production à partir de l'eau Publié le 2 mars 2022.
- [4] LE CEA : L'ESSENTIEL SUR L'HYDROGENE PUBLIE LE 10 MAI 2022.
- [5] PAUL Hagenmullerest hydrogène publie dans encyclopédie auniversalis [en ligne],consulte le 17 juin 2022.
- [6] LE BOULZEC Hugo :LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE « VERT » Publié le 14Juin 2016.
- [7] McPhy A pioneer of hydrogen technologies a solution for the future Publié le 2019.
- [8] France hydrogene fiche 1.3 : Production et consommation d'hydrogène aujourd'hui – AFHYPAC, Publié le 2015.
<https://www.encyclopedie-energie.org/la-production-dhydrogene-vert/>
- [9] connaissance des énergies Hydrogène énergie Publié le 09 avril 2015<https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/hydrogene-energie#notes>.
- [10] AndreasZüttel Materials for hydrogen storage Volume 6, Issue 9, Publié September2003, Pages 24-33.
- [11] Air Liquide : Stocker l'hydrogène publié en 2022 .
<https://energies.airliquide.com/fr/mediatheque-planete-hydrogene/comment-stocker- hydrogen>
- [12] Mémento de l'Hydrogène « liquéfaction, stockage et transport de l'hydrogène sous forme cryogénique » fiche 4.3 – révision de juillet 2011 source : afh2
- [13] L'hydrogène, une énergie pas comme les autres. :
<https://www.mtaterre.fr/dossiers/quoi-ca-sert-lhydrogene/lhydrogene-une-energie-pas- comme-les-autres>

CHAPITRE II :
PRODUCTION
D'HYDROGENE
PAR ELECTROLYSE
DE L'EAU



II.1. introduction:

Le nom hydrogène vient des deux mots : hydro = eau, et gène = générateur, donc le mot hydrogène signifie « générateur d'eau », c'est l'élément le plus abondant dans l'univers « Il compose 75% de la masse de toute la matière dans les étoiles et les galaxies. », c'est le carburant du soleil « chaque seconde 620 millions de tonnes d'hydrogène sont converties en 615,7 millions de tonnes d'hélium » [1].

II.2. Caractéristiques de l'hydrogène :

Rappelons que l'hydrogène est sans couleur, sans odeur, sans goût, inflammable et non toxique. Lorsqu'il est condensé à son point d'ébullition, l'hydrogène devient un liquide incolore dont le poids est de $\frac{1}{14}$ fois celui de l'eau. En raison de sa très basse température, l'hydrogène liquide rend très friable les matériaux qui sont en contact direct avec lui. En raison de ses propriétés chimiques, l'hydrogène est fondamentalement un agent réducteur et il est surtout employé comme tel dans l'industrie chimique, si on considère l'aspect physiologique, l'hydrogène est non toxique mais est asphyxiant en trop grande quantité dans l'air [2].

Caractéristiques	Valeur numérique
PCS (Pouvoir calorifique supérieur)	12770 <i>Kj/Nm³</i> – 141860 <i>Kj/Kg</i>
PCI (Pouvoir calorifique inférieur)	10800 <i>Kj/Nm³</i> – 119930 <i>Kj/Kg</i>
Masse volumique du gaz à <i>P_{atm}</i> et 273K	0.08988 <i>Kg/Nm³</i>
Masse volumique de la vapeur à <i>P_{atm}</i> et 20.3K	1.34 <i>Kg/m³</i>
Température de flamme dans l'air à 300K	2318k
Vitesse de détonation dans l'air	2.0 <i>Km/s</i>
Cp (Capacité thermique massique à pression constante)	14266 <i>J/Kg.k</i>
Cv (Capacité thermique massique à volume constante)	10300 <i>J/Kg.k</i>
Conductivité thermique du gaz	0.1897 <i>W/m.k</i>

Tableau II.1 . Caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène

II.3. Utilisations industrielles de l'hydrogène

Il est produit environ 45 millions de tonnes d'hydrogène par an dont 10% en Europe. Un certain nombre de grands producteurs d'hydrogène sont des firmes européennes : Air Liquide, Air Product, Linde, Messer Griesheim [3].

L'hydrogène est couramment utilisé dans un grand nombre de secteurs industriels :

II .3.1. Industrie électronique :

L'hydrogène est utilisé pour l'élaboration de cristaux de semi-conducteurs de silicium. I.2.2.

II.3.2. Hydrogène carburant :

La température de flamme très élevée « 2700°C » atteinte avec l'oxygène la fait choisir sous forme liquide comme propulseur des fusées et engins spatiaux.

II.3.3. Industries chimiques :

Les utilisations de l'hydrogène sont très variées dans ce domaine.

- ✓ Synthèse de l'ammoniac par réaction avec l'azote pour fabriquer essentiellement des engrais, mais aussi des explosifs, des matières colorantes.
- ✓ Raffinage : hydro sulfuration des fuels pour éliminer le soufre, hydrosulfuration pour améliorer les lubrifiants et pour produire des essences spéciales.
- ✓ Synthèse du méthanol par réaction du gaz à l'eau pour la fabrication de caoutchoucs, de résines et de produits de base pour la synthèse chimique comme l'acide acétique, le chlorure de méthyle, les esters...
- ✓ Chimie organique : hydrogénation d'une part d'un certain nombre de matières pour la production de colorants et d'autre part de précurseurs des sulfamides ou des vitamines.
- ✓ Chimie minérale : production d'eau oxygénée. Les utilisations de l'hydrogène dans l'industrie sont donc très diversifiées [3].

II.4. Modes de production de l'hydrogène

Comme nous l'avons mentionné, l'hydrogène n'est pas directement disponible dans la nature. Il a cependant l'avantage de pouvoir être produit à partir des trois grandes sources que sont les énergies fossiles, nucléaire et renouvelable. Mais pour être économiquement et écologiquement viable, la production d'hydrogène doit répondre à trois critères [4].

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

II.5. Avantages et inconvénients de l'hydrogène

II.5.1. Les avantages :

- L'avantage majeur est que l'hydrogène produit environ 2.8 fois l'énergie par unité de masse que l'essence.
- Quand l'hydrogène est brûlé, la seule émission qu'il fait est la vapeur d'eau, donc un avantage important de l'H₂ est une fois brûlé, le CO₂ n'est pas produit.
- L'H₂ est l'élément le plus abondant dans l'univers « eau », ce qui représente environ $\frac{3}{4}$ de toutes les matières.
- Réduction de la dépendance du pétrole.
- Non polluant.
- Non toxique.
- Très léger : diffusion aisée dans l'eau.
- Transport aisé.
- Facile à produire.
- Combustible idéal des piles [4].

II.5.2. Les inconvénients :

- Sa légèreté implique une densité énergétique volumique moins favorable au transport et au stockage sous forme gazeuse, que pour le gaz naturel.
- Ses limites d'inflammabilité et de détonation avec l'air sont plus larges que celles du gaz naturel. En dehors d'une situation dite « confinée » « c'est-à-dire que le gaz est emprisonné avec de l'air dans un volume fermé ».
- L'hydrogène est moins dangereux que le gaz naturel. En situation confinée, l'énergie explosive théorique par m³ de gaz est 3,5 fois plus faible pour l'hydrogène. L'énergie minimale à fournir pour l'enflammer est 10 fois plus faible que pour celle d'hydrocarbures classiques.

- Sa flamme est presque invisible.
- Son image dans le public n'est pas bonne et son acceptabilité n'est donc pas encore acquise [4].

II.6. Méthodes de production de l'hydrogène

Afin de répondre à la demande déjà existante et celle nécessaire dans la perspective de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique, le développement de procédés intégrant les contraintes que nous avons détaillées est nécessaire. Actuellement, la production d'hydrogène par les procédés maîtrisés est réalisée à 95% en utilisant des ressources fossiles « figure 1 », en particulier par vaporeformage du gaz naturel2 « 48% ». Le vaporeformage du gaz naturel consiste à faire réagir l'hydrocarbure avec de la vapeur d'eau dans une gamme de température comprise entre 973 K et 1373 K. Cette réaction a lieu en deux étapes qui produisent finalement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. La moyenne des seules émissions de dioxyde de carbone liées à la consommation de méthane par ce procédé est de 9 kg d'hydrogène. La production d'hydrogène à partir d'autres ressources fossiles « hydrocarbures 30% et charbon 18% » est réalisée principalement par le procédé d'oxydation partielle. Le composé carboné réagit avec de l'oxygène et de la vapeur d'eau pour réaliser une combustion incomplète, produisant du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène. Les émissions de CO_2 de ce type de procédés contribuent fortement à l'augmentation de la concentration de ce gaz dans l'atmosphère [5].

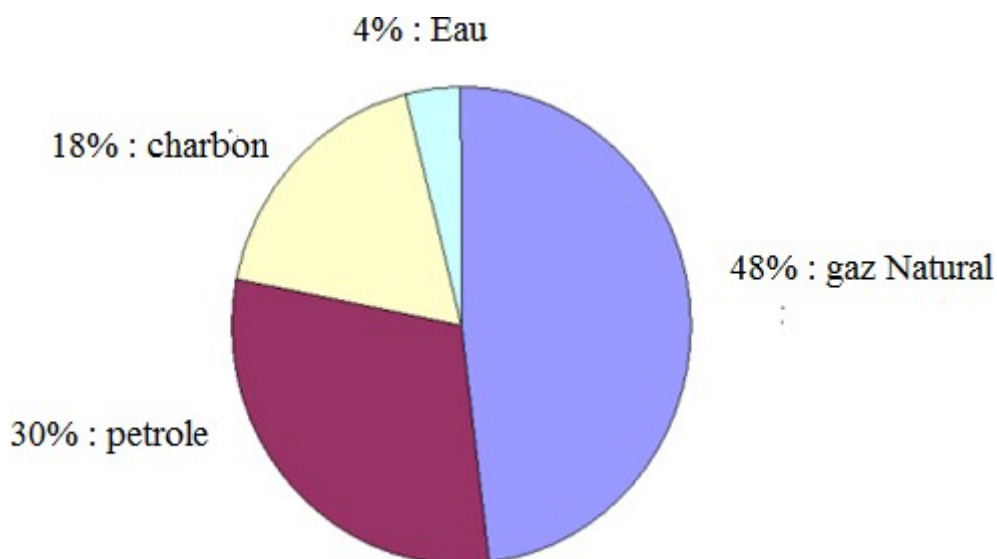


Figure II.1. Répartition des modes de production d'hydrogène actuels [5].

Les différentes méthodes de synthèse de l'hydrogène vont fortement dépendre de sa source et sont décrits ci-dessous :

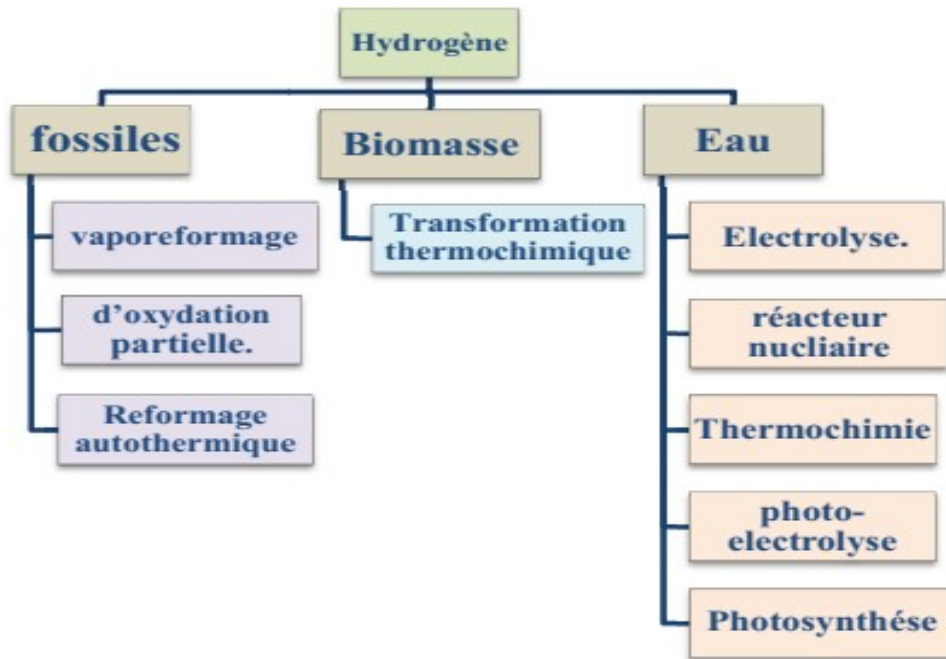


Figure II.2 .Procédés de production d'hydrogène [6].

II.6.1. Production de l'hydrogène à partir des énergies fossiles :

De par leur disponibilité, leur prix, leur intégration dans le raffinage et la pétrochimie et leur bonne réactivité chimique, les hydrocarbures, assurent plus de 90% de la fabrication traditionnelle de l'hydrogène. Sans surprise, c'est la matière première dominante « sauf en Chine et en Inde ». La structure des combustibles fossiles à une complexité croissante à mesure que l'on passe des gaz aux liquides, puis aux solides, l'homme les manipule depuis la révolution industrielle et a développé des procédés pour les transformer on produit utilisable plastic, parfums, médicaments, carburant et de l'hydrogène. Certain de ces procédés admet plusieurs types de matières premières bien sûr avec des modifications mais le principe reste le même [2]

II.6.2. Le vaporeformage :

Le vaporeformage, ou reformage à la vapeur, consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par réaction avec de la vapeur d'eau et en présence d'un catalyseur à base de nickel, à haute température « 840 à 950°C » et à pression modérée « 20 à 30 » bar Le gaz de synthèse obtenu n'est pas un mélange simple d'hydrogène et de monoxyde de carbone. du fait des différentes réactions mises en jeu, il contient également du dioxyde de carbone, du méthane

et de l'eau [6].



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



II.6.3. L'oxydation partielle :

On peut synthétiser l'hydrogène par l'oxydation des hydrocarbures en présence d'air ou d'oxygène pur, cette procédure appelée l'oxydation partielle qui est également un processus de production maîtriser [7].

Dans le cas du méthane, l'oxydation partielle de ce dernier peut être décrite par les équationssuivantes :



•

II.6.4. Le reformage autotherme:

Le reformage Autotherme « ou ATR » est un procédé particulièrement intéressant. On l'utilise essentiellement sur gaz naturel. Il est basé sur l'association, au sein d'un même réacteur, d'une oxydation partielle à l'oxygène pur, suivie d'une zone catalytique de vaporeformage. Sa conception permet de compenser les réactions endothermiques du vaporeformage par les réactions exothermiques de l'oxydation partielle. Dans ce procédé, le gaz naturel et l'oxygène sont mélangés en parallèle à de la vapeur d'eau avant d'être préchauffés. Ils sont ensuite dirigés vers le réacteur « catalyseur à base de nickel, pression de 20 à 60 bars et température de 900 à 1100°C », pour la production de gaz de synthèse. Le rapport $\frac{H_2}{CH_4}$ « naturel » du gaz de synthèse obtenu est compris entre 2 et 2.8, mais le procédé possède la

souplesse nécessaire pour ajuster ce rapport entre 1 et 3.5 selon les besoins de l'utilisateur final : une augmentation de la quantité de vapeur d'eau injectée permet d'augmenter ce rapport, tandis que le recyclage total ou partiel du CO₂ en sortie de réacteur permet de le diminuer [8].

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

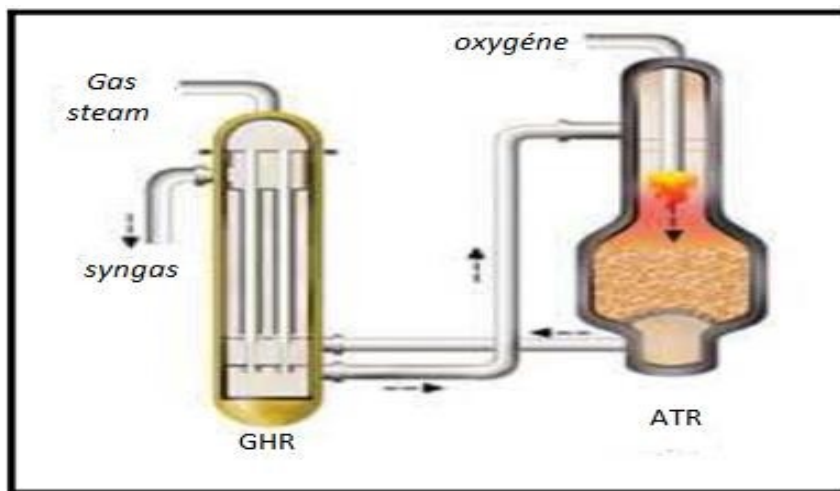


Figure II.3 . Procédé de reformage auto thermique [9].

II.6.5. Production Par électrolyse de l'eau :

La production d'hydrogène par la technique d'électrolyse est actuellement très intéressante, car elle utilise une source d'énergie non productrice de gaz à effet de serre « énergie renouvelable ». De plus, elle reste la technique de base pour fournir aux applications qui exigent de petits volumes d'hydrogène de grande pureté, notamment l'industrie des semi-conducteurs et de l'alimentaire [8].

Le processus d'électrolyse ne nécessite pas des parties mobiles. Cette technique est très propre et rentable, et peut produire plus de 99.98% d'hydrogène gaz pur [10].

Ce processus repose sur la dissociation de la molécule d'eau en ses deux éléments Constitutifs, « H₂ et O₂ » par l'effet de l'énergie électrique .[7]

II.7. Electrolyse de l'eau

II.7.1. Historique de l'électrolyse de l'eau

C'est à William Nicholson, chimiste britannique du XVIIIe siècle (1753-1815), qu'est attribuée la paternité de l'électrolyse de l'eau, au tout début du XIXe siècle. Après avoir lu les travaux de Volta sur les batteries électriques, il en construisit une lui-même et découvrit qu'en immergeant les extrémités des conducteurs électriques dans l'eau, cette dernière était décomposée en hydrogène « H₂ » et oxygène « O₂ » moléculaires. Avec cette découverte, Nicholson devint le premier homme dont l'histoire a conservé le nom, qui réussit à effectuer une réaction chimique à l'aide de l'électricité [11].

II.7.2. L'électrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau consiste à séparer l'eau H₂O en hydrogène H₂ et oxygène O₂ lors d'une réaction d'oxydo-réduction. Le procédé industriellement disponible à l'heure actuelle consiste à réaliser cette électrolyse à l'aide d'électricité. Au regard du coût de la production par électrolyse, seul 4% de l'hydrogène est actuellement produit par électrolyse dans les cas où l'électricité est bon marché ou lorsqu'une haute pureté d'hydrogène est nécessaire [12].

II.7.3. Principe de l'électrolyse de l'eau

L'eau ne se décompose pas spontanément en hydrogène et en oxygène. Il faut lui fournir de l'énergie pour cela. L'électrolyse de l'eau est donc une réaction électrochimique (forcée), qui se fait dans un appareil particulier appelé électrolyseur. Dans un tel appareil, on injecte un courant électrique « à l'aide d'un générateur électrique » et de l'eau liquide, et l'on récupère en sortie de l'hydrogène et de l'oxygène gazeux. On fait donc de la chimie, c'est-à-dire que l'on transforme un composé chimique « l'eau » en d'autres composés chimiques (hydrogène et oxygène), avec de l'électricité [11].

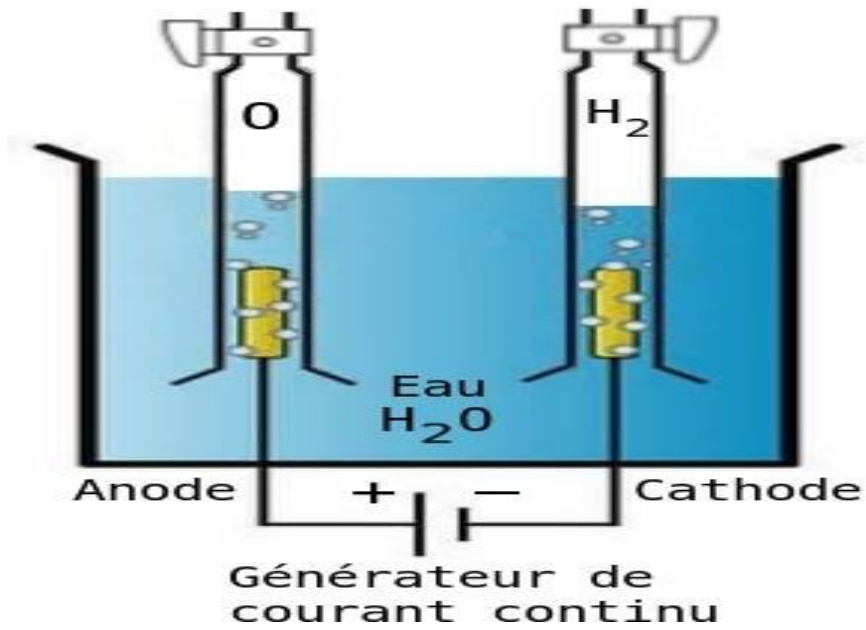
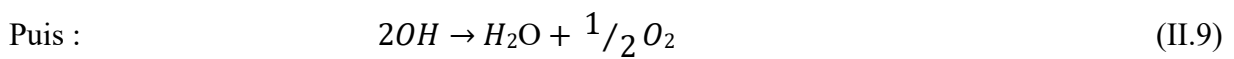
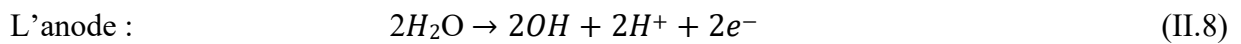
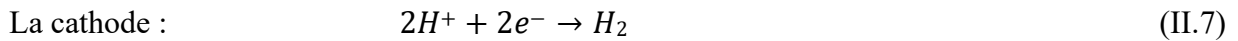


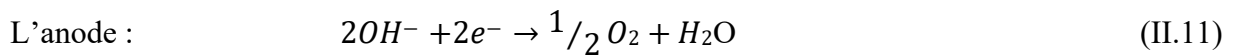
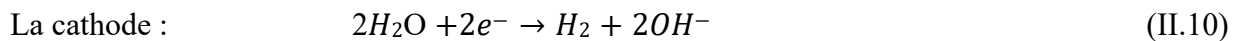
Figure II.4. Principe d'électrolyse de l'eau [13].

II.7.4. Thermodynamique de l'électrolyse de l'eau

En solution acide, on admet généralement que la décomposition de l'eau s'effectue suivant les réactions [12].



En solution alcaline, par contre, les ions OH^- prédominent et le phénomène est habituellement exprimé par :



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



$\Delta H = 285 \text{ kJ/mol } H_2O$ enthalpie de dissociation de l'eau.

L'équation de Nernst exprime la tension de décomposition réversible sous la forme [14] :

$$E_{rev} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \tag{II.13}$$

R : constante molaire des gaz (= 8,314 4 J/mol).

T(K) : température thermodynamique.

F : constante de Faraday (= 96 487 c/mol).

$E(V)_0$: tension de décomposition réversible dans les conditions normales (0 °C pression atmosphérique)

$P_{H_2} = P_{O_2} = P(P_a)$: pression de service de l'électrolyseur.

a_{H_2O} = Activité de la lotion.

D'où [14] :

$$E_{rev} = E_0 + \frac{3RT}{4F} \ln P - \frac{RT}{2F} \ln a_{H_2O} \tag{II.14}$$

Cette tension de décomposition réversible s'établit à 1,229 V dans les conditions normales. À température ambiante (20 °C), on a [14].

$$E_{rev} = 1.233 + 0.0435 \lg P \tag{II.15}$$

Un accroissement de pression augmente la tension de décomposition réversible, mais, en pratique, le fonctionnement irréversible des électrolyseurs industriels a pour effet de réduire la tension de cellule effective à densité de courant et température constantes lorsque la pression augmente.

La tension thermomètre correspond au fonctionnement isotherme de l'électrolyseur. Elle s'exprime par [14] :

$$E_{rev} = \frac{\Delta H}{2F} = 1.48 V \quad (\text{à } 298 K) \quad (\text{II.16})$$

✓ **Rendement énergétique**

Le rendement énergétique d'un électrolyseur en générale est donné par le rapport entre la quantité d'énergie théorique W_t et la quantité d'énergie réelle W_r nécessaire pour électrolyser une quantité donnée de matière produite [6].

$$\varepsilon = \frac{W_t}{W_r} \quad (\text{II.17})$$

Avec : $W_r = U.I.t \quad (\text{II.18})$

Où I est le courant 'A' et t le temps

W_t Peut être défini à partir de la tension réversible d'électrolyse E_{rev} ou de la tension thermo neutre E_{th} :

$$W_t = E_{rev}.U.t \quad (\text{II.19})$$

$$W_t = E_{th}.U.t \quad (\text{II.20})$$

Le rendement de la réaction d'électrolyse peut se définir de deux façons différentes :

Rendement énergétique : $\varepsilon_{\Delta G} = \frac{E_{rev}}{U} \quad (\text{II.21})$

Rendement enthalpique : $\varepsilon_{\Delta H} = \frac{E_{th}}{U} \quad (\text{II.22})$

✓ **Rendement Faradique**

Le rendement faradique « ε_F » exprime l'efficacité coulomb que des processus aux interfaces.il dépend de la densité de courant « j » s'exprime sous la forme :

$$\varepsilon_F = 2F \frac{FH_2}{J} \quad (\text{II.23})$$

Le rendement faradique est en général proche de 1. Cependant, en électrolyse de l'eau

l'étanchéité des séparateurs aux gaz (hydrogène et oxygène) n'est pas totale : H_2 peut diffuser vers l'anode et O_2 vers la cathode pour se recombiner et redonner de l'eau (phénomène de « cross over »), ce qui tend à diminuer l'efficacité faradique.

II.8. Les différentes technologies d'électrolyseurs

II.8.1. Electrolyseurs alcalins :

Electrolyse alcaline est la technologie la plus répandue pour la production d'hydrogène électrolytique mais également pour la production de nombreux composés chimiques dont le chlore. Elle bénéficie ainsi d'une très grande maturité industrielle [15].

Dans un électrolyseur à technologie alcaline, l'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH). La conduction ionique est alors assurée par les ions hydroxyde (OH⁻) et potassium (K⁺). Les réactions anodiques et cathodiques sont décrites ci-dessous :

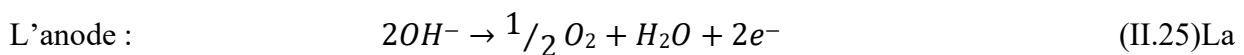
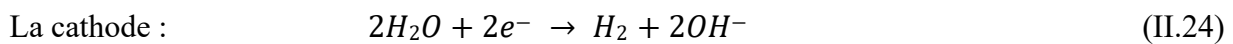


figure ci-après illustre de manière schématique l'électrolyse alcaline.

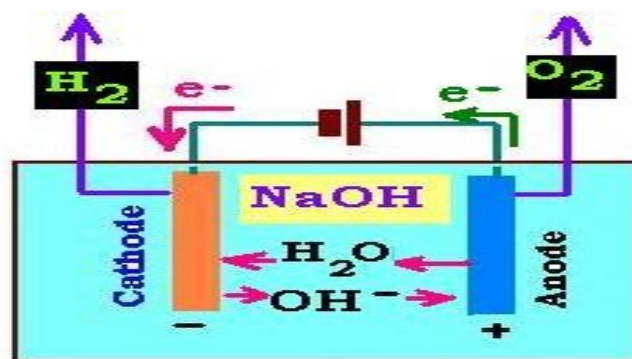
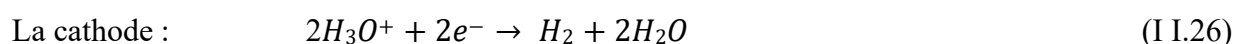
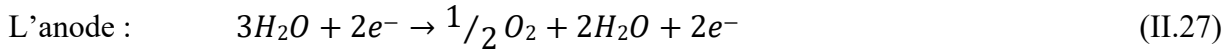


Figure II.5. Principe de l'électrolyse alcaline .

II.8.2. Electrolyseurs PEM

Le principe de fonctionnement d'un électrolyseur PEM « Proton Exchange Membrane » est fondé sur le même concept qu'une pile à combustible PEM. La principale caractéristique de l'électrolyseur PEM est son électrolyte solide, constitué d'une membrane polymère. Il assure ainsi la conduction des ions hydronium (H₃O⁺) produits à l'anode et permet la séparation des gaz produits (H₂ et O₂), selon les réactions ci-dessous :





Le principe de l'électrolyse PEM est décrit schématiquement par la figure I.6. Les performances de l'électrolyseur PEM dépendent essentiellement des caractéristiques de la membrane et des catalyseurs utilisés. Ces deux composants constituent encore aujourd'hui les principaux verrous technologiques de l'électrolyse PEM [16].

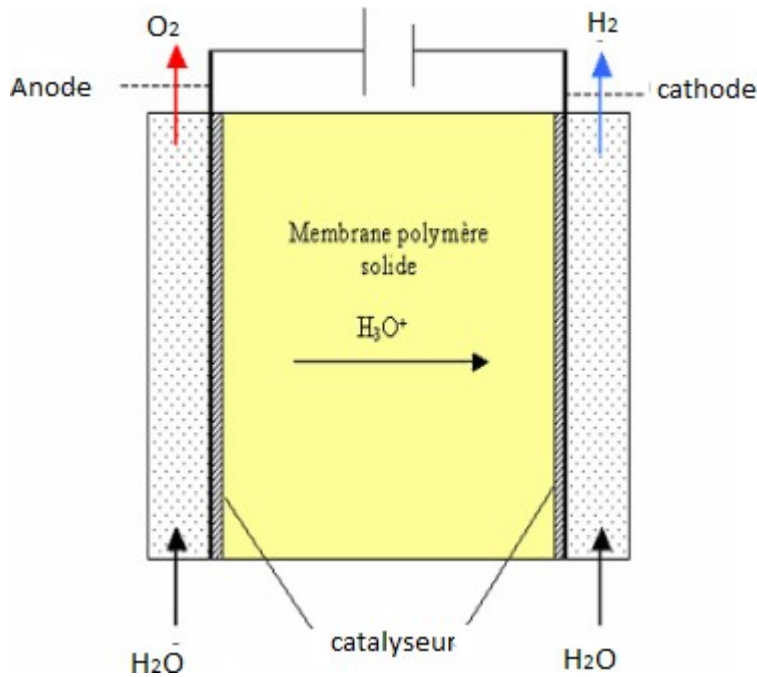
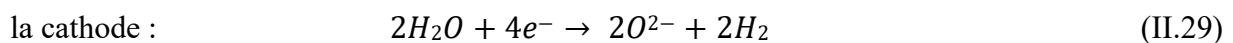
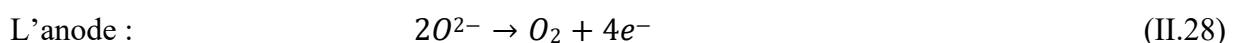


Figure II.6 . Principe schématique de l'électrolyse PEM [17].

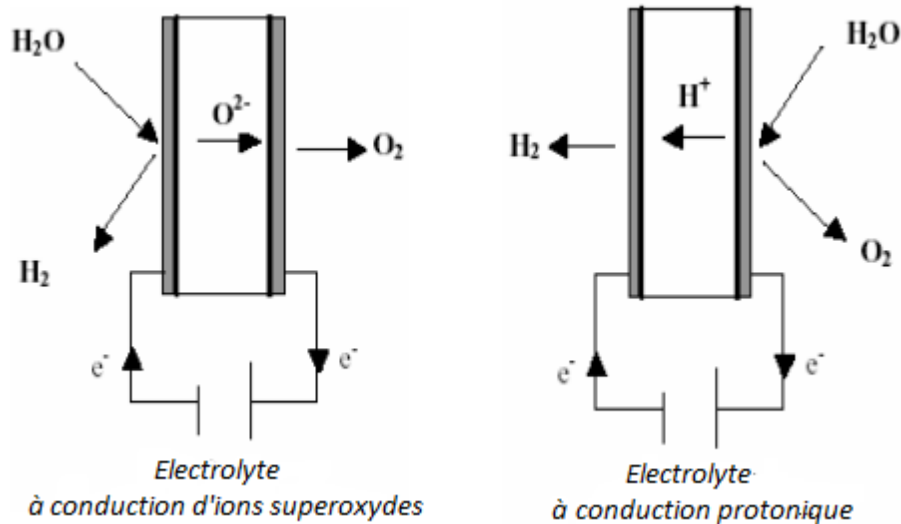
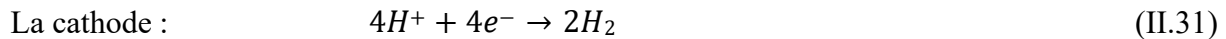
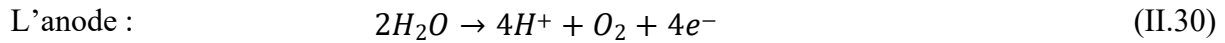
II.8.3. Electrolyseurs à haute température

Le principe de l'électrolyse à haute température (Figure 1.7) repose sur la décomposition des molécules d'eau sous forme vapeur au niveau de la cathode. Cette décomposition dépend alors de la nature de l'électrolyte. Celui-ci peut assurer soit une conduction protonique soit une conduction d'ions superoxydes O^{2-} . Les réactions mises en jeu au niveau des électrodes sont décrites ci-dessous en fonction du type d'électrolyte [7].

- Electrolyte à conduction d'ions superoxydes :



- Electrolyte à conduction protonique :



FigureII .7 . Principe de l'électrolyse à haute température selon le type d'électrolyte [17].

II.9. Comparaison des différentes technologies d'électrolyse de l'eau

Depuis 1998, une étude bibliographique est menée sur l'électrolyse de l'eau en technologie alcaline dans le cadre du programme WE-NET « World Energie – Network ». Cette étude a pour but de comparer cette technologie par rapport à l'électrolyse PEM de l'eau. La figure I.9 permet ainsi d'esquisser une première comparaison. On constate que la technologie alcaline à haute température et haute pression « dite technologie avancée » possède actuellement les meilleurs rendements pour des densités de courant inférieures à $1 A/cm^2$ [16].

Quand les objectifs du programme WE-NET concernant l'électrolyseur PEM « rendement de 90% pour une densité de courant de $1 A/cm^2$ » seront atteints, cette technologie sera alors beaucoup plus intéressante que celle citée précédemment, les conditions de température et de pression étant beaucoup moins pénalisantes d'un point de vue énergétique. En outre l'absence de liquides corrosifs « KOH pour l'électrolyse alcaline » favorisera son utilisation :

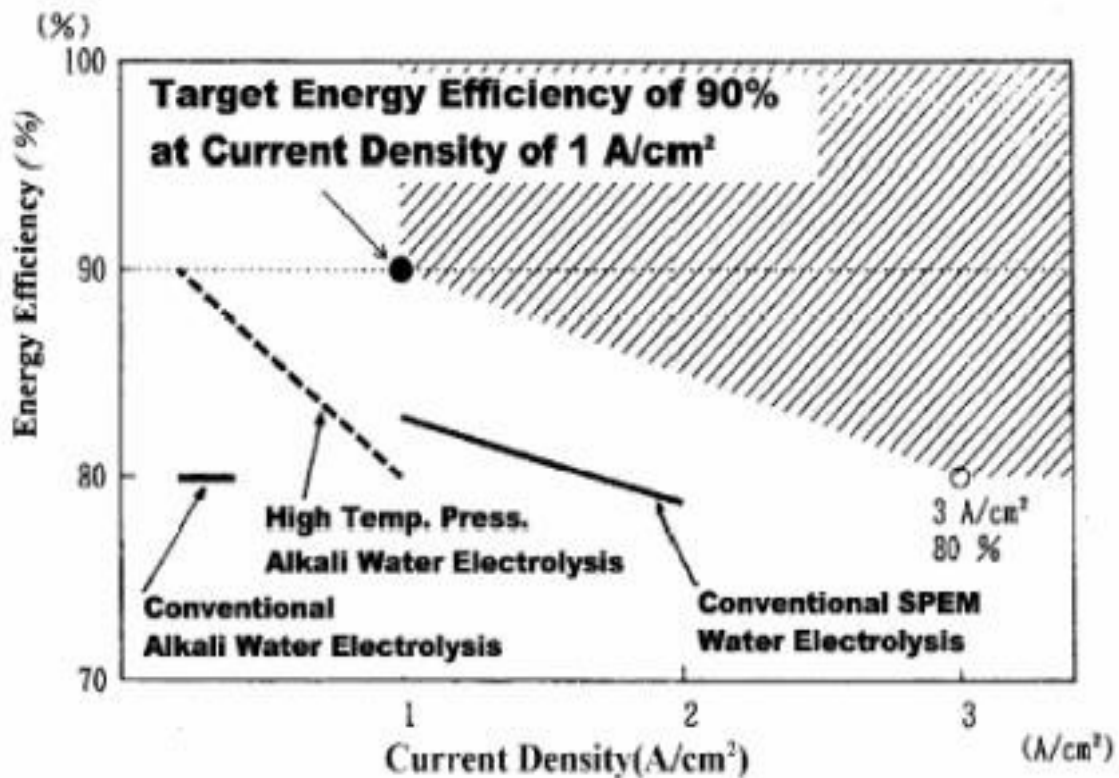


Figure II.8 . Rendements des différentes technologies électrolyseurs [16].

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

II.10. Electrolyse de l'eau par photovoltaïque

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. Sous leur forme la plus simple, elles peuvent être décrites comme des dispositifs photovoltaïques/électrolytiques intégrés ou monolithiques. Une large variété de processus PEC et de photo catalyse susceptibles de dissocier l'eau sont étudiés de par le monde. Des études ont été menées en particulier par l'International Energy Agency (IEA) [6].

Bien qu'intrinsèquement simples, les aspects scientifiques et de développement des matériaux de cellules.

PEC pour la production d'hydrogène en sont encore au stade préliminaire de la recherche fondamentale.

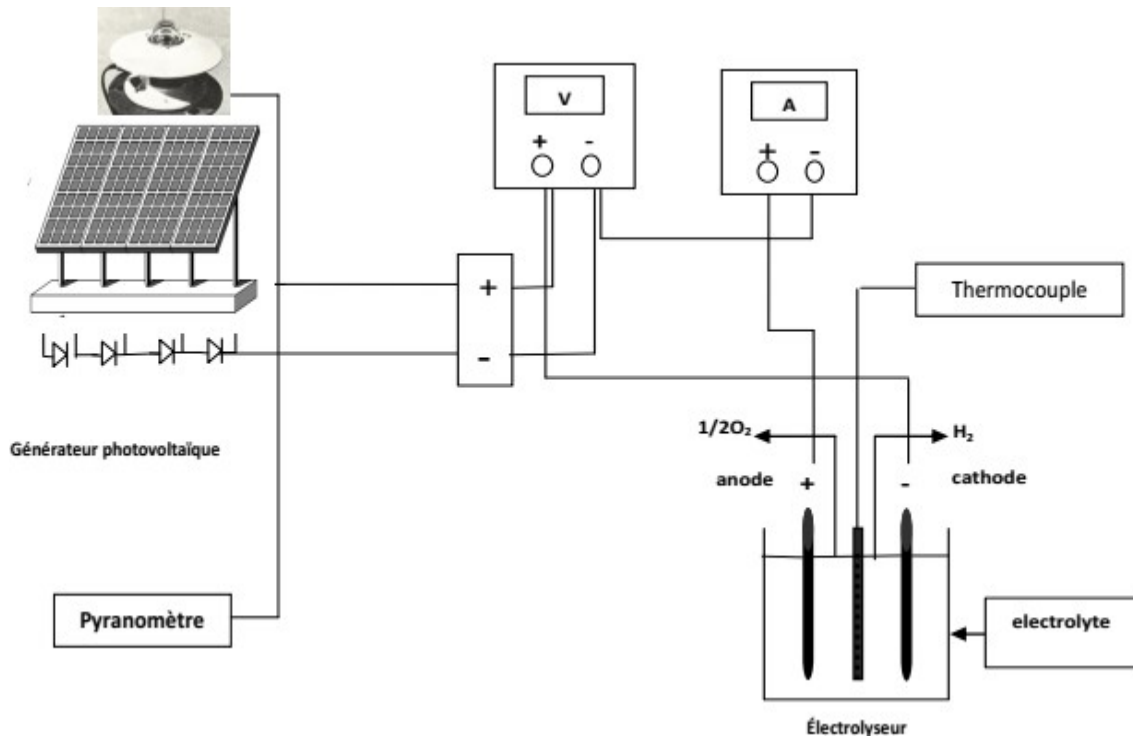


Figure II.9 . Schéma de Electrolyse de l'eau par photovoltaïque [6].

II.11. Conclusion

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

La production à partir de la biomasse est également un procédé prometteur à étudier. Il va notamment présenter des risques similaires à ceux rencontrés dans le reformage auto thermique.

Références bibliographiques

- [1] CEA (commissariat à l'Énergie atomique), le soleil de l'étoile à l'énergie domestique, Issn 1637-5408, 2004
- [2] Oualid Mohammed, Production de l'hydrogène à partir des énergies renouvelables, université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, Juin 2009.
- [3] A. Safidine, Etude paramétrique du comportement d'une flamme d'hydrogène-oxygène dans un milieu confiné, mémoire de Master, Université de Médéa, 2011.
- [4] <http://www.cea.fr/jeunes/themes/les-energies-renouvelables/l...>
- [5] Rodrigo Rivera-Tinoco, Etude technico-économique de la production d'hydrogène à partir de l'électrolyse haute température pour différentes sources d'énergie thermique, Thèse l'école Nationale supérieure des mines de Paris 30 Mars 2009.
- [6] Khellal Bassim. Boudid fares, Etude d'une installation de production d'hydrogène photovoltaïque par électrolyse de l'eau, rapporteur : Dr a. ait Yala Master Université de Bouira 2015.
- [7] M.Sahli, Etude de la production d'hydrogène par électrolyse et pile à combustible, mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, 2010.
- [8] Production d'hydrogène à partir des procédés de reformage et d'oxydation partielle, mémento de l'hydrogène fiche 3.1.1, source : AFHYPAC -IFPEN, 2011
- [9] JM. catalysés,(2011)<http://www.jmcatalysts.com/ptd/site.asp?siteid=495&pageid=523>
- [10] Hydrogène y pilas de combustible, 2004.
(www.ucm.es/info/fisatom/docencia/masterfisica/aplicaciones/hidrogeno%20y%20pilas%20de%20combustible.ppt). 9/10/2013
- [11] Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, mémento de l'hydrogène fiche 3.2.1, afh2, 2004.
- [12] D. Tigreat, écrire un Rapport scientifique : Les techniques de production de l'hydrogène et les risques associés, Rapport n° dra-08-95313-07833b, 10/06/2008.
- [13] <http://energiein.e-monsite.com/pages/46-electrolyse-pour-moteur-thermique.html>
- [14] Hashimoto, Development of PEM water electrolysis type hydrogen production system for we-net, proceedings of 14th when, Montreal, 2002.

- [15] Y.n. Morozov et V.B. Aleskovskiii, soviet Electro hem, 7, 9, p. 1220-1222 (1971).
- [16] J. Labbe, L'hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés, Thèse pour obtenir le grade de docteur de l'école des mines de Paris spécialité énergétique, 2006.
- [17] M. Viseur, Etude de faisabilité de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur alternatif d'énergie, mémoire de Master, Université libre de Bruxelles, 2007-2008

CHAPITRE III :

PARTIE

EXPERIMENTALE



III.1. Description de l'électrolyseur de l'eau :

La production d'hydrogène consiste en un électrolyseur et un générateur de tension. L'électrolyseur est un bain rempli d'eau avec quantité d'hydrogène et d'Hydroxyde Potassium pour que la préparation devienne électriquement conductrice. il contient quatre colonnes et 6 plaques en matériau inox.

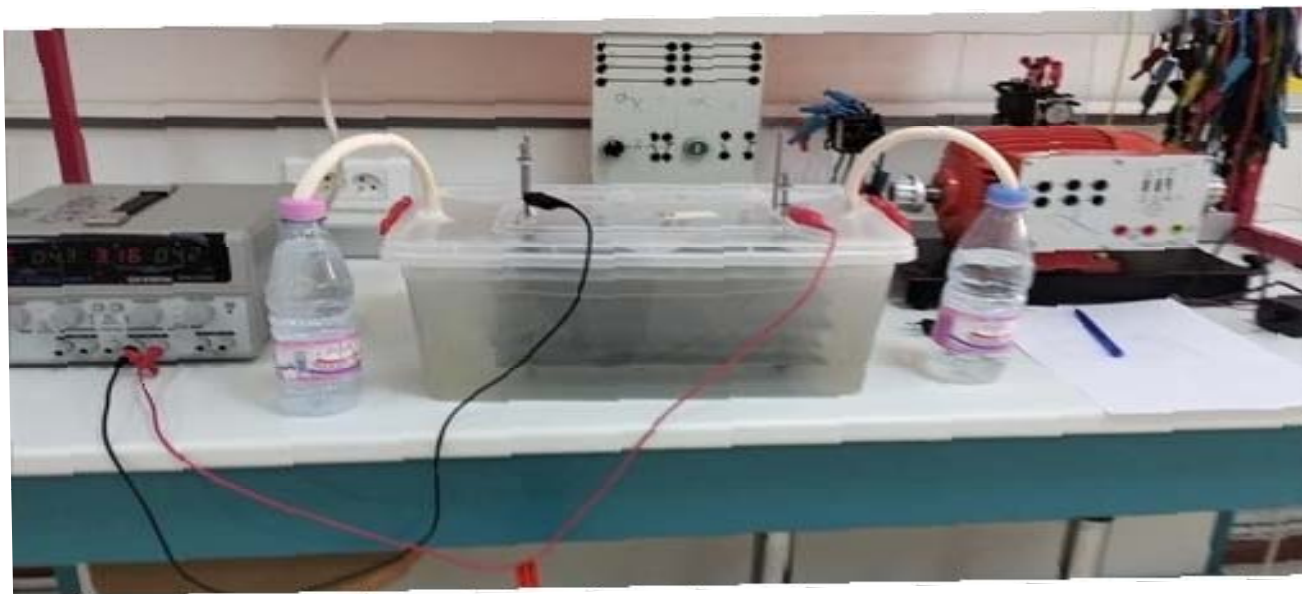


Figure III.1 : Electrolyseur de l'eau

III.1.1. La cathode

Les ions positifs (K^+) sont attirés vers la cathode, chaque ion est entouré d'un cortège de molécules d'eau.

Certaines des molécules d'eau se séparent en un ion H^+ et un ion OH^- . Les ions H^+ se combinent avec des électrons de l'électrode et deviennent des atomes d'hydrogène (H).

En suite elles se regroupent en paires et s'en vont vers la surface de l'eau sous forme de molécules d'hydrogène (H_2).

Pour former deux molécules de H_2 suivant la réaction :



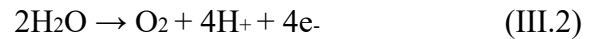
III.1.2. L'anode

Les ions négatifs (OH^-) sont attirés vers l'anode, chaque ion est entouré d'un cortège de molécules d'eau.

Certaines des molécules d'eau se séparent en un ion O_2 et 2 ions H^+ . Les deux électrons en trop de chaque ion O_2 se font arracher par l'anode et deviennent des atomes d'oxygène (O).

En suite les atomes d'oxygène se groupent par paires et s'en vont vers la surface de l'eau sous forme de molécules d'oxygène (O₂). Les quatre électrons captés par l'électrode positive sont attirés vers la source de tension. Les ions H⁺ restés autour des ions négatifs vont éventuellement se combiner avec des ions OH⁻ restés autour des ions positifs pour former des molécules d'eau.

La réaction à cette électrode s'écrit donc :



III.2. Matériel disponible

III.2.1. Caractéristiques de générateur utilisé :

Ce modèle est une alimentation à découpage, fonctionnant à tension d'entrée AC de 95 V à

265 V et une tension de sortie DC de 12V-19V / 4,5 A max 20-24 V / 14 A max, avec fonction de protection.

Tension d'entrée nominale	110V -240V
Tension de sortie	12V-24V
Tension	96W
Plage de tension d'entrée de vibration	95V-265V
Courant nominal d'entrée	0,4-0,6 A
Courant de sortie	4,5 A
Puissance d'entrée	100W
Sortie de puissance	12 V-24V



Figure III .2 : Générateur utilisé

III.2.2. Hydroxyde de Potassium (KOH) :

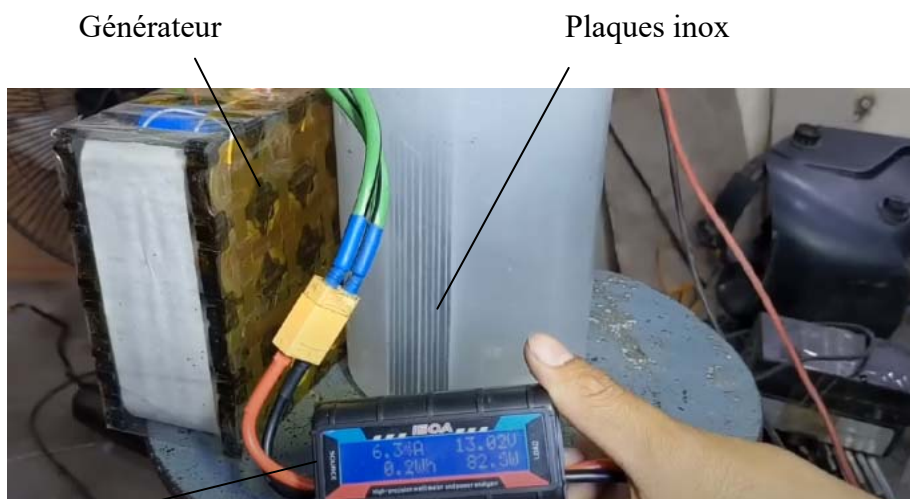
L'hydroxyde de potassium ou potasse est un produit chimique, utilisé essentiellement lors de potassium est KOH. L'hydroxyde de potassium est également un additif alimentaire (acidifiant), noté E525. la fabrication des produits fertilisants et des savons. La formule chimique de l'hydroxyde

III.3. Paramètres de calcul

Débit volumique d hydrogène : $Q=V /t$ (III 1)

Puissance absorbée par l électrolyseur : $Pa=U *I$ (III 2)

Energie électrique consommée : $W= Pa*t$ (III.3)



Appareil de mesure du volume (H_2 et O_2)

Figure III.3 : matériel utilisé

III.4. Résultats et discussion :

Le tableau (III.1) montre la production d'hydrogène à température constante ($T=30^\circ C$, $U=12V$) et à concentration KOH (1 mol) constant, on observe une augmentation du débit d'hydrogène au cours du temps.

T(min)	U(V)	T($^\circ C$)	VO_2 (ml)	VH_2 (ml)	QVH_2 (ml/min)	QVO_2 (ml/min)
0	12	30	0	0	0	0
1	12	30	0,19	0,3	0,3	0,15
2	12	30	0,8	0,9	0,48	0,45
3	12	30	1,1	1,5	0,50	0,50
4	12	30	2,7	2,5	0,62	0,67
5	12	30	3,35	4	0,80	0,7
6	12	30	4,3	5,5	0,90	0,75

Tableau III.1 : Electrolyse de l'eau

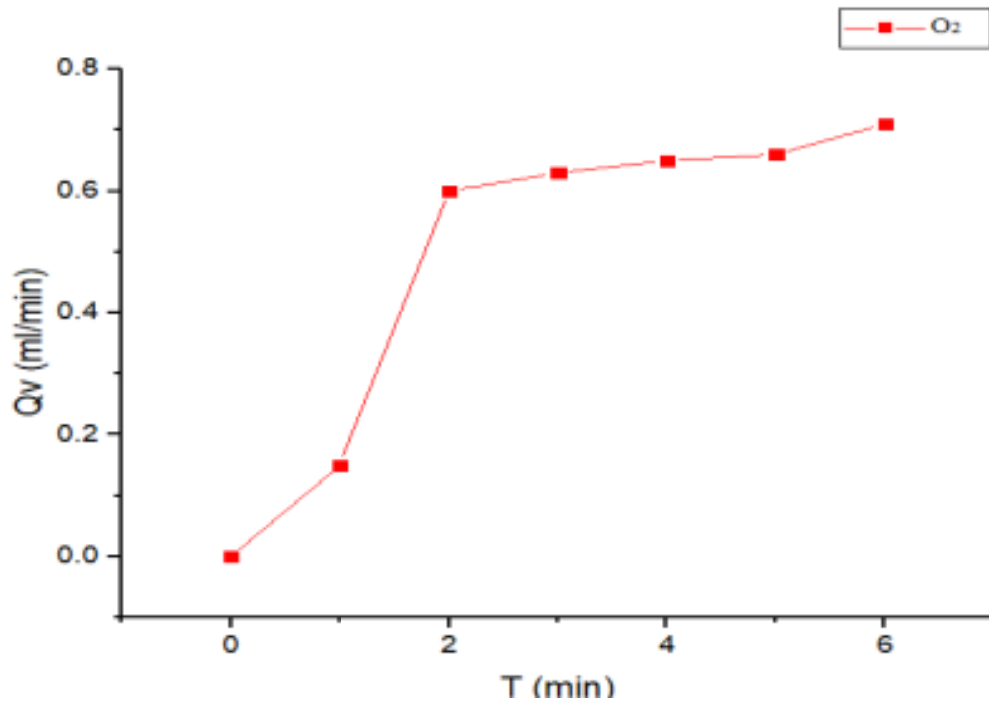


Figure III.4 : Production d'oxygène en fonction de temps

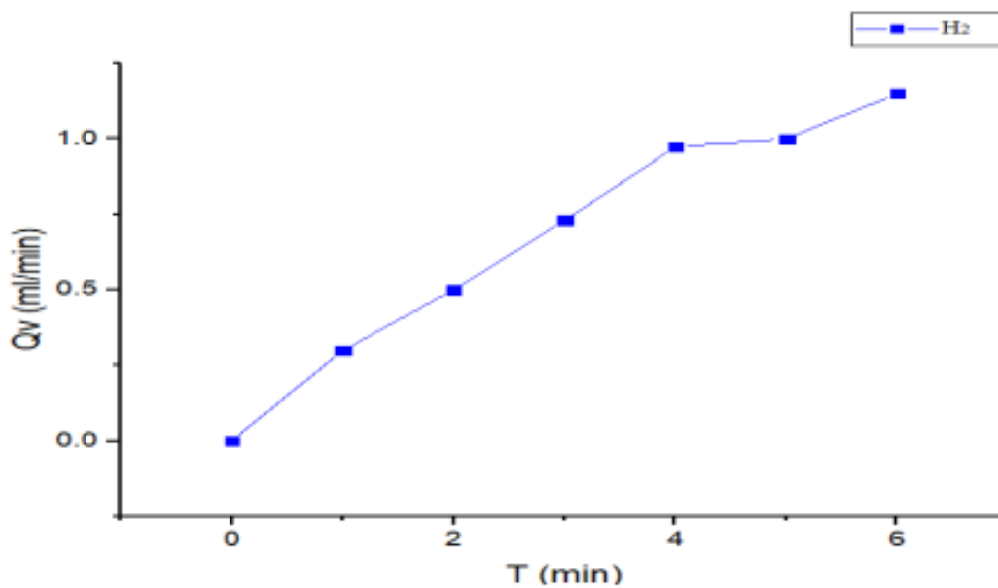


Figure III.5 : Production de l'hydrogène en fonction de temps.

Nous avons fait changer la tension (tableau III.2 de 12V à 19V), a température constante ($T=30^{\circ}\text{C}$) et a une concentration KOH constant, on observe une augmentation du débit de l'hydrogène au cours du temps.

T(min)	U(V)	T(°C)	VH₂(ml)	QVH₂(ml/min)
7	12	30	6,5	0,92
8	15	30	7,7	0,96
9	16	30	8,91	0,99
10	18	30	10,1	1,01
11	19	30	14	1,27

Tableau III.2 : Electrolyse de l'eau

Nous avons fait changer la salinité du milieu en ajoutant (+ 30 g/l sel) afin d'augmenter la conductivité.

T(min)	U(V)	T(°C)	VO₂(ml)	VH₂(ml)	QVH₂(ml/min)	QVO₂(ml/min)
0	12	30	0	0	0	0
1	12	30	0,24	0,5	0,5	0,24
2	12	30	0,68	1,2	0,6	0,34
3	12	30	2,2	2,5	0,83	0,73
4	12	30	3,2	4,2	1,02	0,8
5	12	30	4	5,7	1,06	0,84
6	12	30	5,5	7,2	1,20	0,91

Tableau III.3 : Electrolyse de l'eau + 30 g/l sel.

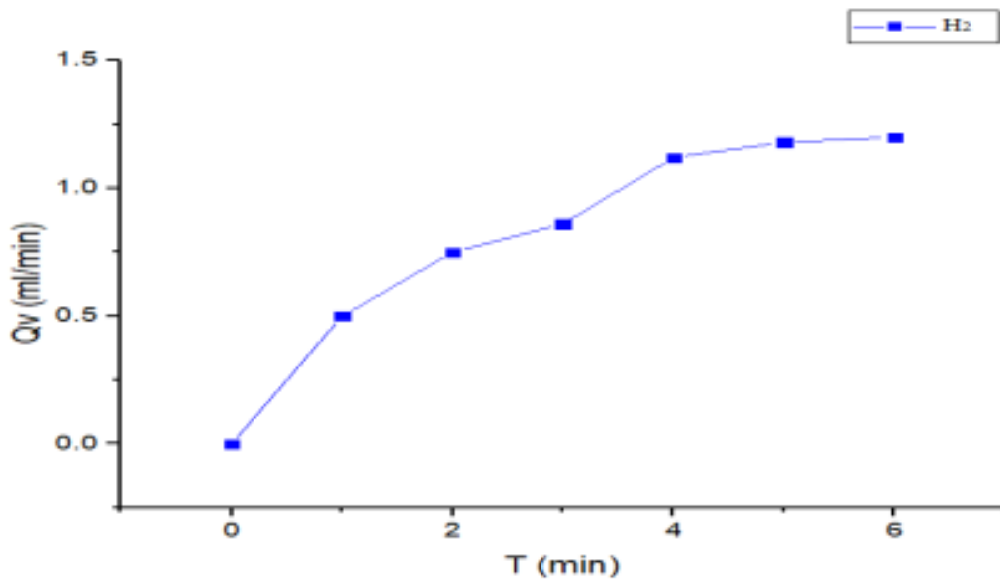


Figure III.6: Production de l'hydrogène en fonction de temps

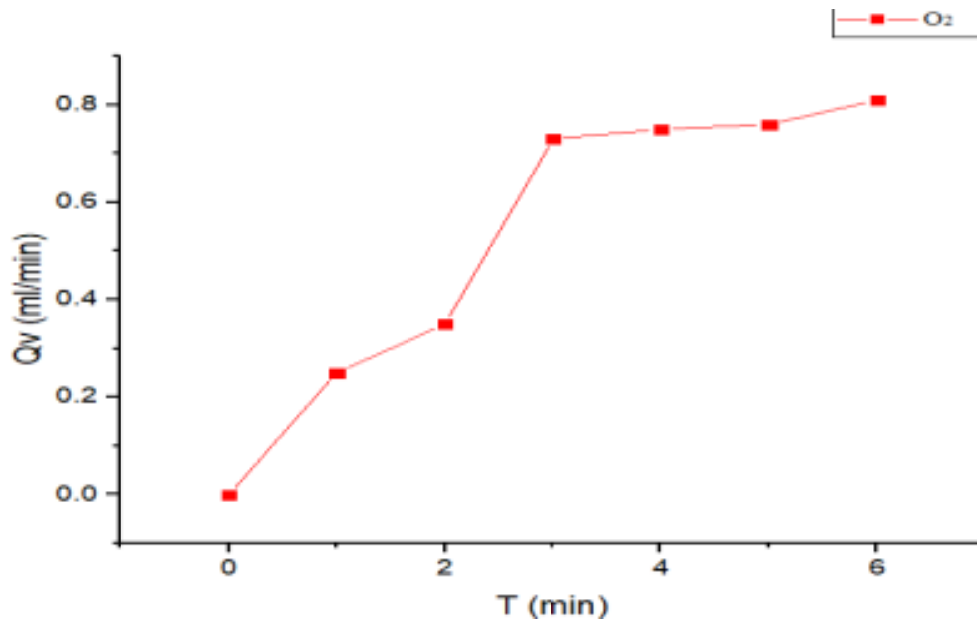


Figure III.7 : Production de l'oxygène en fonction de temps

Les figures (III.5) et (III.6) montrent que le débit de l'hydrogène et d'oxygène augmentent avec le temps, et montre l'influence positive de la salinité sur le débit de l'hydrogène produit suite à l'amélioration de la conductivité dans la lotion.

III.5. Conclusion

Cette étude démontre la possibilité de produire de l'hydrogène par électrolyse de l'eau, mais nous avons besoin d'un temps plus long et d'une haute tension électrique ou d'un poudre chimique, qui aide à l'électrolyse comme KOH, afin d'accroître et d'accélérer la quantité de l'hydrogène produite.

Conclusion Générale



Le niveau atteint par la communauté scientifique dans le domaine de la chimie, l'électrochimie et l'électrolyse en particulier reste encore à un niveau bas surtout par rapport au besoin pressant de remplacement des énergies fossiles par les énergies propres.

Cette étude nous a permis de comprendre combien il est encore facile de produire de l'hydrogène en grande quantité. La production par électrolyse de l'hydrogène demande des équipements spéciaux, et une connaissance scientifique pluridisciplinaire. C'est ainsi qu'on a eu l'occasion de mettre en application beaucoup de nos connaissances acquises lors de notre formation. Elle nous a révélé toutes les difficultés qu'il y a à mener une étude de bout en bout, surtout quand il s'agit de faire une modélisation sans vraiment disposer de toutes les données. Ce manque de données nous a empêchés d'aller jusqu'au bout de l'étude de certains éléments de la chaîne comme, l'alternateur et l'électrolyseur. Les caractéristiques de ces éléments sont obtenues en général par commande accompagnée des données de fonctionnement.

De ce fait, comme toute œuvre scientifique de recherche, ce travail comporte certainement des insuffisances. Il conviendrait alors de le parfaire en modélisant toutes parties du système, en comparant les coûts de conception et de réalisation de certains appareils comme l'électrolyseur afin de diminuer le coût de l'investissement.

Résumé : L'hydrogène est un vecteur énergétique qui n'est pas directement disponible dans la nature : il doit donc être fabriqué avant d'être stocké et utilisé. Il est essentiellement obtenu par reformage ou gazéification d'hydrocarbures et par électrolyse de l'eau.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'électrolyse de l'eau et la production de l'hydrogène. En conséquence, l'étude expérimentale a donné de bons résultats. Cependant, l'eau seule donne très peu de valeurs d'hydrogène dans l'électrolyse de l'eau. L'hydrogène est le carburant d'avenir du fait que sa combustion ne produit que de l'eau.

Mots clés : Electrolyse ; Production de l'Hydrogène ; Production de l'Oxygène ; Eau.

Abstract: The Hydrogen is an energy carrier that is not directly available in nature, so it must be manufactured before it is stored and used. It is essentially obtained by reforming or gasification of hydrocarbons and electrolysis of water. The main objective of this work is to study the electrolysis of water and the production of hydrogen. Consequently, the experimental study gave good results. However, water alone gives very few hydrogen values in the electrolysis of water. The hydrogen could be considered as the fuel of the future.

Keywords: Electrolysis; Hydrogen production; Oxygen production; Water.

ملخص : الهيدروجين هو ناقل لا يتوفر مباشرة في الطبيعة، لذلك يجب تصنيعه قبل تخزينه و استخدامه، يتم الحصول عليها بشكل اساسي عن طريق تبخير غاز الهيدروكربونات والتحليل الكهربائي للماء. إن الهدف الرئيسي من هذه العمل هو دراسة التحليل الكهربائي للماء ومعرفة الافاق المستقبلية له، مع ذكر ايجابياته وسلبياته. الهيدروجين هو وقود المستقبل لان احتراقه ينتج الماء فقط.

الكلمات المفتاحية : التحليل الكهربائي، انتاج الهيدروجين، انتاج الاكسجين، الماء.