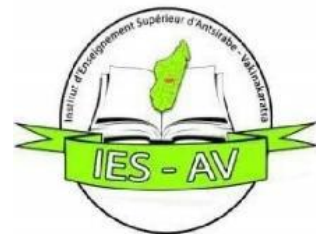




UNIVERSITE D'ANTANANARIVO



INSTITUT D'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

D'ANTSIRABE VAKINANKARATRA

MENTION : GENIE INDUSTRIEL

PARCOURS : GENIE DES PROCEDES CHIMIQUES ET INDUSTRIELS

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de

Master en Génie des Procédés Chimiques et Industriels

Contribution à la conception d'un électrolyseur pour une production d'hydrogène en milieu alcalin

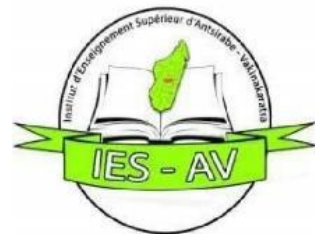


Présenté par : RAKOTOMALALA Faniry Harivelo Cathia

Soutenu le 28 Novembre 2022



UNIVERSITE D'ANTANANARIVO



INSTITUT D'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

D'ANTSIRABE VAKINANKARATRA

MENTION : GENIE INDUSTRIEL

PARCOURS : GENIE DES PROCEDES CHIMIQUES ET INDUSTRIELS

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de

Master en Génie des Procédés Chimiques et Industriels

Contribution à la conception d'un électrolyseur pour une production d'hydrogène en milieu alcalin

Président : Docteur ELISOAMIADANA Philippine

Encadreur : Professeur ROBIJAONA RAHELIVOLOLONIAINA Baholy

Examineurs : Docteur RAKOTOARIVONIZAKA Ignace

Monsieur RANAIVOSAMOELINA Noëlson

Présenté par : RAKOTOMALALA Faniry Harivelo Cathia

Soutenu le 28 Novembre 2022

Remerciements

Mes remerciements s'adressent d'abord à Dieu Tout puissant qui m'a donné la santé, la détermination et la force pour mettre un terme à ce présent mémoire.

Ensuite, une profonde reconnaissance envers le Docteur ANTSONANTENAINARIVONY Ononamandimby, directeur de l'Institut d'Enseignement Supérieur d'Antsirabe Vakinankaratra (IES-AV), qui m'a permis d'effectuer des études au sein de l'établissement.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à :

- Monsieur RANDRIANA Nambinina Richard Fortuné, Professeur et Directeur de l'école doctorale Génie de Procédés et des Systèmes Industriels Agricoles et Alimentaires à l'Université d'Antananarivo Ecole Supérieure Polytechnique, pour son organisation tout au long de nos années de formations.
- Monsieur RAVONISON Elie Rijatiana Hervé, Docteur et Maître de conférence, chef de la mention Génie Industriel à l'Institut d'Enseignement Supérieur d'Antsirabe Vakinankaratra, pour les formations et les conseils qu'il nous a procuré durant nos années d'étude.
- Madame ELISOAMIADANA Philippine, Docteur et enseignant au sein de l'Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo, qui a accepté de présider le jury de ce mémoire.
- Madame ROBIJAONA RAHELIVOLOLONIAINA Baholy, Professeur Titulaire Agrégé CAMES au sein de la mention Génie des Procédés Chimiques et Industriels, pour son encadrement pendant la réalisation de ce mémoire.
- Docteur RAKOTOARIVONIZAKA Ignace et Monsieur RANAIVOSAMOELINA Noëlson, enseignants au sein de l'Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo qui ont accepté d'être les examinateurs de ce mémoire.
- Mes parents, pour leur aide et leur soutien pendant les expériences à la maison.
- Tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à l'aboutissement de ce livre.

Sommaire

Introduction générale

Partie I : Etudes bibliographiques

Chapitre 1 - L'hydrogène

Chapitre 2 - Production d'hydrogène

Chapitre 3 - L'électrolyse de l'eau

Partie II : Etudes expérimentales

Chapitre 4 - Conception de l'alimentation électrique

Chapitre 5 - Montage de l'électrolyseur

Chapitre 6 - Réalisation des expériences

Partie III : Estimation du coût de l'électrolyseur et approche environnementale

Chapitre 7 - Estimation du coût de l'électrolyseur

Chapitre 8 - Approche environnementale

Conclusion générale

Liste des figures

Figure 1.01 : Appareil pour la préparation de l'hydrogène en 1861.....	3
Figure 1.02 : Schéma d'une pile à combustible de type PEMFC.....	9
Figure 2.01 : Schéma d'une installation de production d'hydrogène par vaporeformage.....	15
Figure 2.02 : Représentation schématique du cycle Iode-Soufre.....	18
Figure 2.03 : Schéma de la photo-électrolyse de l'eau.....	19
Figure 2.04 : Electrolyse de l'eau.....	20
Figure 2.05 : Récapitulatif de la filière hydrogène.....	21
Figure 3.01 : Principe schématique de l'électrolyse PEM.....	29
Figure 3.02 : Electrolyseur PEM industriel.....	31
Figure 3.03 : Principe de l'électrolyse de l'eau à haute température.....	32
Figure 3.04 : Electrolyseur à haute température.....	33
Figure 3.05 : Principe de l'électrolyse alcaline.....	34
Figure 3.06 : Electrolyseur alcalin industriel.....	35
Figure 4.01 : Schéma de l'alimentation électrique.....	37
Figure 4.02 : Schéma du principe de fonctionnement d'un redresseur.....	40
Figure 4.03 : Lissage d'une tension redressée.....	43
Figure 5.01 : Hydroxyde de potassium ou potasse KOH.....	44
Figure 5.02 : Tige d'amortisseur en acier inoxydable.....	46
Figure 5.03 : Cuve en polypropylène.....	46
Figure 5.04 : Système de récupération des gaz produits.....	47
Figure 5.05 : Déshumidification de l'hydrogène sortie de l'électrolyseur.....	48
Figure 6.01 : Alimentation de 10V.....	51
Figure 6.02 : Montage de l'électrolyseur avec une alimentation 10V.....	51

Figure 6.03 : Alimentation de 21,8V.....	53
Figure 6.04 : Montage de l'électrolyseur avec alimentation 21,8V.....	54
Figure 6.05 : Alimentation de 30V.....	56
Figure 6.06 : Montage de l'électrolyseur avec alimentation 30V.....	56
Figure 6.07 : Influence de la température sur l'intensité du courant et le débit d'hydrogène avec une alimentation de 21,8V à une température initiale de 20°C.....	60
Figure 6.08 : Influence de la concentration sur l'intensité et le débit d'hydrogène avec une alimentation 21,8V.....	61
Figure 6.09 : Evolution de la température d'électrolyte en fonction du temps à 2 tensions différentes à une concentration d'électrolyte de 250g/l.....	62
Figure 6.10 : Evolution de l'intensité en fonction de la concentration à 2 tensions différentes..	63
Figure A1 : Flux dans une cellule électrochimique.....	vii
Figure A2 : Multimètre utilisé.....	ix
Figure A3 : Courbe intensité-potentiel de l'électrolyse de l'eau.....	x
Figure A4 : Electrolyseur haute température dans le centre CEA de Grenoble.....	xi
Figure A5 : Pile à combustible GENEPAC développée en 2006 avec PSA Peugeot-Citroën....	xi
Figure A6 : Voiture Toyota à moteur thermique à hydrogène.....	xii
Figure A7 : Moteur à hydrogène de BMW.....	xii
Figure A8 : Production d'ammoniac vert à partir d'hydrogène.....	xiii
Figure A9 : Générateur d'oxygène et d'hydrogène gazeux pour chromatographie en phase gazeuse.....	xiii
Figure A10 : Schéma de fonctionnement d'un CPG.....	xiii

Listes des tableaux

Tableau 1.01 : Propriétés physiques de l'hydrogène atomique H.....	5
Tableau 1.02 : Différents types de piles à combustibles	8
Tableau 6.01 : Résultats avec une alimentation 10V.....	52
Tableau 6.02 : Résultats avec alimentation 21,8V.....	56
Tableau 6.03 : Résultats avec alimentation 30V.....	57
Tableau 6.04 : Evolution de la production à 20°C initial et de concentration d'électrolyte 150g/l.....	58
Tableau 6.05 : Evolution de la production à 30°C initial et de concentration d'électrolyte 150g/l.....	59
Tableau 7.01 : Prix des matériels et équipements.....	65
Tableau 7.02 : Prix de la matière première.....	66

Liste des abréviations

AC/DC : Alternative Current/ Direct Current

C₂H₆ : Ethane

C₄H₁₀ : Butane

Co-Mo : Cobalt-Molibdène

eV : Electronvolt

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène

H₂S : Sulfure d'hydrogène

KH : Hydrure de Potassium

NH₃ : Hydrure d'Azote

NaBO₂ : Dioxyde de Sodium Bore

NaH : Hydrure de Sodium

PH₃ : Hydrure de Phosphore

PEC : Photo-Electrochemical Cell

PSA : Pressure Swing Adsorption

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

ZnO : Oxyde de Zinc

Introduction générale

A l'instar du charbon, du pétrole ou du gaz, l'hydrogène est un vecteur énergétique, produit au moyen d'une réaction chimique à partir d'une ressource primaire. Les usages qu'il est possible d'en faire sont nombreux, et l'hydrogène est prometteur pour décarboner un certain nombre de secteurs et accompagner la transition énergétique. En effet, l'hydrogène permet une diminution de gaz à effet de serre (GES).

L'hydrogène, comme vecteur d'énergie, intéresse principalement la nouvelle génération du génie énergétique et des néo-environnementalistes. L'idée de l'hydrogène comme source d'énergie va encore plus loin : face à un souci mondial de rupture des gisements fossiles à moyen terme, face au souci de la quasi-dépendance de l'industrie et des foyers à l'électricité du fossile, l'hydrogène s'impose comme la source propre et inépuisable. (**Messaoud F.**, 2011)

La guerre russo-ukrainienne entrave la situation. Introduire cette perspective à Madagascar sera une mission assez ardue, mais l'utilisation de l'hydrogène comme carburant serait une solution pour les dernières pénuries d'essence ou de gasoil dans les stations ; de plus, il peut être utilisé comme gaz vecteur dans la chromatographie en phase gazeuse.

Nous engageant en tant que futur ingénieur, nous nous sommes proposées d'explorer ce fameux hydrogène, nouveau pour Madagascar, mais déjà exploité en pays outre-mer. L'objectif étant d'évaluer la mise en place d'un électrolyseur dans le pays en considérant tous les paramètres influençant son fonctionnement et juger de sa rentabilité.

Ainsi ce mémoire est né et s'intitule « Contribution à la conception d'un électrolyseur pour la production d'hydrogène en milieu alcalin ».

Dans ce travail, nous allons voir dans une première partie l'étude bibliographique sur l'hydrogène et les différentes technologies de sa production en nous focalisant sur l'électrolyse de l'eau ; dans une deuxième partie l'étude expérimentale consiste à concevoir un électrolyseur en milieu alcalin et dans une troisième partie une approche environnementale et économique de cette électrolyse.

Partie I :

Etudes

bibliographiques

CHAPITRE 1 - L'HYDROGENE

1.1. Introduction

L'hydrogène est connu étant l'élément le plus abondant dans l'univers : 75% en masse et 92% en nombres d'atomes. Il est le principal constituant du soleil, de la plupart des étoiles et des planètes géantes ainsi que de la matière interstellaire. Sur Terre, l'hydrogène est rarement trouvé sous sa forme pure, mais souvent lié à d'autres atomes (C, O, N), sous forme d'eau ou d'hydrocarbures. (Sahli M., 2010)

En 1766, d'abord découvert et reconnu par Henry Cavendish comme une substance distincte, Lavoisier lui a par la suite donné le nom d'hydrogène : « hydro- » du grec *hudôr* signifiant eau et « -gène » du grec *gennen* signifiant engendrer.

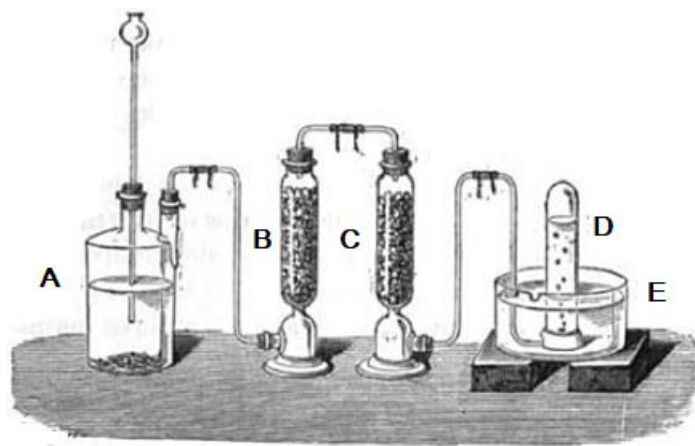
L'Hydrogène possède 3 isotopes :

- L'hydrogène léger ou protium 1H (environ 99,98% de l'hydrogène naturel) : le noyau est constitué d'un proton et d'aucun neutron.
- Le deutérium 2H ou D (environ 0,015% de l'hydrogène naturel) : le noyau est constitué d'un proton et d'un neutron.
- Le tritium 3H ou T (en infime quantité dans l'hydrogène naturel) : le noyau est constitué d'un proton et de deux neutrons, radioactif.

1.2. Historique

- Au 16^{ème} siècle, en versant du Vitriol sur de la poudre de fer, Paracelse produit de l'hydrogène pour la première fois, ignorant à cette époque la nature du gaz dégagé.
- En 1766, Henry Cavendish recommença les expériences de Paracelse avec plusieurs métaux différents et découvrit que le gaz produit est inflammable et a une faible densité et l'appela air inflammable.
- Au cours du 18^{ème} siècle, Jacques Charles expérimente la faible densité de l'hydrogène sur des bulles de savon.
- En 1782, les frères de Montgolfier gonflèrent des petits ballons avec de l'hydrogène pour les voir s'envoler.
- En 1783, Jacques Charles fait voler un ballon d'hydrogène qui parcourut 35 km.

- En 1804, Louis Joseph Gay Lussac et Alexander Von Humboldt présentent à l'académie des sciences leurs travaux sur les gaz, montrant que l'oxygène et l'hydrogène s'unissent pour former de l'eau.
- En 1838, Christian Friedrich Schönbein a découvert le principe de fonctionnement de la pile à combustible et parvint à obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène par électrolyse de l'eau.
- 1839-1842, Sir William R. Grove, chercheur amateur en électrochimie, a réalisé le premier modèle de laboratoire d'une pile à combustible, fonctionnant à basse température avec des électrodes de platine et de l'acide sulfurique comme électrolyte.



Avec :

A-Flacon où se dégage l'hydrogène

B-Éprouvette remplie de morceaux de pierre ponce imbibée de potasse

C-Éprouvette remplie de morceaux de pierre ponce imbibée d'une solution de sublimé corrosif

D-Éprouvette où vient se rendre le gaz purifié

Figure 1.01 : Appareil pour la préparation de l'hydrogène en 1861

Source : https://fr.wikipedia.org/wiki/Histoire_de_la_production_d'hydrogène

- En 1883, le Professeur Wroblewski liquéfie l'hydrogène.
- En 1898, James Dewar récupère l'hydrogène en un bain statique stable.
- En 1900, Fritz Haber et Carl Bosch inventent le procédé de synthèse de l'ammoniac.
- En 1931, Harold Urey découvre le deutérium.
- En 1932, Francis T. Bacon entreprend une série d'études au sujet de la pile à combustible et réalise un premier prototype avec un électrolyte alcalin et des électrodes poreuses de nickel et d'oxydes de nickel.

- En 1963, le prototype de Bacon servi de modèle pour les piles à combustibles utilisées lors des missions spatiales Gemini et Apollo.
- En 1973, General Motors et Ford présentent des prototypes de véhicules fonctionnant grâce à une pile à combustible.

(Korbaa F.,2019 ; Sahli M.,2010 ; Viseur M., 2008)

1.3. Caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène

1.3.1. Propriétés physiques

Dans la classification périodique des éléments, l'hydrogène a le symbole H, un numéro atomique 1, et c'est l'atome le plus léger. Plus léger que l'air, il peut se répandre plus vite que les autres gaz. Ce sont les atomes d'hydrogène qui forment les molécules de H_2 ayant comme propriétés : incolore, inodore et non toxique.

Tableau 1.01 : Propriétés physiques de l'hydrogène atomique H

Propriétés physiques	Valeurs
Pouvoir Calorifique Inférieur	119.930kJ/kg (gaz naturel 50.020Kj/kg)
Pouvoir Calorifique Supérieur	141.860kJ/kg
Densité gazeuse à 20,3K	1,34 kg/m ³
Densité à 273K	0,08988 kg/Nm ³
Densité liquide à 20,3K	70,79kg/m ³
Masse moléculaire	2,01594g/mol
Chaleur spécifique C _p	14.266 J/kg K
Chaleur spécifique C _v	10.300J/kg K
Conductivité thermique du gaz	0,1897 W/(mK)
Chaleur d'évaporation	447 kJ/kg
Energie théorique de liquéfaction	14.112 J/g
Electronégativité (Pauling)	2,1
Constante du gaz	4.124,5 J/kg K
Température de solidification	14,01 K
Température d'ébullition	20,268 K
Température critique	33,30 K
Température d'auto inflammation dans l'air	858 K (gaz naturel 813K)
Limite d'inflammabilité dans l'air (vol%)	4-75 (gaz naturel 5,3-15)
Limite de détonation dans l'air (vol%)	13-65 (gaz naturel 6,3-13,5)
Energie minimale d'inflammation	20 J (gaz naturel 290)
Energie explosive théorique	2,02 kg de TNT/m ³ de gaz (gaz naturel 7,03)
Surpression de détonation	14,7 bar (gaz naturel 16,8bar)
Coefficient de diffusion dans l'air	0,61 cm/s (gaz naturel 0,16)
Vitesse de flamme dans l'air	260cm/s (7fois le gaz naturel)
Vitesse de détonation dans l'air	2,0 km/s (gaz naturel 1,8 km/s)
Mélange stœchiométrique dans l'air	29,53 vol % (gaz naturel 9,48 vol %)

Source : **Korbaa F.**, 2019 ; **Viseur M.**, 2008

1.3.2. Propriétés chimiques

L'atome d'hydrogène est très réactif à la température normale, c'est pourquoi il n'est pas librement trouvé dans la nature. Une très haute température est nécessaire pour dissocier l'atome d'hydrogène H de la molécule d'hydrogène H_2 .

L'atome d'hydrogène est un puissant agent réducteur :

- Il réagit avec les oxydes et les chlorures de plusieurs métaux comme l'argent, le mercure, le bismuth et le cuivre pour produire des métaux libres.
- Il réagit avec un certain nombre d'éléments, métaux et non métaux, pour avoir de hydrures tels que NH_3 , NaH , KH et PH_3 .
- Combiné avec l'oxygène, l'hydrogène donne le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .
- Avec des composés organiques il forme un mélange complexe de produits ; par exemple, en réagissant avec l'éthylène il produit C_2H_6 et C_4H_{10} .
- L'hydrogène réagit violemment avec des oxydants : les halogènes, les oxydes d'azote et les carbones insaturés ; avec une réaction exothermique.
- Quand l'hydrogène réagit avec l'oxygène, que ce soit par combustion ou dans une cellule électrochimique, le produit de la réaction est la vapeur d'eau ; à la température ambiante, la réaction est lente mais peut être accélérée par des catalyseurs comme le platine ou par une étincelle électrique

(Razafindrakoto I., 2018 ; Bouziane K., 2011)

1.4. Utilisations de l'hydrogène

Deux grandes familles d'usages doivent être distinguées : l'hydrogène énergie et l'hydrogène pour l'industrie. La recherche actuelle porte notamment sur la première utilisation pour obtenir un nouveau vecteur énergétique pour le stockage d'électricité, le power-to-gas ou la mobilité. Il est principalement valorisé en tant que matière première au sein de l'industrie.

L'hydrogène est aussi utilisé comme gaz vecteur dans la chromatographie en phase gazeuse en raison de sa pureté, sa faible viscosité et son inertie.

1.4.1. Utilisations dans les procédés chimiques

L'hydrogène est utilisé dans plusieurs domaines de la chimie.

- Pour l'hydrotraitement et l'hydrocraquage
- Pour la désulfuration des hydrocarbures qui s'effectue en deux étapes, l'hydrogénation catalytique (formation de H_2S en présence de Co-Mo ou Ni-Mo) suivie de l'élimination finale des composés soufrés (combinaison de H_2S avec ZnO à 400°C).
- Dans la production de gaz de synthèse : synthèse de l'ammoniac, du méthanol, du peroxyde d'hydrogène, de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique.
- Dans la production de l'acier : environ 10% de la production mondiale d'acier se fait par réduction du fer en présence d'hydrogène et aussi dans la production d'autres métaux tels que le tungstène, le molybdène, le nickel.
- L'hydrogène peut être utilisé pour la synthèse du méthane qui se divise en deux : la méthanation catalytique et la méthanation biologique.
- Pour l'hydrogénation des huiles pour avoir des graisses comestibles.

(Pyonnier, 2022 ; Bouziane K., 2011 ; Labbé J., 2006)

1.4.2. Utilisations dans le secteur énergétique

Pour l'utilisation de l'hydrogène comme énergie, on distingue : l'utilisation directe comme combustible dans un moteur à combustion interne et l'utilisation indirecte pour produire de l'énergie électrique ou thermique via une pile à combustible.

1.4.2.1. L'industrie aérospatiale

La plus importante utilisation énergétique de l'hydrogène concerne la propulsion d'engins spatiaux. Des unités de production d'hydrogène, d'oxygène liquides et de fluides (azote, hélium) fabriquent les ergols cryotechniques de l'étage principal des lanceurs, tels que :

- Une unité d'oxygène et d'azote liquide ;
- Une unité d'hydrogène liquide ;
- Une unité de vaporisation et compression d'hélium haute pureté, à 600 bar et 200 bar, associée à un pipeline de 11 km de long ;
- Une unité d'azote gazeux à 250 bar ;
- Une unité d'air comprimé de 12000 Nm^3/h .

(Viseur M., 2008 ; Labbé J., 2006)

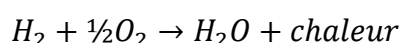
1.4.2.2. Pile à combustible

Une pile à combustible est un générateur d'électricité qui transforme directement l'énergie chimique d'un combustible en énergie électrique. Elle fonctionne selon le principe inverse de

l'électrolyse en produisant de l'électricité, de l'eau et de la chaleur à partir de l'hydrogène et de l'oxygène.

Le dispositif comporte essentiellement un électrolyte (milieu conducteur ionique acide ou basique), séparant une anode alimentée en hydrogène et une cathode alimentée en oxygène.

L'oxygène à la cathode attire les molécules d'hydrogène situés à l'anode. Pour rejoindre l'O₂, les molécules d'H₂ doivent se diviser en ions H⁺ car l'électrolyte bloque les électrons. Ces derniers passent donc dans un circuit extérieur générant un courant électrique tandis que de leur côté les ions H⁺ traversent l'électrolyte et rejoignent l'oxygène pour former de l'eau (H₂O).



RC.1.01

La production d'électrons à l'anode et leur consommation à la cathode assurent la différence de potentiel qui permet la circulation du courant lorsque la pile est alimentée en air et en hydrogène et qu'elle est placée en générateur dans un circuit électrique.

Dans une pile à combustible, l'énergie non convertie en électricité est émise sous forme de chaleur et est évacuée sous forme d'eau chaude ou de vapeur. Cette perte énergétique peut être limitée si l'on utilise la chaleur émise par la pile à des fins de cogénération, en chauffant de l'eau ou de l'air. Le rendement global va alors pouvoir atteindre 80 à 90%. (**Bouziane K.**, 2011 ; **Sahli M.**, 2010 ; **Stan C. I. P.**, 2008)

Les différents types de piles à combustible sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 1.02 : Différents types de piles à combustibles

Type de pile	Electrolyte	Electrodes	T(°C)	Domaine d'utilisation
Alcaline (AFC)	KOH	Pt, Ag	80	Espace, transports
Acide polymère (PEMFC et DMFC)	Nafion	Pt	80	Portable, transports, stationnaire
Acide phosphorique (PAFC)	H ₃ PO ₄	Pt	200	Stationnaire, transports
Carbonate fondu (MCFC)	Sels fondus	Ni	650	Stationnaire
Oxyde solide (SOFC)	Céramique	Ni	700 à 1000	Stationnaire, transports

Source : **Viseur M.**, 2008

Les piles à combustibles sont classées en fonction de leurs températures de fonctionnement, de leurs électrolytes et de leurs électrodes. Les contraintes de volume et masse, selon que l'application est mobile ou fixe, sont aussi à prendre en compte pour décider d'en faire usage.

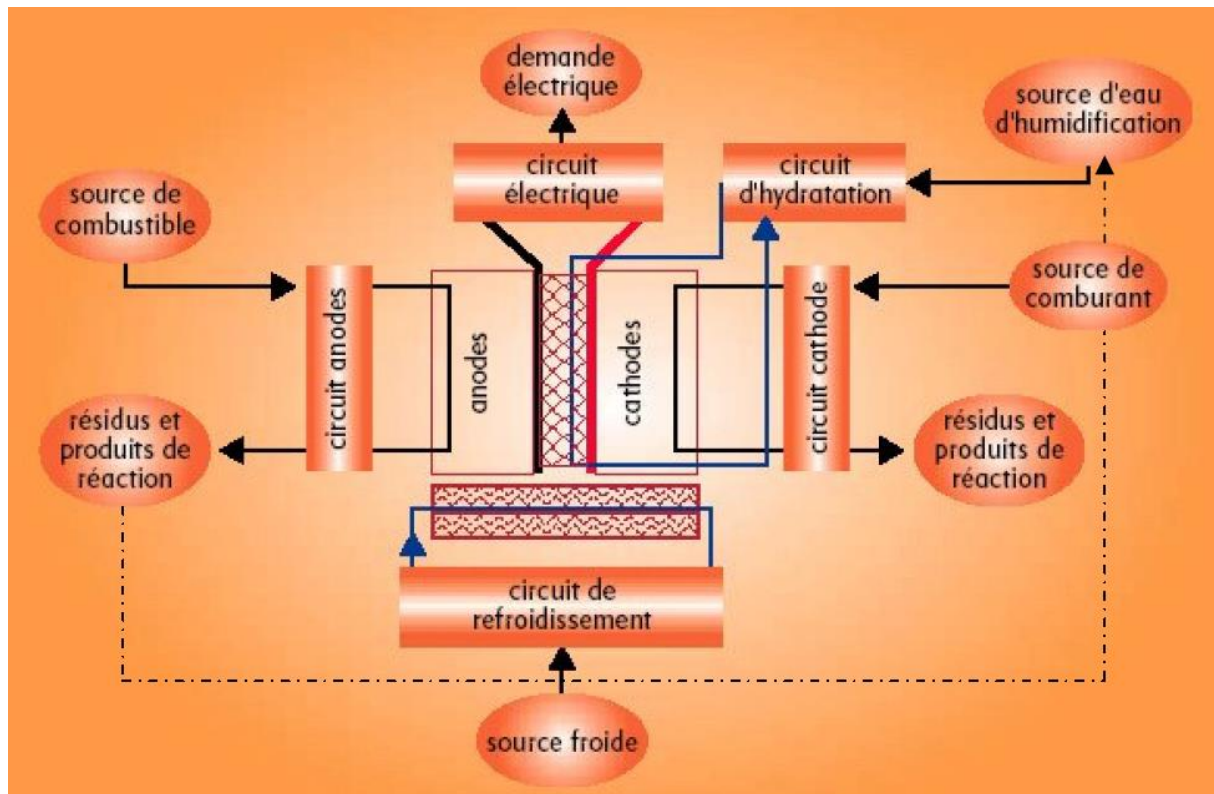


Figure 1.02 : Schéma d'une pile à combustible de type PEMFC

Source : Labbé J., 2006

La pile PEMFC ou Proton Exchange Membrane Fuel Cell est la pile à combustible sur laquelle les efforts de développement sont concentrés. Selon les grands constructeurs automobiles, la pile PEM a été retenue comme convertisseur électrochimique hydrogène-électricité des véhicules légers du futur.

1.4.2.3. Moteurs thermique à hydrogène

Tous les moteurs à combustion peuvent fonctionner à l'hydrogène pour produire de l'énergie mécanique en ne rejetant que la vapeur d'eau et quelques traces d'oxydes d'azote, ils n'émettent pas de CO_2 .

Convertir ces moteurs à l'hydrogène ne change rien au principe, cependant ils nécessitent quelques modifications :

- Il y est nécessaire d'avoir des injecteurs adaptés car le carburant introduit dans le cylindre est gazeux.
- L'hydrogène occupe un grand volume par rapport à celui qu'occupe l'essence lors de l'admission, cela diminue la quantité de fluide de travail (mélange air-hydrogène) à chaque cycle et réduit de 20 à 25% la puissance spécifique du moteur. Le rendement énergétique peut atteindre 36% en raison de la possibilité d'un taux de compression élevé.

- Pour éviter l'autoallumage et le retour de flamme vers le collecteur d'admission, il est nécessaire d'utiliser des électrodes de bougies en iridium ; aussi, le moteur doit être exempt de dépôts de carbone.
- Un réglage précis du moteur est indispensable pour éviter une combustion (environ six fois plus rapide que celle de l'essence), et pour minimiser les émissions d'oxydes d'azote.
- Les matériaux constituant le moteur doivent être résistants à l'hydrogène pour éviter les risques de corrosion fissurant.

Les véhicules fonctionnant à l'hydrogène peuvent être utilisés dans les transports routiers, maritimes, ferroviaires, aéronautiques et spatiales. (Viseur M., 2008)

1.4.3. Utilisations dans le secteur physique

L'hydrogène peut être utilisé dans le découpage par plasma ou il est mélangé avec d'autres gaz. Il est aussi utilisé comme fluide de refroidissement pour les supraconducteurs à l'état liquide et dans les centrales électriques à l'état gazeux.

La synthèse des nanotubes de carbones et de graphène nécessite l'utilisation de l'hydrogène. Les procédés de fabrication de semi-conducteurs utilisent des gaz actifs et un flux de gaz porteur contenant de l'hydrogène de haute pureté pour produire des dispositifs semi-conducteurs. (Pyonnier, 2022)

1.4.4. Usages médicaux et scientifiques

Depuis longtemps, l'hydrogène est utilisé dans le milieu médical et scientifique comme gaz d'étalonnage, pour le calibrage des instruments d'analyse ou pour alimenter certains dispositifs expérimentaux. L'utilisation de l'hydrogène comme molécule pour le traitement de certaines pathologies a été développée depuis environ une dizaine d'année. Des recherches ont révélé que l'hydrogène est un important facteur de régulation physiologique ayant des effets protecteurs antioxydants, anti-inflammatoires et anti-apoptotiques sur les cellules et les organes, avec des propriétés permettant d'atténuer diverses maladies. L'hydrogène thérapeutique a été appliqué par différentes méthodes d'administration, notamment l'inhalation directe, la consommation d'hydrogène dissous dans l'eau et l'injection d'une solution saline saturée en hydrogène. (Pyonnier, 2022)

1.5. Stockage de l'hydrogène

L'hydrogène n'étant pas une énergie primaire mais un vecteur d'énergie, il doit être stocké sous l'un ou l'autre état afin d'être utilisable à tout moment. L'hydrogène est le composé dont la densité d'énergie massique est la plus élevée parmi les combustibles courants (120 MJ/kg pour l'hydrogène, 50 MJ/kg pour le gaz naturel et 45 MJ/kg pour l'essence). Cependant, il possède la masse volumique la plus faible de tous ces combustibles et sa température d'ébullition est de 20K à pression atmosphérique.

L'hydrogène peut être stocké par des procédés physiques ou chimiques.

1.5.1. Procédés physiques

1.5.1.1. La compression

C'est la forme de stockage la plus utilisée, l'hydrogène est stocké sous forme gazeux à des pressions entre 200 à 700 bars. Il peut être stocké dans des petites bouteilles de 10l jusqu'à des grands réservoirs de 10.000l.

A une température de 293 K, la densité de l'hydrogène à l'état gazeux est de : de 0,0827 kg/m³ sous une pression de 1 bar, 14,49 kg/m³ sous une pression de 200 bars, de 23,66 kg/m³ sous une pression de 350 bars. Ainsi, 1 kg d'hydrogène occupera un volume de 12091L sous une pression d'un bar, de 69 L sous 200 bars et 42 L sous 350 bars. L'intérêt de stocker l'hydrogène sous pression réside dans le fait que l'on possède une grande maîtrise de la technologie et que le remplissage est très rapide. Cette technique présente des inconvénients certes, comme : la faible densité volumétrique, la nécessité de concevoir des réservoirs résistants aux chocs et adaptables aux véhicules pour les applications embarquées et la technologie des auxiliaires (valves, capteurs, détendeurs) doit être adaptée à ces hautes pressions. (Hirscher M., 2010)

1.5.1.2. La liquéfaction

Pour cette méthode, l'hydrogène est refroidi à -253°C et devient liquide ce qui lui confère une plus grande densité énergétique. Toutefois, ce mode de stockage requiert une grande quantité d'énergie pour le refroidissement (25% de l'énergie de combustion de l'hydrogène). L'hydrogène va se réchauffer, ce qui augmentera par la suite la pression au-dessus du liquide (pression de vapeur saturante) ; et afin de limiter cette surpression une fuite dynamique est créée (phénomène de « boil off »). Cette fuite se traduit par une perte d'hydrogène qui est de l'ordre de 1 à 2% par jour.

Pour éviter les pertes thermiques par convection, le réservoir qui est en acier ou matériaux composites, a une double paroi avec des super isolants ou de l'air liquide au milieu. La densité de l'hydrogène à l'état liquide à une température de 20K et une pression de 1 bar est de 71,1 kg/m³ (c'est à dire 1 kg d'hydrogène occupe un volume de 13 L), ce qui est bien supérieur à celle de l'hydrogène gazeux sous pression.

Les avantages de ce mode de stockage de l'hydrogène sont que : le réservoir nécessite moins de place qu'un réservoir sous pression, le remplissage est une technologie maîtrisée avec des stations-services spécialisées existantes. Les problèmes résident dans la nécessité d'utiliser des cryostats à forte isolation thermique, le boil off. (Schmitt MM. et Jonville P., 1975)

1.5.1.3. Stockage par adsorption sur charbons actifs

L'hydrogène peut être stocké dans du charbon actif par adsorption. Injectées sous pression, les molécules d'hydrogène se lient à la surface des micropores de ce matériau. A température et pression ambiantes, la quantité d'hydrogène stockée est très faible (de l'ordre de 0,5% massique), mais il est possible d'atteindre des densités énergétiques de 8% massique, à très basse température (-196°C, azote liquide) et haute pression (60 bars).

Plus récemment, les recherches se sont orientées vers les possibilités de stockage dans les nanofibres et nanotubes de carbone, qui à l'intérieur est constitué de pores microscopiques, l'hydrogène est adsorbé en surface. Le pouvoir de stockage est proche de 3% massique dans des conditions normales de température et pression, et pour augmenter les capacités il faut utiliser des conditions de température ou de pression plus contraignantes. De même que les nanotubes, les nanofibres ont la possibilité de stocker l'hydrogène. (Labbé J., 2006)

1.5.2. Procédés chimiques

1.5.2.1. Les hydrures

L'hydrogène peut être stocké dans les hydrures métalliques. En effet, l'hydrogène peut réagir de manière réversible avec certains métaux et alliages. L'hydrogène réagit avec différents types de poudres métalliques, ce qui crée un stockage solide à basse pression. Les hydrures métalliques ont une densité énergétique proche de celle de l'essence. Le stockage dans les hydrures fait appel à un réservoir rempli de certains métaux (V, Pd, Mg ...) qui peuvent stocker des atomes d'hydrogène dans leurs réseaux métalliques (insertion dans des sites tétraédriques ou octaédriques) et créer des liaisons chimiques.

La pression de dissociation est fonction de la température : pour des températures comprises entre 0 et 100°C, les pressions se situent entre 2 et 10 bars, mais elles atteignent 30 à 50 bars pour des températures plus élevées.

Le déstockage a lieu à basse pression. L'hydrogène absorbé doit être le plus pur possible pour ne pas détériorer les propriétés absorbantes du matériau. Les densités énergétiques sont faibles pour les hydrures basse température (1,5 MJ/kg), elles augmentent pour les hydrures à haute température (4 MJ/kg). Le poids d'hydrogène adsorbé, exprimé en pourcentage du poids de l'alliage métallique ou métal adsorbant demeure inférieur à 7,6%.

L'intérêt d'utiliser les hydrures métalliques pour stocker l'hydrogène est de minimiser le risque associé au stockage d'importantes quantités d'hydrogène, aussi le fait que les pressions mises en jeu sont faibles pour obtenir de l'hydrogène très pur. Cependant, elle présente aussi des inconvénients : la densité énergétique est encore limitée (140 kg/m³), la cinétique de remplissage est lente à basse température, le coût est élevé pour certains métaux (V, Zr, terres rares). (Sundén B., 2019 ; Stan C. I. P., 2008)

1.5.2.2. NaBH₄ : Hydrogen on demand™

Cette méthode de stockage est celle mise au point par 'Millenium Cell', qui envisage ce type de stockage pour des applications portables, stationnaires et automobiles.

Le procédé est fondé sur la réaction entre le borohydrure de sodium NaBH₄ et l'eau qui produit de l'hydrogène et du borate de sodium NaBO₂. Elle nécessite la présence d'un catalyseur qui peut être à base de cobalt ou de ruthénium.



L'avantage de ce procédé est qu'il permet l'utilisation d'un fluide non toxique, non inflammable, facilement manipulable qui peut être utilisé dans les applications automobiles et stationnaires et être stocké dans des réservoirs traditionnels. De plus, cette technologie produit un hydrogène totalement pur de CO et autres impuretés, à une température ambiante et une faible pression.

Toutefois, des challenges technologiques doivent encore être relevés. Des émissions spontanées d'hydrogène sont à éviter et des catalyseurs, moins coûteux que le ruthénium, doivent être développés (le cobalt requiert une température plus élevée). Enfin, le recyclage du NaBO₂ doit être envisagé. (Labbé J., 2006)

CHAPITRE 2 - PRODUCTION D'HYDROGENE

En 2020, la production annuelle mondiale d'hydrogène est d'environ 70.10^6 tonnes. Assurer une production durable, à grande échelle, à bas coût et ayant un impact environnemental réduit sont les principaux défis dans cette filière. [W6]

L'essentiel de l'hydrogène est produit à partir de combustibles fossiles : vaporeformage 70%, oxydation partielle 25%, reformage autotherme et gazéification du charbon ; hydrogène par la suite destiné à l'industrie du raffinage pétrolier et à l'industrie chimique pour la fabrication de l'ammoniac et du méthanol. Les éléments qui interviennent dans cette méthode de production sont : le gaz naturel (méthane), le gaz de synthèse, l'eau, un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone et en moindre proportion de dioxyde de carbone.

En outre, l'hydrogène peut aussi être produit à partir de l'eau : décomposition par cycle thermochimique ou par l'électrolyse ; et par des organismes biologiques.

2.1. Production d'hydrogène à partir des énergies fossiles

2.1.1. Le vaporeformage

Ce procédé a pour objectif de libérer une quantité maximale d'hydrogène dans l'eau et le combustible. Le vaporeformage consiste à faire réagir le méthane avec la vapeur d'eau sur un catalyseur à base de Nickel ; cette transformation a lieu à haute température, à pression modérée et selon une réaction endothermique.

Le reformage à la vapeur comporte 4 étapes :

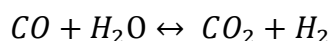
- La purification de la charge (désulfuration)
- Le vaporeformage proprement dite
- La conversion du CO
- La purification des gaz produits

La désulfuration est la réaction avec l'hydrogène pour séparer l'hydrocarbure de la sulfure d'hydrogène.

Les réactions qui interviennent dans ces étapes sont :



Avec $\Delta H^\circ (298K) = 206 \text{ kJ/mol}$



(Conversion du CO)

RC.2.02

Avec $\Delta H = -41 \text{ kJ/mol}$ si les réactifs sont sous forme gazeux et $\Delta H = -5,0 \text{ kJ/mol}$ si H_2O liquide

La première réaction du reformage a lieu vers $800-900^\circ\text{C}$ pour une pression de 20 à 30 bars, donnant un gaz riche en CO et en H_2 contenant aussi du CO_2 .

Il faut ensuite éliminer le CO par oxydation de celui-ci en CO_2 . Un gaz est alors obtenu, avec essentiellement H_2 , CO_2 , H_2O , du CO et du CH_4 en traces.

La purification du gaz se fait soit par l'adsorption des impuretés sur des lits de tamis moléculaire "PSA" (Pressure Swing Adsorption) soit avec des procédés cryogéniques : par refroidissement dans des échangeurs ou par méthanisation. (Godula A. et al, 2015 ; Sahli M., 2010]

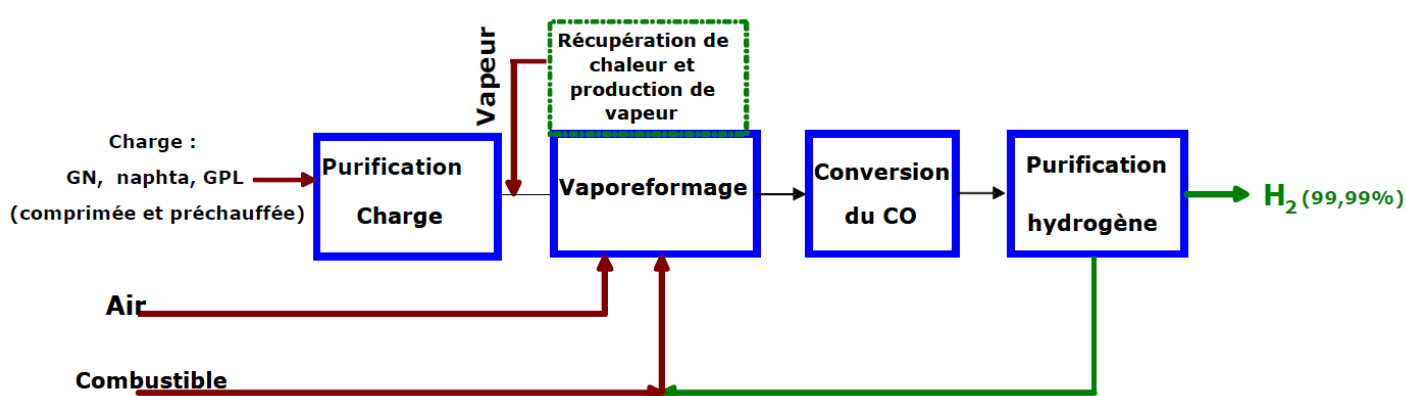


Figure 2.01 : schéma d'une installation de production d'hydrogène par vaporeformage

Source : Viseur M., 2008

Le gaz naturel, le méthane, le naphta ou autres hydrocarbures légers peuvent être la charge d'une unité de production ; la charge de référence étant le gaz naturel.

2.1.2. L'oxydation partielle

Ce procédé consiste à convertir des hydrocarbures en hydrogène et en oxydes de carbone. L'oxydation partielle des hydrocarbures est réalisée en présence d'oxygène en tant qu'oxydant et d'un modérateur de température (la vapeur d'eau), à haute température (1200 à 1500°C) et à pression élevée (20 à 90 bar ou plus). La réaction est exothermique et se déroule avec ou sans catalyseur en fonction de la charge et du réacteur utilisé.

L'oxydation partielle suit les étapes suivantes :

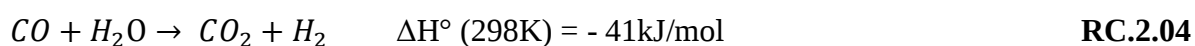
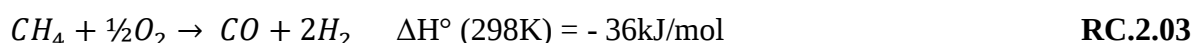
- Production d'oxygène
- Oxydation partielle
- Conversion du CO

- Désulfuration
- Purification des gaz produits conduisant à la production d'hydrogène

L'oxydation partielle peut être effectuée sur des produits plus ou moins lourds allant du gaz naturel aux résidus lourds, et même au charbon. (Lipman T. E. & Weber A. Z., 2019)

Oxydation partielle du gaz naturel :

La charge est essentiellement composée de méthane. Le procédé n'est généralement pas utilisé pour la production d'hydrogène mais pour les applications en chimie recherchant un rapport H_2/CO inférieur à 2. Les réactions sont :



La première réaction est exothermique est caractérisée par un rapport H_2/CO de l'ordre de 2. La deuxième réaction est également exothermique et presque complète.

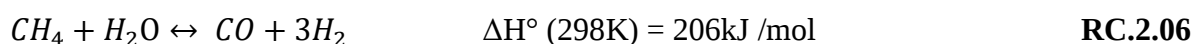
Pour le bilan des deux réactions, le rendement massique maximal en hydrogène par rapport au méthane est de 37,5%. (Tigreat D., 2008)



2.1.3. Reformage autotherme

Ce procédé consiste à mélanger le gaz naturel et l'oxygène pur à de la vapeur d'eau avant d'être préchauffés. Le reformage autotherme permet de compenser les réactions endothermiques du vaporeformage par les réactions exothermiques de l'oxydation partielle. Ils sont ensuite dirigés vers le réacteur pour la production de gaz de synthèse.

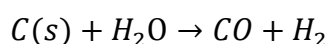
Le gaz obtenu comporte 68% de H_2 , 20% de CO , 10% de CO_2 , des traces de CH_4 et N_2 . Le rapport H_2/CO du gaz de synthèse peut être ajusté entre 1 à 3,5 selon les besoins de l'utilisateur final. (Bouziane K., 2011)



2.1.4. Gazéification du charbon

La gazéification est l'oxydation partielle de composés solides (charbon biomasse...), les étapes de gazéification du charbon sont donc assez similaires au procédé d'oxydation partielle des résidus de pétrole.

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



RC.2.08

Les gazéificateurs sont des réacteurs solide-gaz où ont lieu des réactions hétérogènes. Il existe trois types de gazéificateurs 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 gazéificateur à lit fixe de particules de charbon, le gazéificateur à lit fluidisé où le charbon est en suspension dans un courant gazeux et le gazéificateur à flux forcé où le charbon et le gaz s'écoulent à co-courant à grande vitesse. (Sundén B., 2019, Viseur M., 2008)

2.2. Production d'hydrogène à partir de l'eau

2.2.1. Décomposition de l'eau par cycle thermochimique

Pour réaliser la décomposition de l'eau à une température inférieure à celle de la décomposition directe, on procède à des cycles thermochimiques. Pour amener à la production d'hydrogène et d'oxygène, des substances chimiques sont introduites générant une série de réactions de combinaisons et de dissociations avec l'eau, sans que les espèces chimiques entrant en jeu dans le cycle n'apparaissent dans le bilan. Les réactifs initiaux autres que l'eau sont reconstitués et recyclés.

La réaction de base produisant de l'hydrogène et de l'oxygène est endothermique ; elle est complétée par une réaction exothermique au cours de laquelle les substances chimiques sont restituées à leur état initial (pression et température). (Werkoff F., 2007)

Trois cycles se distinguent, sur la base de critères techniques et économiques : le cycle iode-soufre, le cycle hybride soufre et le cycle UT-3.

2.2.1.1. Cycle Iode-Soufre

La production d'oxygène est générée par la décomposition d'acide sulfurique, tandis que la production d'hydrogène est obtenue par décomposition d'acide iodhydrique à haute température. (Werkoff F., 2007)

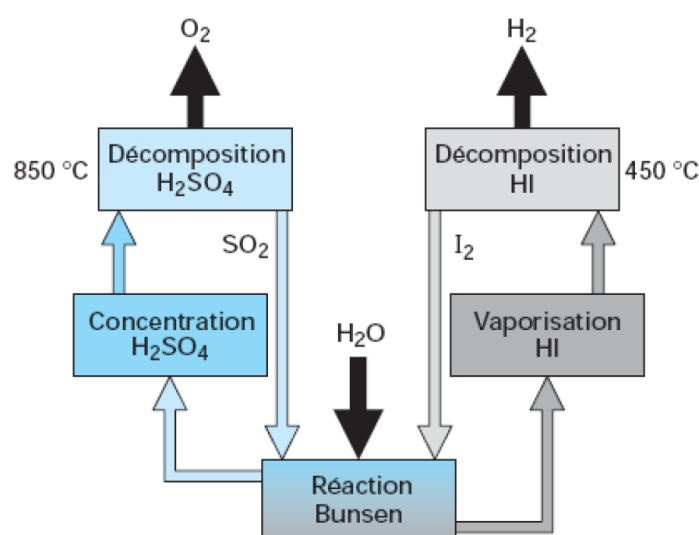
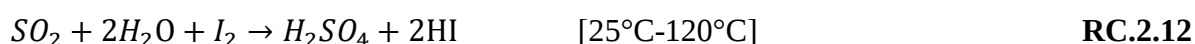
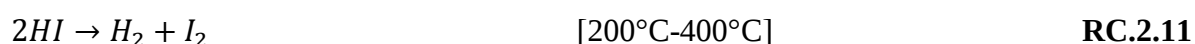
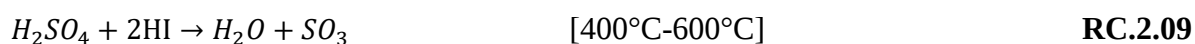


Figure 2.02 : Représentation schématique du cycle Iode-Soufre

Source : Viseur M., 2008

2.2.1.2. Cycle de Westinghouse (Hybride-Soufre)

Ce procédé est une variante du procédé iode-soufre dans laquelle la réaction principale est l'électrolyse du dioxyde de soufre : (Werkoff F., 2007)



2.2.1.3. Cycle UT-3

Quatre réactions chimiques interviennent, deux assurent la production d'oxygène et deux celle de l'hydrogène, dans deux réacteurs différents : (Werkoff F., 2007)



2.2.2. Photo-électrolyse de l'eau

C'est la dissociation de l'eau par le courant électrique produit par l'éclairement d'un photo-catalyseur à semi-conducteur.

Via des cellules photo-électrochimiques immergées dans un électrolyte aqueux et illuminées par la lumière solaire l'eau se décompose en hydrogène et en oxygène.

La force électromotrice minimale nécessaire aux cellules photo-électrochimiques pour dissocier la molécule d'eau est de 1,23 eV. (Alleau T., 2007)

Il existe quatre étapes de réactions :

- Production de paire d'électron sur la photo-anode soumise au rayonnement solaire qui provoque de lacune électronique
- Oxydation de l'eau à la photo-anode par les lacunes produisant des molécules d'oxygène
- Déplacement des électrons (via connexion électrique) et des protons H^+ (via électrolyte) vers la cathode
- Réduction des H^+ en H_2 .

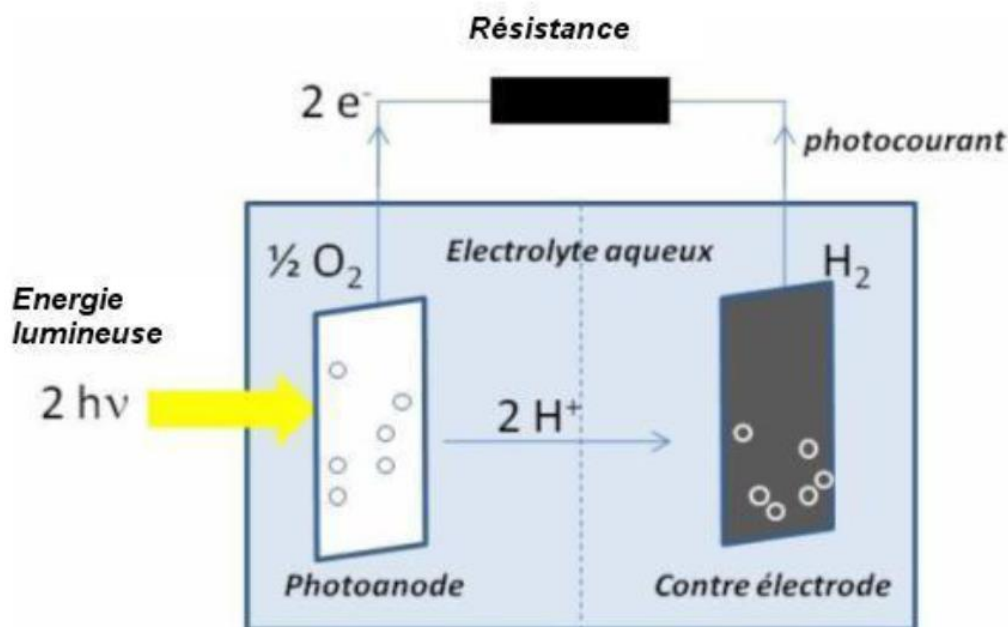


Figure 2.03 : Schéma de la photo-électrolyse de l'eau

Source : Sahli M., 2010

2.2.4. Electrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau est une mode de production d'hydrogène à priori propre permettant leurs applications pour des piles à combustible.

Grâce à l'énergie électrique, l'électrolyse de l'eau est un procédé électrochimique qui permet de décomposer l'eau en hydrogène et oxygène, selon les deux réactions chimiques :

À l'anode :



À la cathode :



La réaction globale d'électrolyse est donc :



A la cathode se produit la réduction de l'eau tandis qu'à l'anode l'oxydation des ions hydroxydes. 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.

A partir du type d'électrolyte, il existe différents types d'électrolyse : électrolyse à haute température, électrolyse à membrane échangeuse d'ions et électrolyse alcaline. (Schulz P., 2002)



Figure 2.04 : Electrolyse de l'eau

Source : www.alamy.com

Les méthodes de production de l'hydrogène peuvent être résumées en un seul schéma selon Klotz G.

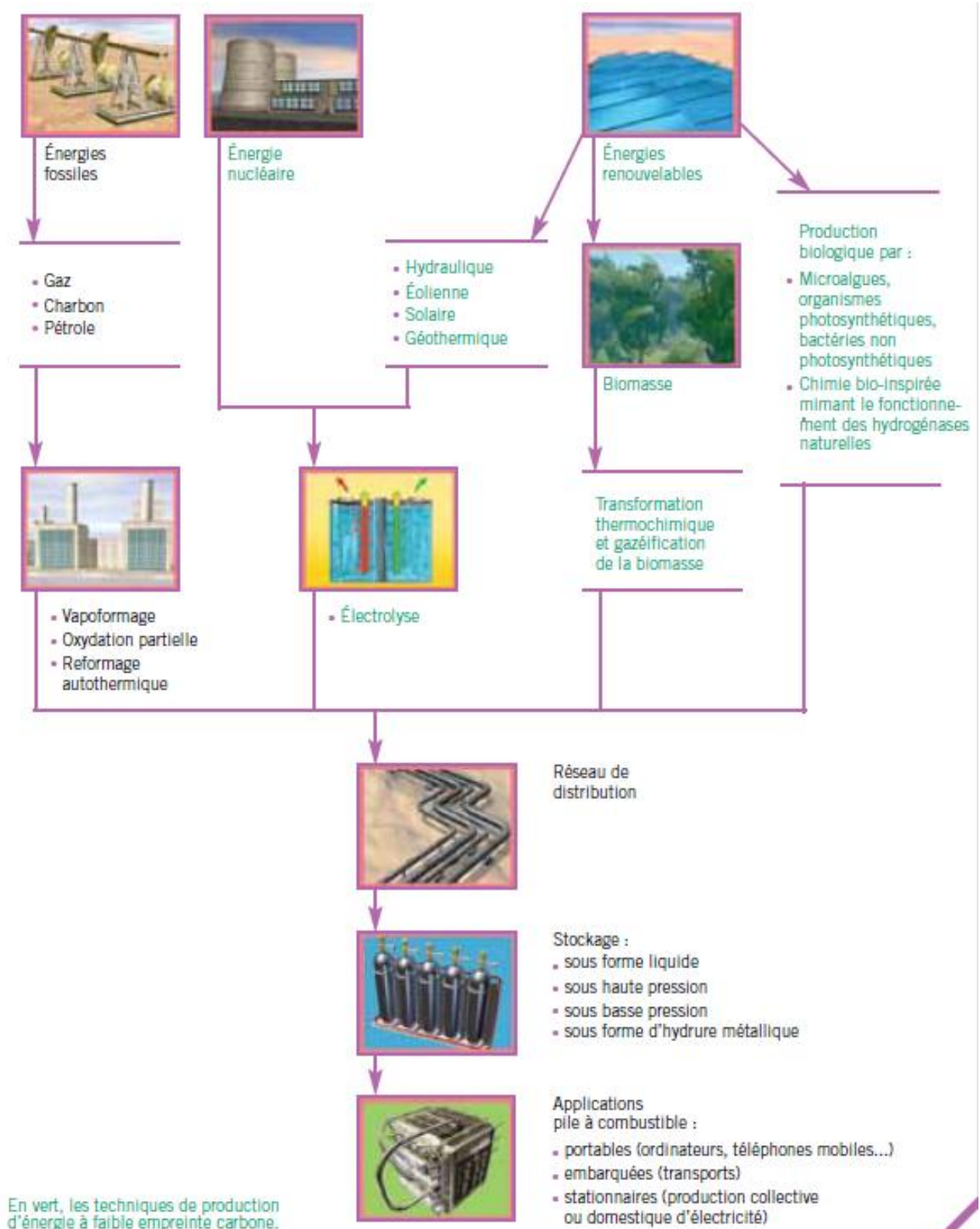


Figure 2.05 : Récapitulatif de la filière hydrogène

Source : Klotz G., 2013

2.3. Bio-production d'hydrogène par des microorganismes photosynthétiques

A partir de l'énergie solaire, les organismes photosynthétiques (algues vertes unicellulaires ou cyanobactéries) peuvent produire de l'hydrogène en utilisant l'eau comme donneur d'électrons et de protons sans le dégagement parallèle de CO₂. Le procédé est encore au stade l'expérimentation car l'hydrogénase est inhibée à cause de sa sensibilité face à l'oxygène qui se dégage par photosynthèse lors de la bio-photolyse de l'eau provoquant l'arrêt du dégagement d'hydrogène.

L'algue qui permet la réalisation de ces expérimentations se nomme « *Chlamydomonas reinhardtii* », elle possède une hydrogénase à forte activité couplée à la chaîne photosynthétique. Placée à la lumière, cette algue verte croît par photosynthèse normale mais une fois son milieu de culture modifié, sa capacité d'oxyder l'eau peut se faire décroître jusqu'à un point où sa production d'oxygène est égale à sa production par respiration.

Il est ainsi possible d'alterner les phases aérobies de constitution de biomasse (hydrates de carbone) et les phases anaérobies de production d'hydrogène où elle consomme tout l'oxygène du milieu et établit la synthèse de son enzyme de production d'hydrogène. Cet enzyme utilise les électrons réducteurs fournis par l'appareil photosynthétique pour fixer des protons et produire de l'hydrogène. L'utilisation de dérivateurs métaboliques (carence minérale en soufre) empêche la formation parallèle d'oxygène ; les cellules consomment alors, par respiration, plus d'oxygène qu'elles n'en produisent et les conditions d'anaérobies sont maintenues. (Viseur M., 2008)

2.4. Production d'électricité à partir d'énergie renouvelables

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

2.3.1. L'énergie éolienne

Les générateurs éoliens produisent 2000 à 3500 heures d'électricité par an en fonction du régime des vents avec une puissance unitaire allant jusqu'à 2,5MW. L'électricité produite peut être transformée en hydrogène par électrolyse de l'eau. (Bouziane K., 2011)

2.3.2. L'énergie hydraulique

Actuellement, l'énergie hydraulique est de très loin la première source d'électricité d'origine renouvelable ; la puissance installée dans le monde atteint 740GW pour une production annuelle de $2,7 \cdot 10^{12}$ kWh. Il faut noter que les sites à équiper sont généralement de plus en plus éloignés des centres de consommation d'où la nécessité de transformer cette énergie par l'intermédiaire du vecteur hydrogène en particulier. (Gupta R. B., 2009)

2.3.3. L'énergie solaire

Le solaire se présente sous deux formes : le solaire thermique et le solaire photovoltaïque. Le solaire thermique est réalisé à plus haute température (200-250°C) dans les pays à fort ensoleillement direct qui produira de l'électricité via une machine thermique, électricité qui par électrolyse fournira de l'hydrogène. Par ailleurs, la conversion de l'énergie solaire par l'intermédiaire d'une cellule photovoltaïque produit de l'électricité qui est utilisée sur place, soit réinjectée dans un réseau, soit pour fournir de l'hydrogène par électrolyse de l'eau. (Gupta R. B., 2009)

2.3.4. La biomasse

La biomasse est la plus hétérogène parmi toutes les sources d'énergie renouvelables. Les technologies d'exploitation de cette matière sont diverses : la combustion, la gazéification, la fermentation. Elle peut être utilisée pour produire de la chaleur, de l'électricité, et du carburant gazeux ou liquide. Puisque la conversion de la biomasse en hydrogène donne lieu à l'émission d'une quantité de CO_2 théoriquement équivalente à celle qui est nécessaire pour sa régénération, elle pourrait être une source d'hydrogène.

Elle peut produire de l'hydrogène de plusieurs façons :

- Par gazéification pour donner du gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) d'où l'on extrait l'hydrogène après purification.
- Par bio-photolyse de l'eau en utilisant certaines micro-algues ou certaines cyanobactéries.
- Par photo-décomposition de composés organiques par des bactéries.

(Bouziane K., 2011)

2.3.5. Le réacteur nucléaire

Quelle que soit la méthode, pour dissocier une mole d'eau il faut fournir une énergie égale à l'enthalpie ΔH à la température T de la réaction ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$). L'énergie nécessaire à

cette réaction est moindre lorsque l'eau est à l'état de vapeur si cette dissociation est réalisée à des températures élevées et/ou à des pressions basses.

Les réacteurs nucléaires qui produisent de la chaleur et de l'électricité sans émission de gaz à effet de serre peuvent dissocier l'eau pour la production d'hydrogène sans production d'électricité intermédiaire. L'avantage étant qu'ils consomment moins d'électricité qu'un électrolyseur classique (PEM ou alcalin) à condition d'augmenter l'apport de chaleur (**Werkoff F.**, 2007)

La production d'hydrogène s'oriente vers les recherches de développement suivantes :

- Electrolyse de l'eau en utilisant la capacité électrique excédentaire pendant les heures creuses
- Utilisation de la chaleur des réacteurs nucléaires pour le reformage à la vapeur du gaz naturel
- Electrolyse à haute température de la vapeur à l'aide de la chaleur et de l'électricité produite par les réacteurs nucléaires
- Production thermochimique à haute température à l'aide de la chaleur des réacteurs nucléaires. (**Sahli M.**, 2011)

CHAPITRE 3 - L'ELECTROLYSE DE L'EAU

En 1800, Nicholson et Carlisle sont les premiers à produire de l'hydrogène et de l'oxygène par électrolyse de l'eau et c'est en 1832 que Faraday a établi les lois quantitatives de l'électrolyse. C'est seulement en 1902 que le premier électrolyseur est commercialisé.

Le premier électrolyseur à grande échelle de production est de technologie alcaline à plaques monopolaires, installé au Canada en 1939. En 1948, une usine fabricant nommé Lurgi apporte une innovation en développant un procédé d'électrolyse sous pression permettant de faciliter le stockage des gaz produits et de fonctionner à plus haute température.

Le champ d'application de l'électrolyse s'est élargi, incitant les industriels et la recherche à développer des technologies innovantes. (Labbé J., 2006)

Aujourd'hui, l'électrolyse fournit seulement environ 4% de l'hydrogène du monde, lequel est fourni aux applications qui exigent de l'hydrogène de grande pureté.

L'électrolyse de l'eau est une réaction électrochimique de décomposition de l'eau en dihydrogène et dioxygène ; elle est rendue possible par le passage d'un courant continu à travers deux électrodes immergées dans un électrolyte liquide ou solide.

3.1. Principe de l'électrolyse de l'eau

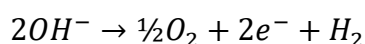
L'électrolyte en solution se dissocie en ions, qui rend la solution conductrice. Plus le nombre de particules dissociés en ions est élevé, plus la conductivité sera meilleure. La différence de potentielle appliquée entre les deux électrodes crée un champ électrique orienté dans le bain électrolytique. Ainsi les ions se mettent en mouvement : les cations (ions à charge positive) se dirigent vers la cathode et les anions (ions à charge négative) vers l'anode. (Le Boulzec H., 2016)

3.2. Aspect thermodynamique et cinétique

Un générateur électrique de courant continu fournit l'énergie nécessaire pour la dissociation de la molécule d'eau en ses constituants : hydrogène H_2 et oxygène O_2 .

En milieu basique, les ions OH^- prédominent donnant la réaction :

A l'anode :



RC.3.01

A la cathode :



En milieu acide, la décomposition de l'eau se déroule suivant les réactions suivantes :

A l'anode :



A la cathode :



La réaction globale s'écrit :



(Diaz C. C. H., 2011)

3.2.1. Tension de la cellule

3.2.1.1. Tension réversible

La tension réversible E_{rev} d'une cellule d'un électrolyseur correspond à l'énergie libre ΔG^0 nécessaire pour décomposer la molécule d'eau, définie par :

$$E_{\text{rev}} = \frac{\Delta G^0}{nF} \quad \text{F.3.01}$$

Avec E_{rev} : tension réversible [V]

ΔG^0 : variation de l'enthalpie libre liée à la réaction [J/mol]

F : constante de Faraday, $F = 96493 \text{ C/mol}$

n : Nombre d'électrons échangés lors de la réaction

La variation de l'enthalpie libre associée à la réaction s'exprime par :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad \text{F.3.02}$$

Avec ΔG^0 : variation de l'enthalpie libre associée à la réaction = 237 kJ/mol à 298K

ΔH^0 : variation de l'enthalpie associée à la réaction = 286 kJ/mol à 298K

ΔS^0 : variation de l'entropie associée à la réaction = 0,163 kJ/K/mol à 298K

La tension réversible est donc $E_{\text{rev}} = 1,229 \text{ V}$ à 298K. (Laurencelle F., 2001)

3.2.1.2. Tension thermoneutre

La tension thermoneutre correspond au fonctionnement isotherme de l'électrolyseur, elle ne dépend que faiblement de la température et est définie par :

$$E_{th} = \frac{\Delta H^0}{nF} \quad \text{F.3.03}$$

Avec : E_{th} : tension thermoneutre [V]

ΔH^0 : variation de l'enthalpie associée à la réaction [J/mol]

F : constante de Faraday, $F = 96493 \text{ C/mol}$

n : Nombre d'électrons échangés lors de la réaction

La tension thermoneutre est donc $E_{th} = 1,481 \text{ V}$ à 298K. (Labbé J., 2006)

Remarque :

Si $E_{rev} < U_{cellule} < E_{th}$: Un apport extérieur de chaleur est nécessaire aux cellules d'électrolyse.

Si $U_{cellule} > E_{th}$: La chaleur est alors produite par la réaction.

3.2.2. Tension pratique

Pratiquement la tension d'électrolyse est toujours supérieure à la tension réversible à cause de l'ensemble des irréversibilités présentes dans le procédé. (Sahli M., 2011)

Elle est définie par :

$$U = E_{rev} + \eta_a + \eta_c + R_0 j \quad \text{F.3.04}$$

Avec : E_{rev} : tension réversible [V]

η_a : surtension anodique [V]

η_c : surtension cathodique [V]

R_0 : résistance globale [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]

j : densité du courant [A/cm^2]

La densité de courant j est définie comme le courant traversé par unité de surface de l'électrode :

$$j = \frac{I}{S} \quad \text{F.3.05}$$

I : intensité du courant [A]

S : surface de l'électrode [cm^2]

3.3. Effet de la température et de la pression sur la tension d'électrolyse

3.3.1. Effet de la température

Selon des études expérimentales, lorsque la température de fonctionnement de l'électrolyseur augmente l'ensemble des irréversibilités présentes dans une cellule d'électrolyse diminue, telle que la résistance ionique qui est prépondérante, permettant de diminuer la tension pratique de l'électrolyseur et ainsi sa consommation énergétique. La tenue des matériaux de l'électrolyseur limite l'augmentation de température.

Il est nécessaire d'opérer l'électrolyse sous pression au-delà d'une certaine température, afin de réduire les pertes d'eau par évaporation. (Labbé J., 2006)

3.3.2. Effet de la pression

L'augmentation de la pression provoque une augmentation de la tension de l'électrolyseur et donc à diminuer son rendement énergétique. Dans la pratique, l'influence de la pression sur la tension de cellule dépend de la technologie de l'électrolyseur. Pour la technologie à plaques bipolaires, aucune influence de la pression n'est observée. C'est pourquoi les industriels tendent à développer des électrolyseurs à plaques bipolaires dont la pression de fonctionnement est supérieure à 30 bars, évitant ainsi la compression des gaz à forte pression qui est très énergivore. (Labbé J., 2006)

3.4. Effet de la pression sur la pureté des gaz produits

La pureté des gaz dépend à la fois de l'intensité et de la pression.

A faible intensité et à pression constante, le débit d'hydrogène produit est faible : car l'hydrogène passe à travers la membrane et corrompt la pureté de l'oxygène qui est produit au côté anodique. Entraînant ainsi une explosion si la concentration d'hydrogène dans l'oxygène atteint la valeur critique de 4% en volume.

D'un point de vue énergétique, l'augmentation de la pression de fonctionnement de l'électrolyseur est favorable cependant elle pénalise la qualité des gaz produits, à faible régime. (Khadidja B., 2011)

3.5. Les différentes technologies d'électrolyseurs

3.5.1. Electrolyseur à membrane échangeuse de protons (PEM)

3.5.1.1. Principe

Le principe est le même pour un électrolyseur PEM que pour une pile à combustible PEM. C'est son électrolyte solide constitué d'une membrane polymère qui caractérise principalement l'électrolyseur PEM, membrane souvent composée de polymères en acide sulfonique perfluoroalkyle. Elle assure la conduction des ions hydronium (H_3O^+) produits à l'anode et permet la séparation des gaz produits (H_2 et O_2), selon les réactions ci-dessous : (**Bessarabov D.** et *al*, 2016 ; **Rabih S.**, 2008)

À l'anode :



À la cathode :

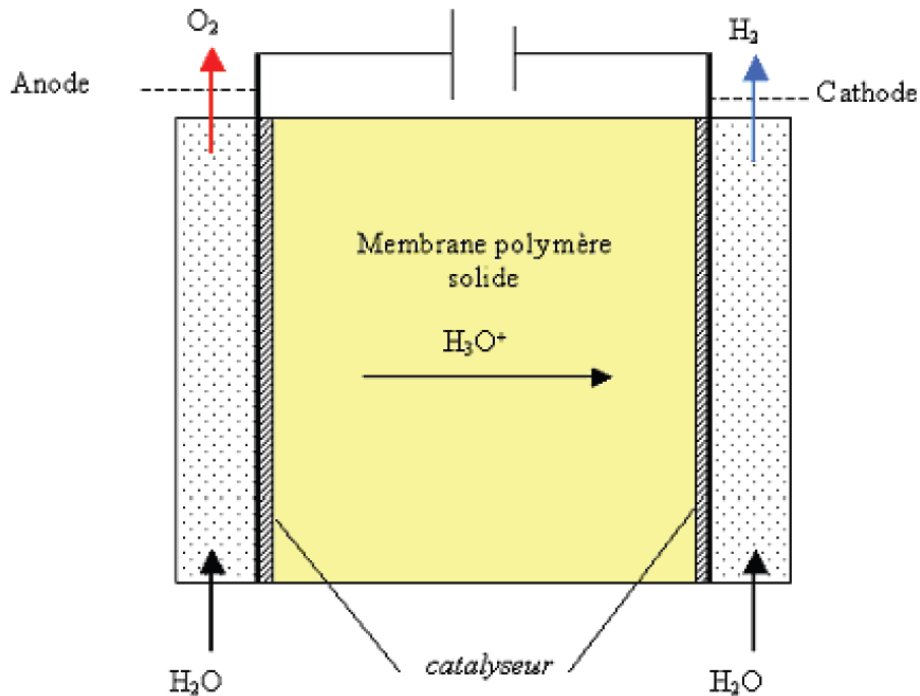


Figure 3.01 : Principe schématique de l'électrolyse PEM

Source : Labbé J., 2006

Les caractéristiques de la membrane et des catalyseurs utilisés influent sur la performance de l'électrolyseur PEM.

3.5.1.2. Les matériaux

Concernant les électrodes, l'anode est constituée d'un composite graphite-PTFE collé à un treillis en laiton ; la cathode est constituée de graphite poreux avec un dépôt catalytique de platine ou d'oxyde métallique. Le catalyseur est constitué d'oxydes de métaux nobles à base de Ruthénium et d'Iridium.

Jouant le rôle de conducteur protonique et de diaphragme, l'électrolyte de l'électrolyseur PEM est composé de polymères en acide sulfonique perfluoroalkyle SO_3H qui, sous l'action d'un champ électrique, se transforment en leur base conjuguée :



Au niveau de la membrane, la migration des ions H^+ est assurée par la transformation des groupements sulfoniques en ions SO_3^- . Elle doit être constamment humidifiée pour éviter la baisse de sa conductivité. La membrane la plus utilisée actuellement est le nafion® ($m=1100$ g/mol), un poly-perfluoroéthène constitué de substitution de chaînes perfluorées avec un groupement sulfonique en terminaison.

Ces électrolyseurs peuvent fonctionner à des courants très élevés et la perte ohmique à travers l'électrolyte est faible tant que la membrane utilisée est fine (3 à 30 μm d'épaisseur).

Le rendement global de l'électrolyseur est donc plus élevé puisque les pertes sont plus faibles. Les applications commerciales des électrolyseurs PEM sont très limitées, en raison des coûts de l'électrolyte et des électro-catalyseurs. (Bessarabov D. et al, 2016 ; Godula A. et al, 2015)

3.5.1.3. Caractéristiques de fonctionnement

L'électrolyse PEM s'effectue dans une gamme de températures variant entre 80 et 120 °C, la pression entre 0,1 à 0,7 MPa, la surface des électrodes jusqu'à 2500 cm^2 , la densité du courant de 1A/ cm^2 et le rendement énergétique est supérieur à 90 %. (Rozain C., 2013)



Source : <https://www.usinenouvelle.com/articleles-50-de-l-hydrogene-l-electrolyseur-pem-d-areva-h2gen-croque-par-gtt.N1028874>

L'électrolyseur PEM de ArevaH2Gen, seul fabricant en France, passe au stade industriel en se faisant racheter par une filiale de renommée mondiale dans les réservoirs pour le transport maritime. [W₅]

3.5.2. Electrolyse à haute température

3.5.2.1. Principe

L'électrolyse à haute température consiste à décomposer des molécules d'eau sous forme vapeur au niveau de la cathode, décomposition qui dépend de la nature de l'électrolyte assurant une conduction d'ions superoxydes O^{2-} ou une conduction protonique.

En fonction du type d'électrolyte, les réactions mise en jeu sont :

➤ Electrolyte à conduction d'ions superoxydes :

À l'anode :



À la cathode :

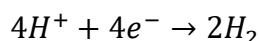


➤ Electrolyte à conduction protonique :

À l'anode :



À la cathode :



RC.3.12

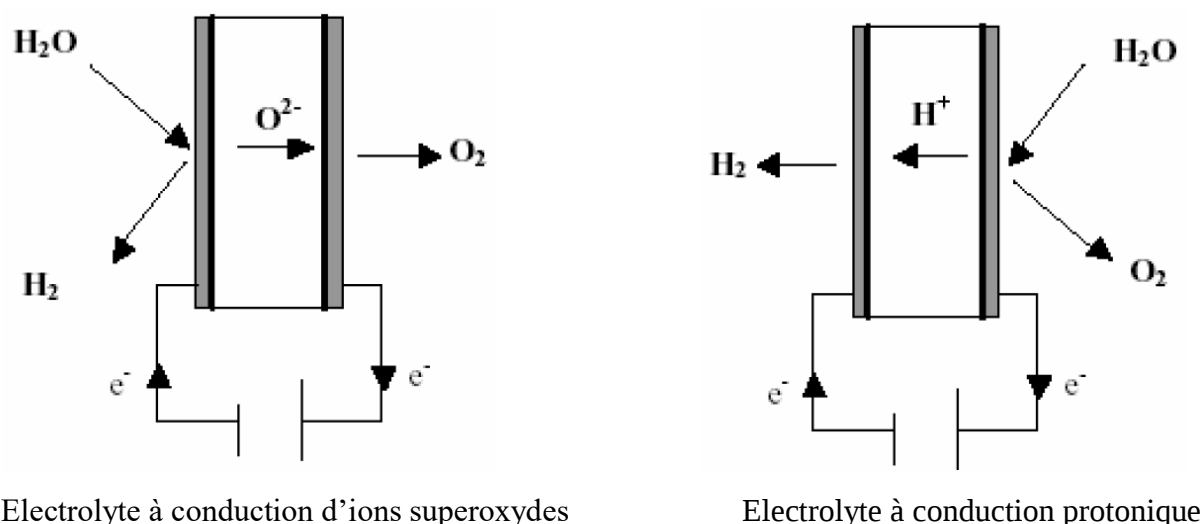


Figure 3.03 : Principe de l'électrolyse de l'eau à haute température

Source : Labbé J., 2006

L'énergie d'électrolyse est apportée à la fois par la chaleur et l'électricité, ce qui thermodynamiquement mène à croire l'électrolyse à haute température intéressante.

L'augmentation de la température permet d'un point de vue cinétique, de diminuer des surtensions d'électrodes et ainsi diminuer la consommation d'énergie électrique. (Godula A. et al, 2015 ; Derbal H., Min R. & M'Raoui A., 2005)

3.5.2.2. Les matériaux

Quant aux électrodes, l'anode est constituée de manganites ou de chromites de lanthane, avec comme catalyseur du nickel de Cermet ($Ni + ZrO_2$) ; la cathode est constituée de billes de nickel cofritté ou de cobalt ou de nickel de Cermet., avec comme catalyseurs des oxydes de cérium.

Pour un électrolyte à conduction d'ions superoxydes, une céramique en zircone est utilisée ; tandis que des oxydes de cérium et de zircone pour l'électrolyte à conduction protonique. Les matériaux en céramique sont utiles pour éviter les corrosions.

3.5.2.3. Caractéristiques de fonctionnement

L'électrolyse à haute température s'effectue dans une gamme de températures variant entre 700 et 1000 °C. La tension d'une cellule varie entre 0,8 et 0,9 V à courant nul, le rendement énergétique est compris entre 80 et 90 %.

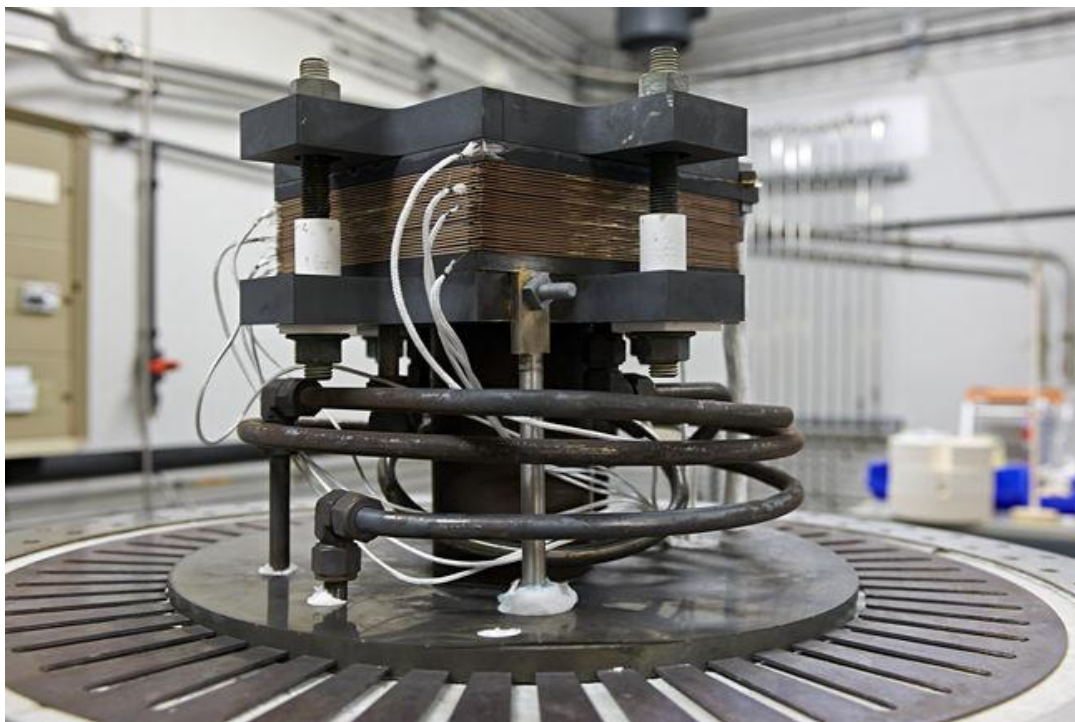


Figure 3.04 : Electrolyseur à haute température

Source : <https://www.blog.discoverthegreentech.com/electrolyse-haute-temperature-cea>

La CEA a récemment développé l'électrolyse à haute température proposant un incroyable rendement de 99% et développe plusieurs partenariats pour industrialiser cette technologie.

3.5.3. Electrolyse alcaline

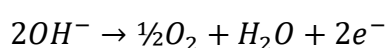
3.5.3.1. Principe

L'électrolyse alcaline bénéficie d'une très grande maturité industrielle car elle est la technologie la plus répandue pour la production d'hydrogène électrolytique.

Dans les cellules de l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin, l'eau est réduite par des électrons reçus par un circuit externe qui produit de l'hydrogène et des ions hydroxydes (OH^-). Les ions OH^- sont transportés à travers la solution liquide à l'anode, ce dernier est oxydé pour produire de l'oxygène. (Zhang L. et al, 2020 ; De Silva Y. S. K., 2017 ; Chennouf N., Settou N., Negrou B., Bouziane K., Dokkar B., 2013)

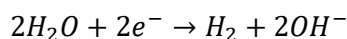
Les réactions mises en jeux sont :

A l'anode :



RC.3.13

A la cathode :



RC.3.14

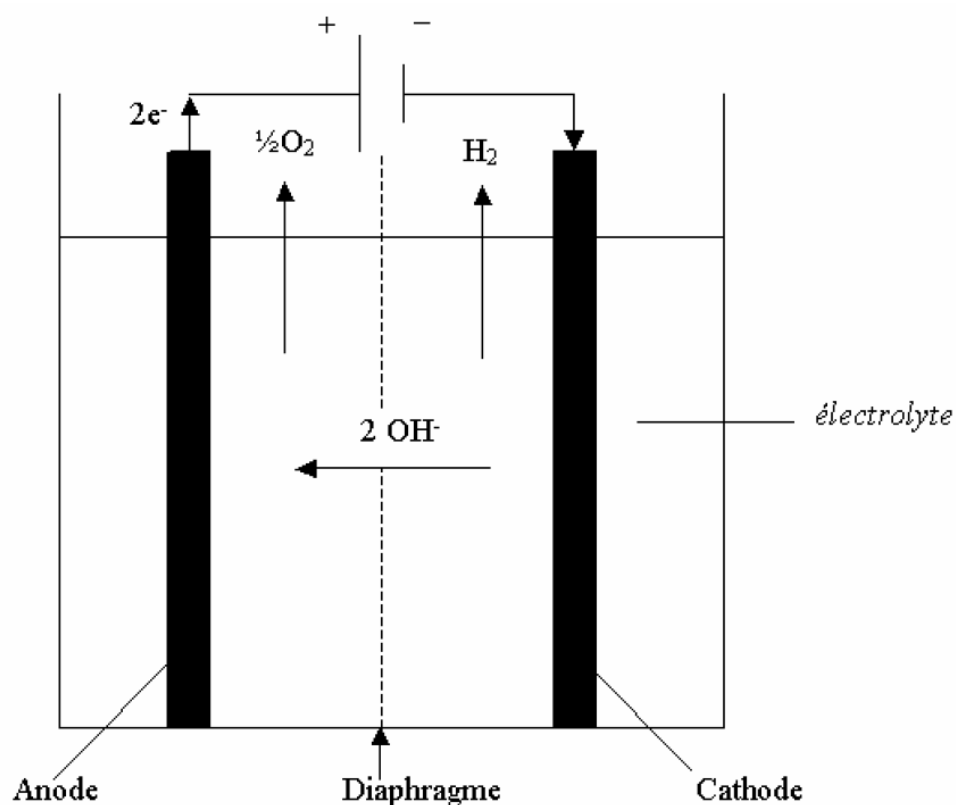


Figure 3.05 : Principe de l'électrolyse alcaline

Source : Labbé J., 2006

La conduction ionique est assurée par les ions hydroxyde OH^- et les ions potassium K^+ si l'électrolyte est une solution d'hydroxyde de potassium.

3.5.3.2. Les matériaux

Comme pour toute application électrochimique, les matériaux pour l'électrode doivent avoir une bonne résistance à la corrosion et une forte conductivité électronique. L'anode est généralement en nickel ou en acier doux ; la cathode est en acier nickelé ou en nickel massif. Un catalyseur en alliage de Ni-Co est déposé pour réduire les surtensions cathodiques.

Le diaphragme, fait de matière poreuse et isolant électriquement, est placé entre l'anode et la cathode pour éviter un court-circuit et éviter la recombinaison du H_2 formé à la cathode avec l' O_2 formé à l'anode. Il doit aussi avoir une très forte conduction ionique pour la transportation des ions OH^- de la cathode à l'anode. L'amiante étant le matériau le plus utilisé comme diaphragme jusqu'au milieu des années 90, les problèmes de santé relatifs à celle-ci ont conduit au développement de nouveaux matériaux de substitution. Aujourd'hui, les diaphragmes sont essentiellement constitués de d'oxydes de nickel.

L'électrolyte souvent utilisé est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH), sa concentration massique est déterminée afin que l'électrolyte présente une conductivité maximale à la température de fonctionnement de l'électrolyseur. Les concentrations typiques suivantes peuvent être notées :

- 25% en masse pour une température de 80 à 90°C ;
- 30-35% à 120°C ;
- 40% à 160°C.

Les concentrations en chlorures et en sulfates de l'électrolyte doivent être inférieures à 0,01 % en masse car ces composés détruisent la protection par nickelage des anodes. La quantité d'électrolyte dans la cellule doit être ajustée continuellement pour contrebalancer la perte à travers la production de gaz (typiquement 1 mg KOH par $\text{Nm}^3 \text{H}_2$) et doit être changée régulièrement à cause des impuretés accumulées par l'eau ou par les autres composants de l'électrolyseur. (Le Bideau D., 2021 ; Godula A. *et al*, 2015 ; Santos D. M. F. *et al*, 2013)

3.5.3.3. Caractéristiques de fonctionnement

La température de fonctionnement des électrolyseurs alcalins est généralement comprise entre 80 et 90 °C, la pression de fonctionnement s'échelonne de 1 à environ 30 bar d'où la nécessité d'une unité de compression pour le stockage à haute pression. [W₂]

Le rendement énergétique est compris entre 75 à 90 %, pour une durée de fonctionnement supérieure à 80 000 heures à 160 000 heures. (Labbé J., 2006)

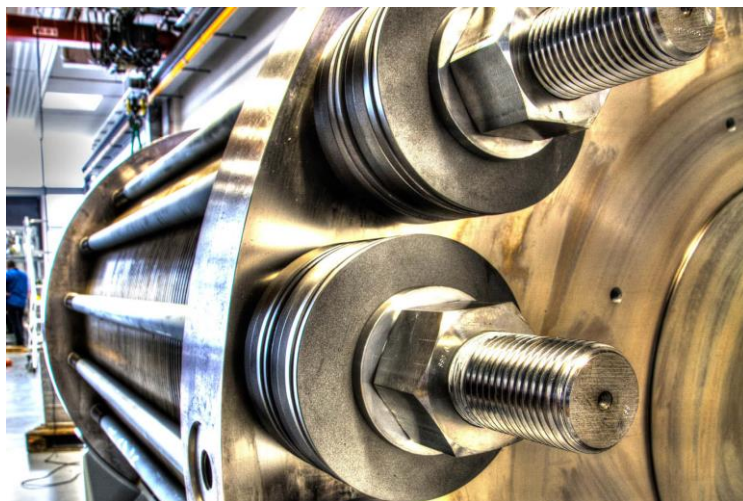


Figure 3.06 : Electrolyseur alcalin industriel

Source : <http://www.mcphy.com>

Les électrolyseurs McPhy sont les leaders de l'électrolyse alcaline sous pression produisant 0,4 à 800 Nm^3/h d'hydrogène à une pression de 1 à 30 bar.

3.6. Auxiliaires de l'électrolyseur

Le système électrolyseur est principalement composé de quatre sous-systèmes :

- L'électrolyseur lui-même
- Le système d'alimentation électrique : convertisseurs AC/DC et appareils de contrôle
- Le circuit hydraulique assurant la gestion des fluides (gaz et liquides)
- Le circuit de chauffage/refroidissement

(Andrianjatovo F., 2019)

Conclusion partielle de la première partie

Cette partie bibliographique a permis d'en savoir un peu plus sur l'hydrogène et les méthodes de sa production. Ce mémoire a été plus porté sur l'électrolyse de l'eau car cette méthode est certes la plus efficace pour avoir un hydrogène assez pur. Entre les trois technologies d'électrolyse présentées auparavant, travailler sur l'électrolyse en milieu alcalin est plus accessible et va faire l'objet de la prochaine partie, car les deux autres nécessitent des matériels assez difficiles d'accès.

Partie II :

Etudes

expérimentales

CHAPITRE 4 - CONCEPTION DE L'ALIMENTATION ELECTRIQUE

Pour un système électrochimique, l'alimentation électrique stabilisée est essentiellement composée d'un transformateur abaisseur de tension, d'un appareil de redressement et d'un appareil de filtrage.

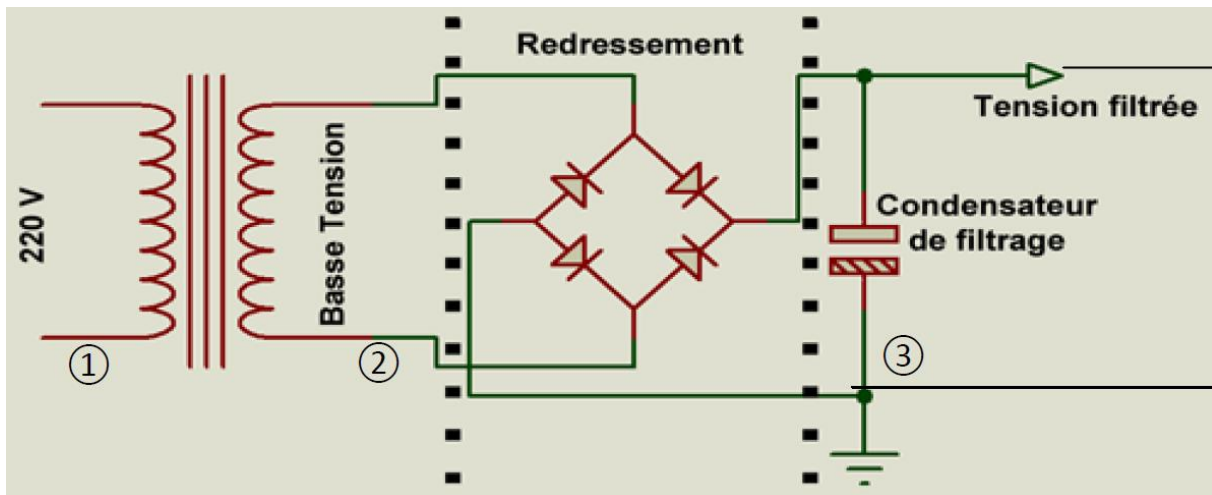


Figure 4.01 : Schéma de l'alimentation électrique

Source : Nissaraly H. F., Randriamikasy E., 2003

4.1. Le transformateur

Le transformateur est une machine électrique statique qui permet d'adapter une tension alternative en l'élevant ou en l'abaissant sans en modifier la fréquence.

4.1.1. Principe de fonctionnement

Le transformateur est constitué de deux bobines de fils de cuivre isolés, montées sur une armature en fer doux ; la bobine d'entrée est appelée primaire et celle de sortie est la secondaire. En déplaçant un aimant près d'une bobine, une tension variable dans la bobine est créée. La tension induite dans la bobine est due à la variation du champ magnétique de l'aimant que l'on déplace. C'est la variation du champ magnétique créé par le courant variable circulant dans la bobine primaire qui induit une tension variable dans la bobine secondaire.

Si le primaire est soumis à une tension alternative, le secondaire sera soumis à une tension alternative de même fréquence. La tension efficace obtenue au secondaire dépend du nombre de spires des bobines. [W7]

4.1.2. Calcul sur le transformateur

Le rapport de transformation k est le quotient de la tension au secondaire U_s qui est de la tension au primaire U_p :

$$k = \frac{U_s}{U_p} \quad \text{F.4.01}$$

4.1.2.1. Puissance d'un transformateur

La tension nominale d'un transformateur est une valeur optimale de tension appliquée à un enroulement et nécessaire à son bon fonctionnement. En général, la tension appliquée à un transformateur peut être plus ou moins grande que sa tension nominale. Cependant, elle ne doit pas excéder 110 % de la tension nominale, puisque le transformateur devient alors en saturation. Par ailleurs, le courant qui circule dans l'enroulement dégage de la chaleur, qui doit être limitée pour ne pas endommager l'enroulement ainsi que la structure du transformateur. C'est pourquoi une valeur de puissance admissible est attribuée à chaque transformateur. Cette attribution a pour but de limiter à la fois la tension appliquée et le courant débité pour chacun des enroulements d'un transformateur. (Nissaraly H. F., Randriamikasy E., 2003)

- Puissance au secondaire

$$P_2 = U_2 \cdot I_2 \quad \text{F.4.02}$$

U_2 : tension à la sortie du secondaire [V]

I_2 : courant maximal circulant dans le secondaire [A]

- Puissance au primaire

$$P_1 = 1,20 \cdot P_2 \quad \text{F.4.03}$$

Le coefficient 1,20 est un terme correctif pour tenir compte des diverses pertes par effet Joule et par effet de Foucault.

4.1.2.2. Calcul du nombre de spires dans les enroulements

- Nombre de spires au secondaire :

$$n_2 = n \cdot U_2 \quad \text{F.4.04}$$

Avec :

$$n = \frac{10^8}{4,44.B.S.f} \quad \text{F.4.05}$$

B : Induction magnétique = 10.000 Gauss

S : Section du noyau :

$$S = 1,25\sqrt{P_1} \quad \text{F.4.06}$$

f : Fréquence du réseau 50 Hz

- Nombre de spires au primaire :

$$n_1 = 1,1 \sqrt{2}.n.U_1 \quad \text{F.4.07}$$

4.1.2.3. Diamètre des fils de cuivre des enroulements

- Diamètre des enroulements secondaires

Par la relation entre l'intensité et la densité de courant, on a :

$$S_2 = \frac{I_2}{j} \quad \text{F.4.08}$$

$$d_2 = 2 \sqrt{\frac{S_2}{\pi}} \quad \text{F.4.09}$$

- Diamètre des enroulements primaires

L'intensité primaire I_1 peut être calculée par la relation :

$$I_1 = \frac{P_1}{\sqrt{2}U_2} \quad \text{F.4.10}$$

D'où la section s'en déduit :

$$S_1 = \frac{P_1}{\sqrt{2}.U_2.j} \quad \text{F.4.11}$$

Et

$$d_1 = 2 \sqrt{\frac{S_1}{\pi}} = \sqrt{\frac{P_1}{\pi.j.U_2}} \quad \text{F.4.12}$$

4.1.2.4. Rendement d'un transformateur

Dans la pratique, il y a des pertes de puissance causées par la résistance des fils dans les enroulements et par la fuite magnétique dans le noyau. Autrement dit, la puissance fournie à la charge par l'enroulement secondaire est toujours inférieure à celle qui alimente le primaire. Le rendement du transformateur est déterminé par le rapport de ces puissances défini par :

$$\eta\% = \frac{P_2}{P_1} \times 100$$

F.4.13

4.2. Le pont redresseur

Un redresseur est un dispositif électrique permettant de transformer les sources de courant alternatif en courant continu.

Les redresseurs utilisent une ou plusieurs diodes comme composant de base. La diode est constituée d'un matériau semi-conducteur (silicium) rendu dissymétrique par l'ajout de faibles quantités d'impuretés. Il en résulte que le courant ne passe dans la diode qu'à sens unique. La diode est donc passante ou bloquée.

La tension redressée mono alternance est moins efficace que la tension alternative, puisque le courant ne circule que la moitié du temps.

Pour améliorer l'efficacité, un pont de diodes est utilisé, appelé pont de Graëtz, formé de 4 diodes. Il y a deux entrées où doit arriver la tension alternative (secondaire d'un transfo ou secteur) et des sorties "+" et "-" où sort la tension continue. En fait, cette tension n'est pas continue, mais elle est de signe constant. Un condensateur de filtrage est souvent ajouté entre le "+" et le "-" du pont pour lisser la tension. (Grabowski B., Ripoll C. et al., 2008)

4.2.1. Principe de fonctionnement

Deux cas sont à envisager selon le signe de la tension alternative d'entrée.

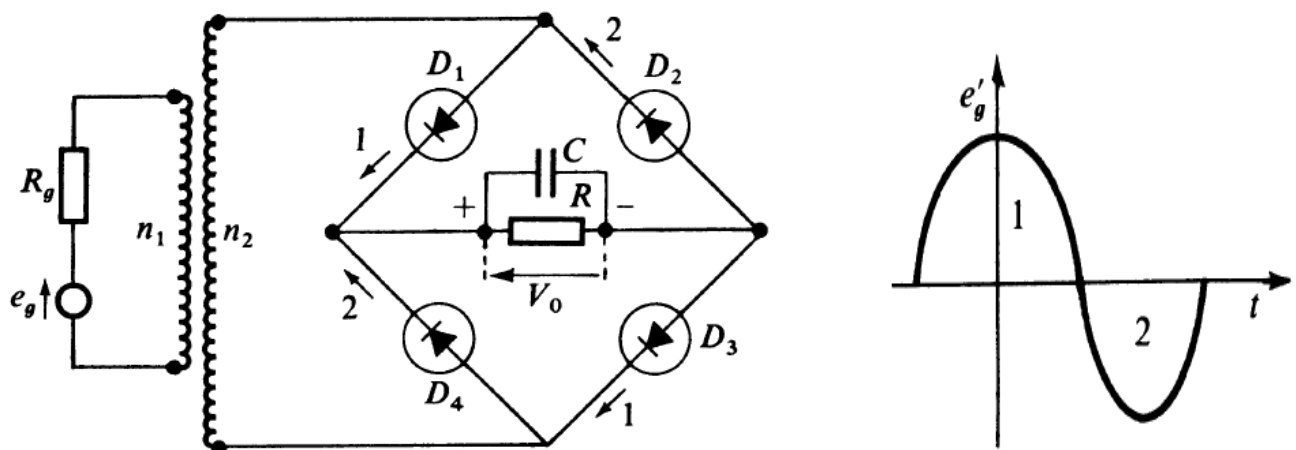


Figure 4.02 : Schéma du principe de fonctionnement d'un redresseur

Source : Nissaraly H. F., Randriamikasy E., 2003

Dans le cas où la tension d'entrée est positive (1), D_1 et D_3 sont passantes. D_2 et D_4 sont bloquées.

Inversement, dans le cas où la tension d'entrée est négative (2), D_2 et D_4 sont passantes. D_1 et D_3 sont bloquées.

➤ Avantages du pont :

- Mise à profit des deux alternances de la tension, contrairement à une simple diode
- Tension inverse maximale V_{max} (et non $2 \cdot V_{max}$ comme une simple diode)

➤ Inconvénients du pont :

- Chute de tension de 1.4V au lieu de 0.7V (diode simple) : problématique si la tension à redresser est faible.
- Tension de sortie non réglable qui est :

$$1.41 \times V_{eff} - 1.4 \quad \text{F.4.14}$$

- Pointes de courants si un condensateur de filtrage est utilisé.

4.2.2. Calcul sur le redresseur

Tension inverse minimale :

$$U_{min} = 2,2 \sqrt{2} U_2 \quad \text{F.4.15}$$

Courant direct continu :

$$I_{direct} = 1,1 \cdot I_2 \quad \text{F.4.16}$$

4.3. Lissage d'une tension redressée

Une tension redressée a toujours le même signe mais elle n'est pas continue puisqu'elle varie de 0 à U_m . Pour obtenir une tension continue, il reste une étape : le lissage. Il consiste à empêcher les variations brutales de tension.

4.3.1. Fonctionnement d'un condensateur

Un condensateur est un composant électronique capable de stocker de l'énergie sous la forme d'un champ électrostatique, entre deux armatures métalliques conductrices séparées par un isolant (diélectrique, qui peut être solide, liquide ou gazeux). Sa représentation symbolique dans les schémas (deux traits parallèles) montre bien l'absence de contact entre les deux armatures. L'ensemble est enroulé en cylindre pour limiter l'encombrement.

Un condensateur fonctionne comme un accumulateur capable de stocker de l'énergie et de la restituer plus tard. C'est simple : quand un condensateur est alimenté, il se charge. Quand il ne l'est plus, il reste chargé. Quand il est branché sur une résistance, il se décharge. [W₇] [W₈]

4.3.2. Capacité d'un condensateur

La quantité d'électricité Q que le condensateur emmagasine est proportionnelle à la différence de potentiel U entre ses 2 deux armatures et à la capacité C du condensateur :

$$Q = C \times U \quad \text{F.4.17}$$

Q : quantité d'électricité [C] et $Q = I \times t$

C : capacité [F]

U : tension [V]

Pour augmenter la capacité d'un condensateur, il faut agrandir la surface des conducteurs et diminuer la distance qui les sépare. (**Grabowski B., Ripoll C.** et *al.*, 2008 ; **Nissaraly H. F., Randriamikasy E.**, 2003)

L'énergie W stockée dans un condensateur dépend de la charge Q accumulée et donc de la tension U à ses bornes :

$$W[J] = \frac{1}{2}QU = \frac{1}{2}CU^2 \quad \text{F.4.18}$$

4.3.3. Lissage de la tension redressée

Un condensateur est placé en dérivation à la sortie du pont de redressement.

- De 0 à t_1 , le condensateur se charge "rapidement" en suivant les variations de la tension en sortie du pont.
- De t_1 à t_2 , le condensateur se décharge "lentement" dans le récepteur R_C et bloque les diodes du pont car la tension à l'entrée du pont chute plus rapidement que celle du condensateur. Ici, c'est le condensateur qui fournit l'énergie à la charge R_C .
- De t_2 à t_3 , la tension redressée devient supérieure à celle du condensateur, celui-ci se recharge rapidement en suivant la tension redressée.

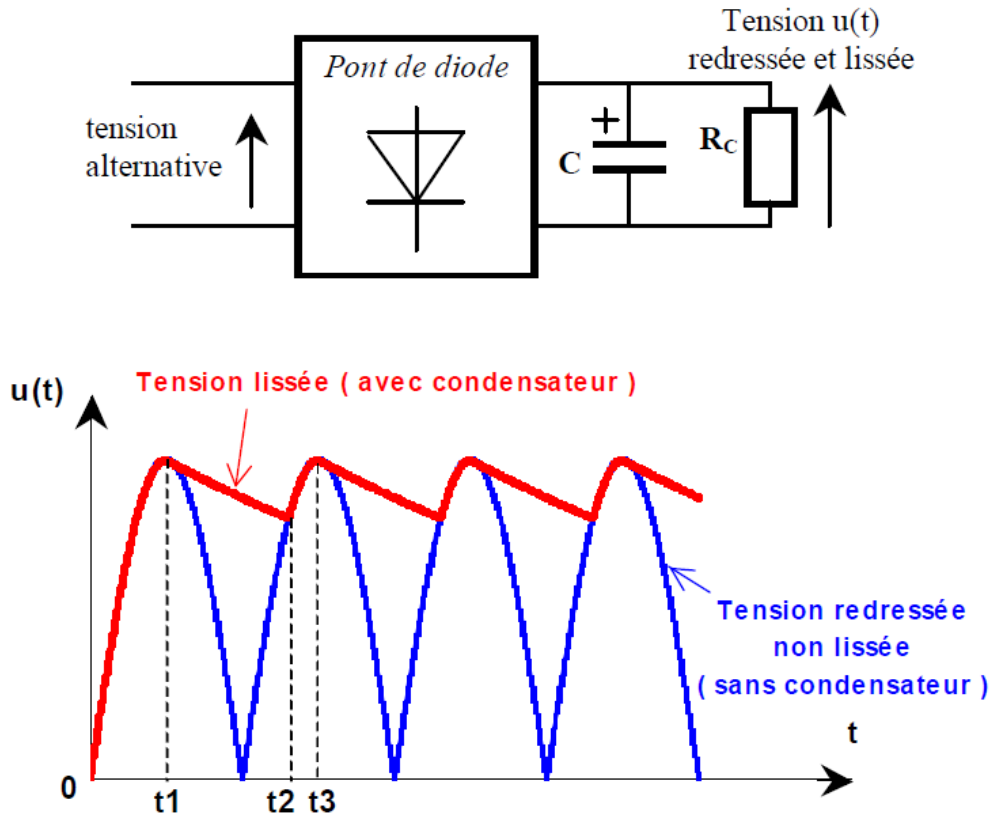


Figure 4.03 : Lissage d'une tension redressée

Source : <http://cbissprof.free.fr>

Plus la capacité du condensateur est grande, plus celui-ci va lisser la tension. La qualité du lissage dépend aussi du courant consommé et de la fréquence : plus le circuit consomme du courant plus le condensateur se déchargera vite, et plus la fréquence est élevée plus il sera rechargé souvent.

On rappelle que le choix du condensateur est basé sur sa tension de service minimale ($U_{\min} = \sqrt{2} \cdot U_2$) et sa capacité.

En résumé, un adaptateur secteur est constitué d'un transformateur qui abaisse la tension alternative, suivi d'un pont de diodes qui redresse cette tension et d'un condensateur qui lisse la tension redressée. [W₈] (Grabowski B., Ripoll C. et al., 2008)

CHAPITRE 5 - MONTAGE DE L'ELECTROLYSEUR

Un électrolyseur est un dispositif qui sert à extraire forcément un élément chimique à l'aide d'un courant électrique. Il est composé d'une alimentation électrique, de deux électrodes et d'une solution conductrice de l'électricité appelée électrolyte. L'alimentation électrique débite un courant électrique vers les deux électrodes immergées dans la solution conductrice, à cause de la migration électronique à travers celle-ci, les ions positifs se déplacent vers la cathode et les négatifs vers l'anode. Il y a formation de dépôts de minerais ou d'ébullition des gaz au niveau des électrodes selon le type des ions existants dans la solution.

5.1. L'électrolyte

La réalisation d'une électrolyse alcaline impose un électrolyte alcalin ; le choix entre la potasse KOH et la soude NaOH qui sont toutes deux des bases fortes est à faire.

Le choix se porte de préférence sur des solutions de potasse au lieu de solutions de soude, car :

- Pour une température donnée, sa conductivité est supérieure à celle de la solution de soude ($7,3 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ pour KOH et $5,01 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ pour NaOH) ;
- Elles ont en général une teneur plus faible en impureté selon le chlorure lié à la fabrication de l'hydroxyde ;
- Leur pression de vapeur saturante est inférieure pour une même température, ce qui permet de réduire le débit d'eau de réfrigération destinée à condenser la vapeur entraînée par l'hydrogène



Figure 5.01 : Hydroxyde de potassium ou potasse KOH

Source : Auteur

Il est souhaitable d'éviter les renouvellements trop fréquents de la solution d'hydroxyde de potassium.

5.2. Préparation de l'électrolyte

L'hydroxyde de Potassium est un produit très hygroscopique qui absorbe rapidement l'humidité de l'air ainsi que le dioxyde de carbone pour former le carbonate de potassium. La dissolution de la potasse dans l'eau s'accompagne d'une libération très importante de chaleur : réaction exothermique.

Pour y palier, il faut verser lentement et progressivement l'hydroxyde de potassium dans l'eau par petites quantités tout en agitant jusqu'à dissolution totale de celle-ci.

5.3. Les électrodes

Les électrodes sont des métaux qui conduisent le courant des électrolytes. Les métaux précieux comme l'or et le platine sont plus efficaces comme électrodes d'un électrolyseur mais sont difficiles à trouver et sont très onéreux. L'utilisation de l'acier inoxydable est très répandue dans le monde de l'électrolyse grâce à sa conductivité électrique et à sa résistance à l'effet de corrosion. De plus, il est chimiquement inerte vis-à-vis de la solution de potasse. La durée de vie d'une électrode dépend de son caractère corrosif et du type d'électrolyte.

Conformément à la norme européenne EN 10088-1, un acier est classé acier inoxydable s'il contient au minimum 10,5% en masse de Chrome, moins de 1,2% de Carbone et le reste c'est du Fer. C'est le Chrome qui donne aux aciers inoxydables leur résistance à la corrosion : il réagit avec le dioxygène de l'air et forme une couche d'oxyde de Chrome qui sépare l'acier de son milieu : couche d'oxyde protectrice. Le Fer constituant majoritaire de l'acier s'oxyde facilement ; la rouille qui s'effrite ou se dissout dans l'eau dégrade la pièce. Il faut choisir le type d'acier inoxydable qui contient une quantité importante de Chrome pour éviter la corrosion. L'électrode en acier inoxydable utilisée pour la réalisation de cet électrolyseur est un tige d'amortisseur.

La vitesse de l'électrolyse dépend de la conductivité électrique des électrodes.



Figure 5.02 : Tige d'amortisseur en acier inoxydable

Source : Auteur

Distance entre la cathode et l'anode

La résistance R de la solution entre les électrodes est proportionnelle à la résistivité ρ de cette solution, elle augmente avec la distance l entre les électrodes et diminue quand la surface s de ces électrodes augmente.

$$R = \rho \cdot \frac{l}{s} \quad \text{F.5.01}$$

L'anode va donc être placée à 10 cm de la cathode.

5.4. La cuve électrolyseur

Comme la potasse est très corrosive, il est nécessaire d'opter un matériau approprié pour la cuve électrolyseur. L'hydroxyde de potassium et ses solutions aqueuses dégradent certains plastiques mais n'attaquent pas le polychlorure de vinyle, le polypropylène, le polyéthylène haute densité ni les polytétrafluoroéthylènes (PTFE) et autres polymères fluorés.

Un bac en polypropylène transparent a été choisi, ce qui permettra de voir les réactions à l'intérieur de l'électrolyseur : dégagement d'hydrogène et d'oxygène.



Figure 5.03 : Cuve en polypropylène

Source : Auteur

D'autre part le polypropylène a les propriétés suivantes :

- Très grande dureté
- Très bonne résistance à hautes températures
- Grande résistance aux agents chimiques
- Résistance à la fissuration

5.5. Système d'évacuation et stockage des gaz produits

Comme l'insertion d'une membrane entre les deux électrodes ralentit la production des gaz, la séparation de deux électrodes entre deux compartiments différents est une méthode plus efficace. Cette séparation n'est pas forcément une membrane conductrice de l'électricité mais on laisse un espace au fond du récipient. Cet électrolyseur est alors bien placé verticalement pour permettre la montée des deux gaz. Deux bouteilles en plastique transparent sont reliées à des tuyaux pour conduire les gaz dans les systèmes de stockage.



Figure 5.04 : Système de récupération des gaz produits

Source : Auteur

L'hydrogène que l'on récupère du premier tuyau peut s'accompagner de vapeur d'eau et de mousse. Pour le déshumidifier, le gaz produit à la sortie de l'électrolyseur passe d'abord dans un bocal rempli à moitié d'eau glacée, pour que le gaz une fois sorti soit exempt d'humidité.



Figure 5.05 : Déshumidification de l'hydrogène sortie de l'électrolyseur

Source : Auteur

5.6. Quantité de courant et volume de gaz produit

Lorsqu'un courant d'intensité constante I traverse un électrolyseur pendant un temps t , la quantité de courant mise en jeu est définie par la loi de Faraday [W4] :

$$Q = I.t \quad \text{F.5.02}$$

Q : quantité de courant [C]

I : intensité du courant qui traverse la cellule [A]

t : temps [s]

Voici la réaction de réduction qui se déroule sur la cathode :



La quantité de courant Q correspond à la consommation de Q/F moles d'électrons à l'interface électrode/solution (la constante de Faraday est la charge portée par une mole d'électron) et compte tenu de la stœchiométrie de la réaction : (Barral G., Le Gorrec B., Montella C., 2003)

$$n_H = \frac{Q}{2F} \quad \text{F.5.03}$$

Avec F.5.2 on a

$$n_H = \frac{I.t}{2F} \quad \text{F.5.04}$$

n_H : nombre de mole d'hydrogène

t : temps

F : constante de Faraday = 96493 C/mol

2 : nombre d'électrons échangés

D'après la loi des gaz parfait : $PV_H = n_H RT$

Avec le volume d'hydrogène obtenu théoriquement V_H est donc :

$$V_{H \text{ théorique}} = \frac{I.t}{2F} \times \frac{RT}{P} \quad \text{F.5.05}$$

V_H : Volume du dihydrogène

R : constante de gaz parfait

T : température de la cellule

P : pression du gaz

5.7. Mesure de débit de H₂ produit

Dans une cuve remplie d'eau, une éprouvette graduée inversée est installée et un tuyau par lequel le gaz produit par l'électrolyseur va entrer dans l'éprouvette.

L'hydrogène va donc s'accumuler en haut de l'éprouvette et créer une pression dans celle-ci, ce qui fera descendre le volume du liquide. Le volume d'eau déplacée par le gaz détermine le volume d'occupation pendant un temps bien défini.

$$V_{Hr\acute{e}el} = \frac{V}{\Delta t} \quad \text{F.5.06}$$

$V_{Hr\acute{e}el}$: Débit de H₂ produit

V : Volume occupé par le gaz H₂ dans l'éprouvette

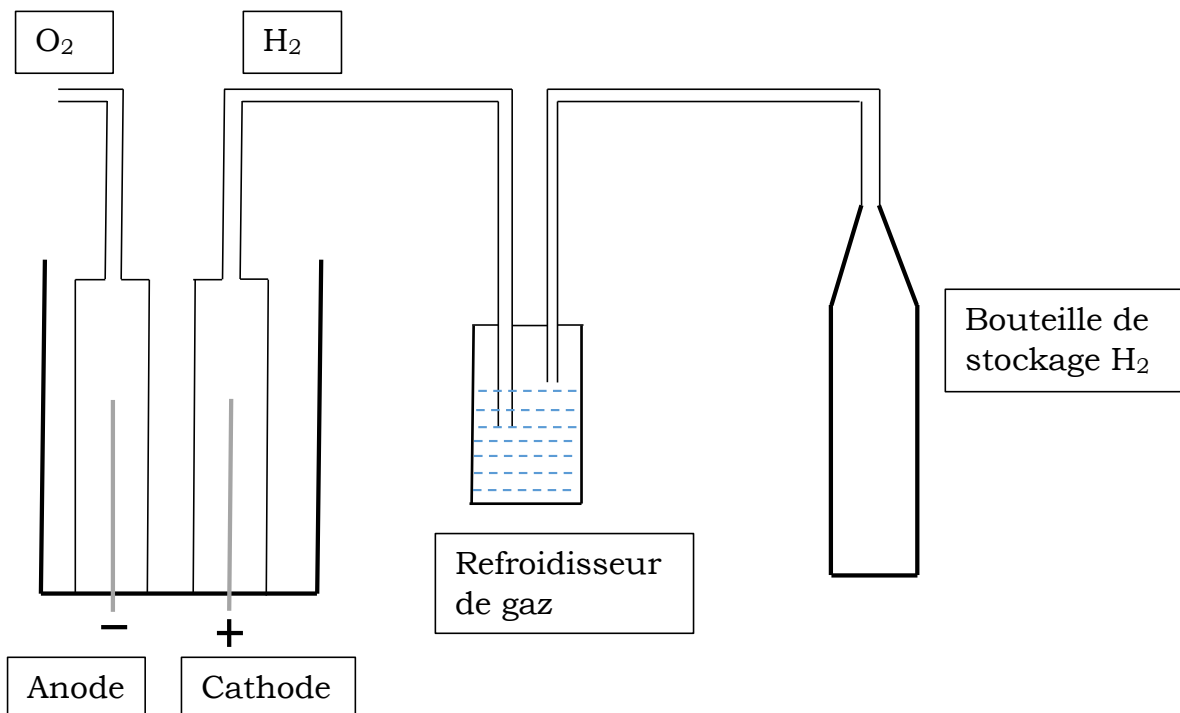
Δt : Durée

5.8. Rendement faradique

Le rendement faradique est le rapport entre le volume réel de gaz produit et le volume théorique :

$$r_f = \frac{V_{r\acute{e}el}}{V_{th\acute{e}orique}} \quad \text{F.5.07}$$

Le système peut être représenté par le schéma suivant :



CHAPITRE 6 - REALISATION DES EXPERIENCES

6.1. L'électrolyseur

L'électrolyseur des essais réalisés comporte :

- Des électrodes en acier inoxydable de surface $s = 51,62\text{cm}^2$.
- Une solution de potasse ayant les différentes concentrations suivantes : 100g/l, 150g/l, 200g/l, 250g/l pour 8l d'eau distillé.
- Une cuve bien résistante à la corrosivité de l'électrolyte, ayant un volume de 13litre.
- Deux bouteilles munies de tuyaux pour récupérer les gaz produits.

Pour une électrolyse dans une solution alcaline, la densité de courant dans la cellule est comprise entre 0,2 à 0,4 A/cm².

$$j = \frac{I}{s} \Rightarrow I = j \times s \quad \text{F.6.01}$$

6.2. Les différents essais effectués

Divers essais ont été effectués mais pour tester la fonctionnalité de l'électrolyseur et pour éviter de gaspiller la potasse, de l'eau salée d'abord a été utilisée et après seulement de la soude comme électrolyte. Il y a eu formation de bulles à la surface des électrodes ; on observe déjà que la quantité de bulles sur la cathode (borne négative de l'électrolyseur) est deux fois supérieure à celle produite à la surface de l'anode (borne positive de l'électrolyseur).

Comme vue plus haut dans les études bibliographiques, la tension de la cellule est de 1,22V, alors un transformateur débitant une tension secondaire de 2V environ a été utilisé. Cela n'est pas suffisant encore car juste une faible quantité de bulle aussi bien du côté de la cathode que de l'anode a été observée. Force est donc de constater que la tension de 2 ou 3V ne peut suffire pour avoir un débit de gaz élevé.

Par conséquent, il a fallu alimenter l'appareil avec différentes sources de courant continu, en associant un transformateur, un redresseur et un condensateur.

6.2.1. Premier essai

6.2.1.1. Alimentation utilisée

Pour le premier essai, un transformateur ayant pour tension d'entrée 220V et pour sortie 10V est choisi et ceci est associé à 2 diodes pour redresser le courant et un condensateur de 470 μ F.



Figure 6.01 : Alimentation de 10V

Source : Auteur



Figure 6.02 : Montage de l'électrolyseur avec une alimentation 10V

Source : Auteur

L'électrolyseur est monté avec un transformateur redressé en courant continu, par deux diodes et filtré par un condensateur, nécessaire à la décomposition de l'eau.

6.2.1.2. Résultats

Voici un tableau résumant les résultats obtenus lors de la réalisation pour une alimentation de 10V :

Tableau 6.01 : Résultats avec une alimentation 10V

Concentration de KOH [g/l]	100	150	200	250	
Tension de la cellule [V]	10	10	10	10	
Intensité I [A]	3	4,8	5,7	4,2	3
Température de la cellule [°C]	5	12	17	25	5
Volume théorique [l/h]	1,277	2,095	2,532	1,917	1,277
Volume réel [l/h]	1,222	2,085	2,482	1,846	1,263
Rendement faradique	0,956	0,995	0,98	0,962	0,989

Source : Auteur

Les résultats sont encore assez insuffisants avec cette alimentation électrique.

La taille des bulles est encore très petite, aussi bien sur la cathode que sur l'anode. Un débit de 2l/h n'est pas très satisfaisant pour assurer la bonne marche non interrompue d'un appareil à piles à combustibles, des moteurs à hydrogène ou encore un chromatographe en phase gazeuse.

On voit que la température influe sur l'intensité du courant et donc sur la production d'hydrogène. Une baisse de production à une certaine concentration de l'électrolyte et à une certaine température s'observe.

L'intensité est faible par rapport à celle exigée pour atteindre la densité de courant de l'électrolyseur alcalin. Utiliser un deuxième transformateur plus puissant s'avère nécessaire pour améliorer la production.

Pour vérifier la nature des gaz produit, à l'approche d'une allumette à la sortie de la cathode, une détonation est entendue et une flamme assez bleue apparaît, qui caractérisent bien l'hydrogène. Par contre, à l'approche d'une allumette incandescente à la sortie de l'anode, la flamme de l'allumette s'est revivifiée ; il y a donc production d'oxygène.

Calcul du volume théorique

$$V_{H \text{ théorique}} = \frac{I \cdot t}{2F} \times \frac{RT}{P}$$

F.6.02

$$t=3600s$$

$$R=8,32J/mol.K$$

$$F= 96493C/mol$$

$$P= \text{pression atmosphérique} = 1,013.10^5 Pa$$

6.2.2. Deuxième essai

6.2.2.1. Alimentation utilisée

Pour le deuxième essai, une alimentation de 21,8V a été utilisée comprenant : un transformateur, un pont diode et un condensateur 4700 μ F.



Figure 6.03 : Alimentation de 21,8V

Source : Auteur



Figure 6.04 : Montage de l'électrolyseur avec alimentation 21,8V

Source : Auteur

En tenant compte des résultats précédents, l'électrolyseur est maintenant monté avec une alimentation continue plus performante pour y remédier.

6.2.2.2. Résultats

Voici un tableau résumant les résultats obtenus lors de la réalisation pour une alimentation de 21,8V :

Tableau 6.02 : Résultats avec alimentation 21,8V

Concentration de KOH [g/l]	100	150	200	250	
Tension de la cellule [V]	21,8	21,8	21,8	21,8	
Intensité I [A]	14,2	20,6	17,0	17,1	16,2
Température de la cellule [°C]	38	51	50	50	20
Volume théorique [l/h]	6,766	10,225	8,412	8,462	7,272
Volume réel [l/h]	6,762	10,2	8,383	8,441	7,242
Rendement faradique	0,994	0,997	0,996	0,997	0,995

Source : Auteur

Dès que le branchement de l'alimentation a été fait, on constate tout de suite apparition des bulles sur la surface des électrodes. Il est à noter que la quantité de bulles de gaz sur la cathode est toujours deux fois supérieure à celle produite à l'anode.

L'hydrogène produit est assez conséquent, allant jusqu'à atteindre 10l/h. Il y a une augmentation de température importante après l'ajout de la quantité de KOH utilisée.

Une diminution de la production à une certaine quantité d'électrolyte et à une certaine température est aperçue. Ainsi donc, pour une alimentation de 21,8V/20,6A la concentration en électrolyte nécessaire est de 150g/l pour produire 10l/h de dihydrogène.

Le test avec l'allumette est toujours exécuté pour s'assurer de la nature des gaz produits.

6.2.3. Troisième essai

6.2.3.1. Alimentation utilisée

Pour ce troisième essai, le transformateur a été ajusté pour avoir une autre sortie de 30V, combiné avec le pont diodes et le condensateur 4700µF.



Figure 6.05 : Alimentation de 30V

Source : Auteur



Figure 6.06 : Montage de l'électrolyseur avec alimentation 30V

Source : Auteur

Toujours à la quête de résultats plus probants, l'électrolyseur est monté avec une alimentation en courant continu plus puissante.

6.2.3.2. Résultats

Voici un tableau résumant les résultats obtenus lors de la réalisation pour une alimentation de 30V :

Tableau 6.03 : Résultats avec alimentation 30V

Concentration de KOH [g/l]	100	150	200	250	
Tension de la cellule [V]	30	30	30	30	
Intensité I [A]	22,2	27,0	29,9	28,2	28,0
Température de la cellule [°C]	40	48	55	55	20
Volume théorique [l/h]	10,646	13,278	15,020	14,171	12,569
Volume réel [l/h]	10,643	13,161	14,926	14,068	12,489
Rendement faradique	0,999	0,991	0,993	0,992	0,993

Source : Auteur

Cette fois-ci, de très bons résultats sont obtenus avec cette alimentation, avec une production pouvant atteindre jusqu'à 15l/h.

Dès le branchement, une quantité énorme de bulles se forment sur les deux électrodes.

Cependant, à cause de la forte intensité du courant, le transformateur chauffe rapidement, installer un ventilateur s'impose pour y remédier.

A la concentration en électrolyte de 200g/l, le débit d'hydrogène est très élevé et redescend quand la concentration augmente.

La température de la cellule influe beaucoup sur la production d'hydrogène et l'intensité du courant.

Voici ce qu'on en conclut :

- Pour une alimentation de 21,8V, la concentration en électrolyte favorable est de 150g/l pour avoir un débit de 10l/h.

- Pour une alimentation de 30V, la concentration en KOH favorable est de 200g/l pour avoir un débit de 15l/h.

6.2.4. Amélioration des essais

Pour cette expérience, faire fonctionner l'électrolyseur pendant 2 heures peut être intéressant en utilisant la tension de 21,8V à une concentration de KOH de 150g/l et en installant un ventilateur au niveau du transformateur pour atténuer son échauffement.

Une décision a été prise pour ne pas utiliser le transformateur à 30V car au cours des derniers essais, il a beaucoup chauffé et créé une surtension. Se contenter d'un débit de 10l/h s'avère plus prudent, ce qui est en soit déjà un bon rendement.

Expérimenter sur deux températures initiales différentes est l'étape suivante, à température ambiante 20°C et à 30°C après avoir un peu chauffé l'eau.

L'électrolyseur a fonctionné pendant deux heures et 20l d'hydrogène et même plus ont été stockés dans une bouteille à gaz à pression atmosphérique.

Tableau 6.04 : Evolution de la production à 20°C initial et de concentration d'électrolyte 150g/l

Temps [mn]	Température [°C]	Intensité [A]	Quantité H ₂ recueillie [l]
0	20	16,8	0,000
10	21	16,8	1,270
20	23	16,9	2,711
30	24	17,1	4,324
40	27	17,3	6,040
50	29	17,6	7,864
60	32	17,8	9,963
70	35	17,9	11,833
80	37	17,9	14,032
90	38	18,2	16,104
100	40	18,3	18,131
110	41	18,4	19,952
120	42	18,5	20,450

Source : Auteur

Tableau 6.05 : Evolution de la production à 30°C initial et de concentration d'électrolyte 150g/l

Temps [mn]	Température [°C]	Intensité [A]	Quantité H ₂ recueillie [l]
0	30	19,2	0,000
10	32	19,3	1,437
20	33	19,5	2,963
30	35	19,7	4,488
40	37	19,8	6,100
50	40	19,9	7,880
60	42	20,0	10,008
70	43	20,1	11,881
80	46	20,1	14,128
90	47	20,3	16,231
100	49	20,4	18,191
110	49	20,5	20,100
120	50	20,6	22,006

Source : Auteur

6.3. Interprétations des résultats

Ces résultats montrent qu'il y a différents facteurs qui influent sur le débit de la production d'hydrogène.

6.3.1. Influence de la densité de courant

Pour un débit de 10l/h, en utilisant une alimentation de 21,8V à une concentration de 150g/l d'électrolyte, la densité de courant de l'électrolyseur est de 0,38A/cm².

Pour vérifier l'influence de la densité du courant, qui est proportionnelle à l'intensité, une surface supplémentaire a été ajoutée aux deux électrodes permettant de la doubler.

La densité de courant de la cellule a diminué et il est constaté que le débit de production d'hydrogène est à peu près le même qu'avec une surface de 51,62cm². Il n'influe donc pas dans la production.

Si l'on veut augmenter la surface, il faut aussi augmenter l'intensité pour maintenir la densité de courant d'un électrolyseur alcalin.

6.3.2. Influence de la température

La température de l'électrolyseur influe beaucoup sur la conductivité de l'électrolyte qui par la suite engendre la variation de l'intensité du courant ainsi que le volume d'hydrogène récupéré.

La figure suivante représente l'évolution de la production d'hydrogène et du courant en fonction de la température dans la cellule d'électrolyse à concentration de KOH fixée à 150g/l avec une alimentation de 21,8V à une température initiale de 20°C.

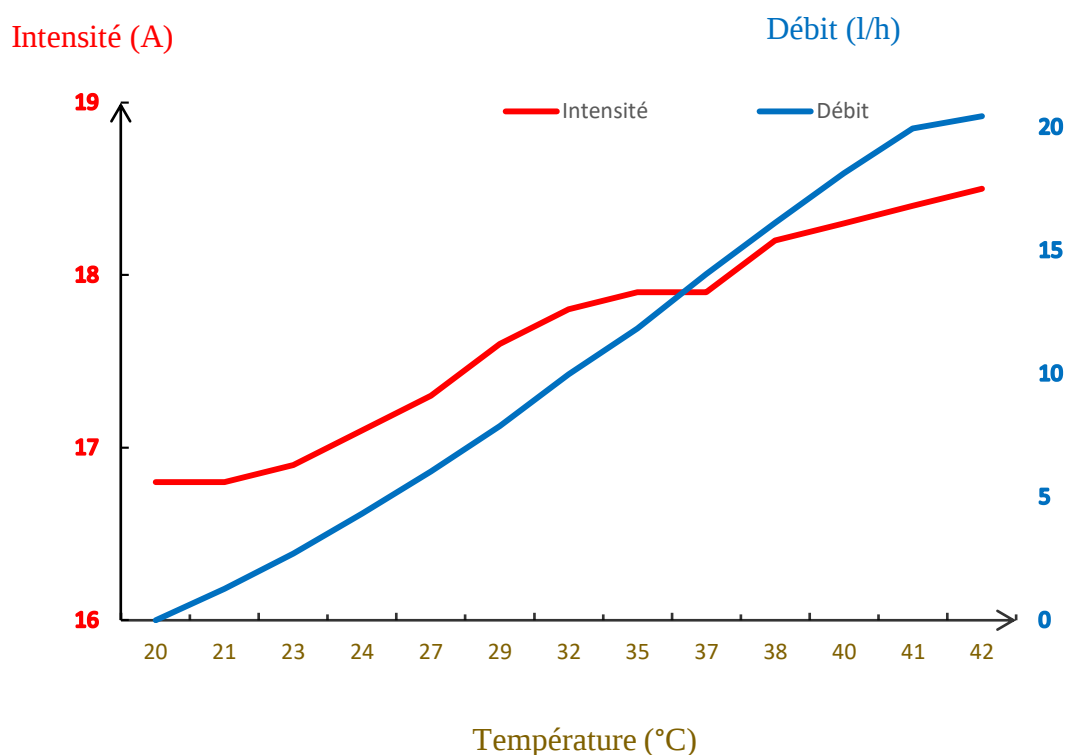


Figure 6.07 : Influence de la température sur l'intensité du courant et le débit d'hydrogène avec une alimentation de 21,8V à une température initiale de 20°C

Source : Auteur

Pour améliorer la température de fonctionnement de l'électrolyseur et voir son influence plus précisément, il y a des facteurs extérieurs à considérer.

- Faire chauffer l'eau distillée au soleil avant d'ajouter l'hydroxyde de potassium,
- Maintenir le milieu ou la salle où l'expérience se réalise à une température qui influe sur l'électrolyseur en utilisant un thermostat.

6.3.3. Influence de la quantité d'électrolyte

Le tracé des courbes représentatives de l'intensité du courant et du débit d'hydrogène produit avec la concentration de KOH permet de visualiser et de repérer les conditions optimales pour cette expérience.

La figure suivante montre l'influence que la concentration de KOH a sur ces 2 paramètres.

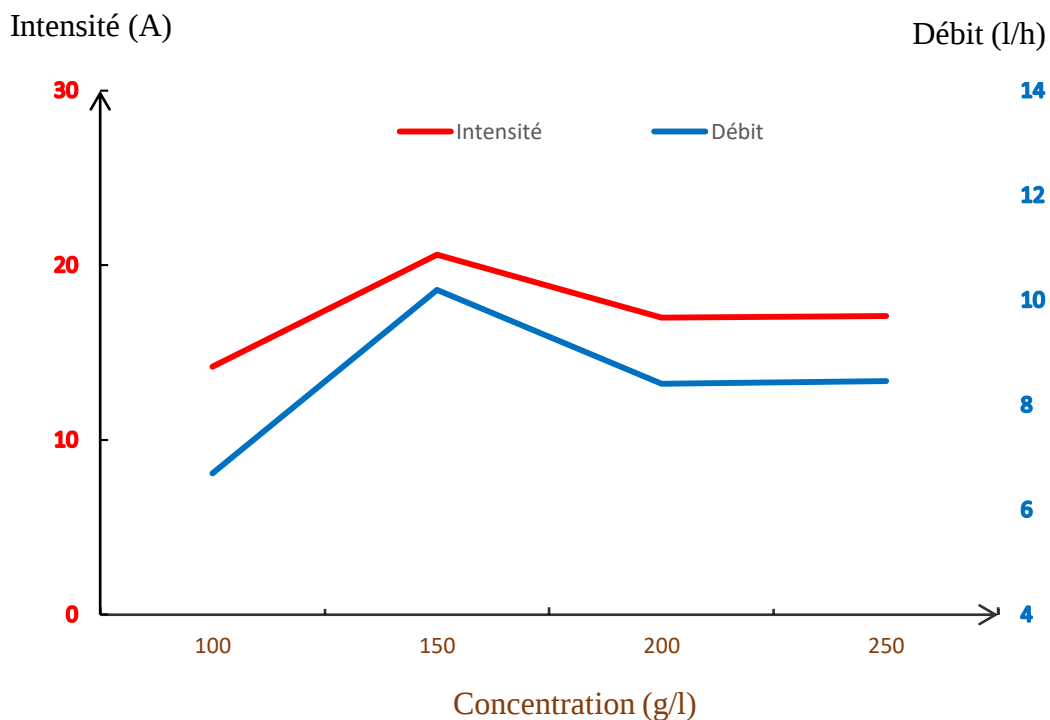


Figure 6.08 : Influence de la concentration sur l'intensité et le débit d'hydrogène avec une alimentation 21,8V

Source : Auteur

Les résultats montrent l'effet important de la concentration d'électrolyte dans la production d'hydrogène.

Dans un électrolyseur alcalin, l'électrolyte circule quand l'alimentation est en marche, circulation qui est proportionnelle à l'intensité.

L'augmentation de concentration d'électrolyte produit une augmentation du nombre des ions existants dans la solution de KOH, principalement les ions hydroxydes OH^- , donc le nombre des électrons et celui des molécules d'hydrogène réduites seront augmentés, ce qui engendre une augmentation du courant de l'électrolyseur et du débit d'hydrogène.

6.3.4. Influence de la tension d'alimentation

La tension d'alimentation de l'électrolyseur joue un rôle important dans la production d'hydrogène. L'énergie nécessaire pour la dissociation de l'eau augmente lorsqu'on élève la valeur de la tension d'alimentation.

La figure suivante montre l'évolution de la température avec une tension de 21,8V et de 30V à une concentration de KOH de 250g/l.

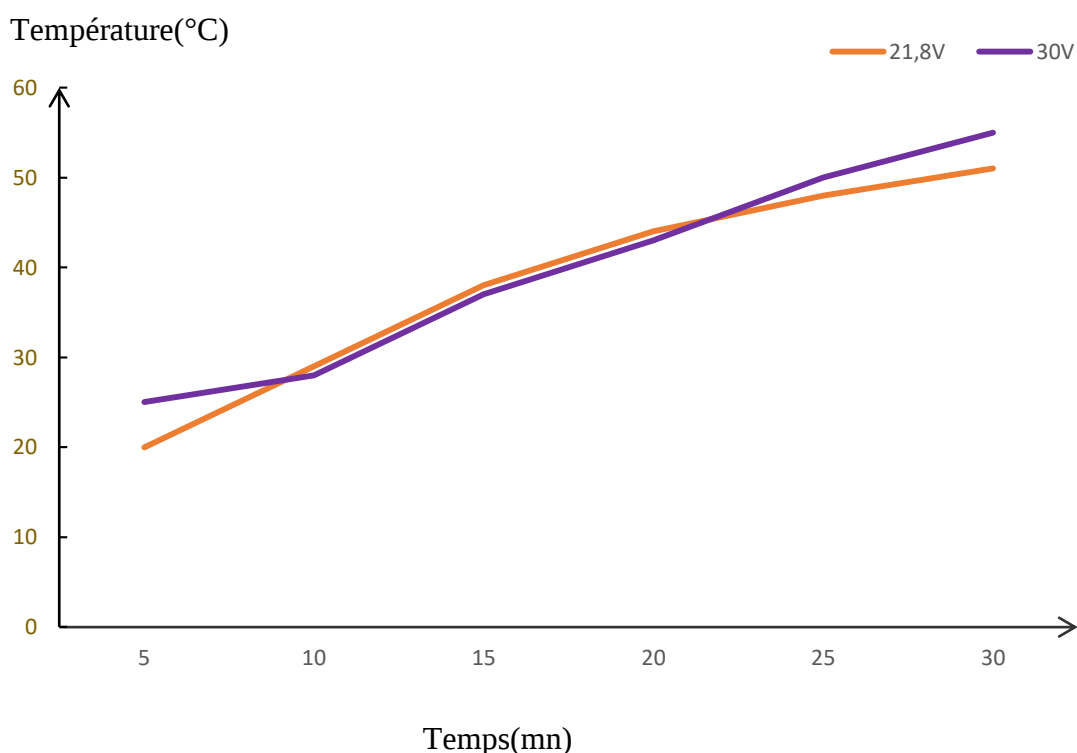


Figure 6.09 : Evolution de la température d'électrolyte en fonction du temps à 2 tensions différentes à une concentration d'électrolyte de 250g/l

Source : Auteur

La température initiale augmente au fur et à mesure que le temps passe jusqu'à atteindre une valeur stable d'environ 55°C.

Cette valeur limite désigne une stabilité qui montre l'équilibre thermodynamique de la réaction. La température d'équilibre varie avec la tension d'alimentation et augmente ainsi la conductivité de l'électrolyte.

La stabilité du débit d'hydrogène dépend de l'état d'équilibre de la réaction de dissociation de l'eau, c'est-à-dire une température d'équilibre permanent.

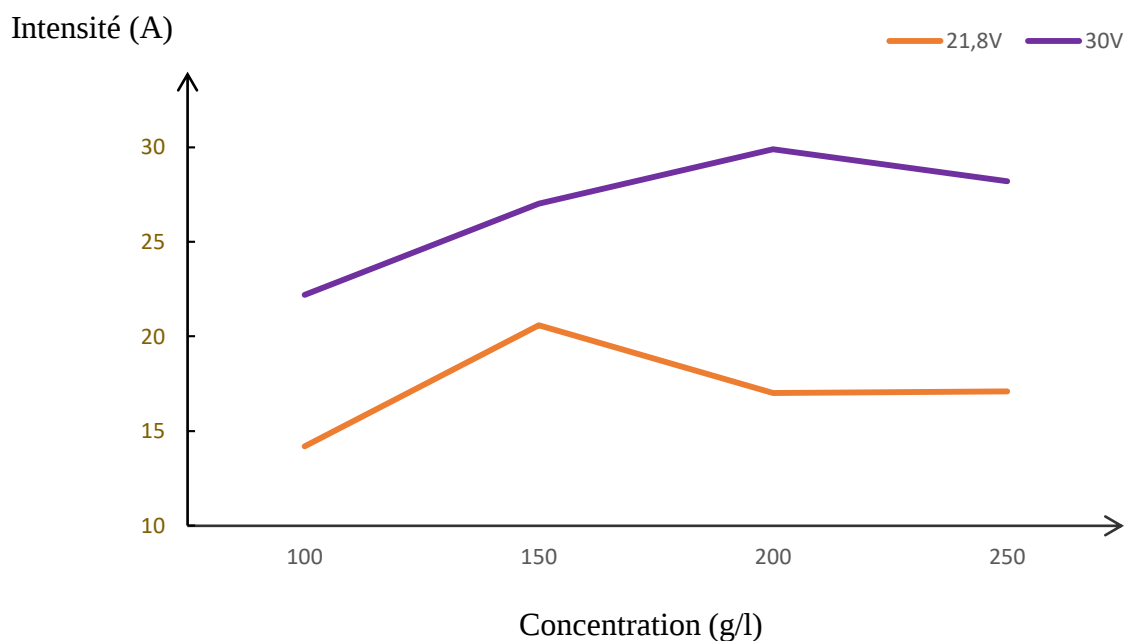


Figure 6.10 : Evolution de l'intensité en fonction de la concentration à 2 tensions différentes

Source : Auteur

La conductivité électrique diminue en raison de l'accumulation de nouvelles espèces dans la solution : produits de la dissociation des électrodes, celle-ci crée une résistance supplémentaire dans la solution provoquant une difficulté au passage des électrons entre les électrodes et engendre une diminution du courant, qui par la suite fera décroître le débit de production d'hydrogène.

Conclusion partielle de la deuxième partie

Les expériences ont montré que le système d'alimentation électrique joue un rôle primordial dans la production d'hydrogène. L'appareil a été bien monté avec ses composants nécessaires pour effectuer l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin. 3 essais différents avec 3 tensions d'alimentations différentes et des variations de concentration d'électrolyte, pour mener à divers résultats de quantité d'hydrogène obtenue ont montré que la tension d'alimentation, la concentration d'électrolyte et la température de la cellule influe sur le débit de la production. Les débits d'oxygène et d'hydrogène produits par l'électrolyseur sont inhérents à la température de fonctionnement et la concentration d'électrolyte. Dans la prochaine partie, les coûts de la réalisation de l'électrolyseur sont évalués et quelques approches environnementales sur la production d'hydrogène sont données.

Partie III :

Estimation du coût
de l'électrolyseur
et approches
environnementales

CHAPITRE 7 - ESTIMATION DU COUT DE L'ELECTROLYSEUR

7.1. Aspect économique

La production et l'utilisation de l'hydrogène à Madagascar, même dans le monde est encore un domaine peu exploité. Les technologies d'électrolyses connues sont assez coûteuses et difficiles d'accès.

Dans ce présent mémoire, l'électrolyseur est conçu avec des matériaux plus accessibles et l'alimentation en eau pourrait très bien venir des eaux usées traitées (les eaux traitées sont très pures, exempt de minéraux et autres).

7.2. Estimation du coût des matières premières et matériels utilisés

Lors de la réalisation, les différents matériels et matières premières utilisés sont :

- Une cuve en polypropylène qui a une contenance de 13 litres
- 2 tiges d'amortisseurs comme électrodes
- 2 kg d'hydroxyde de potassium
- De l'eau distillé fabriqué maison
- 3 mètres de tuyaux
- Un transformateur redressé avec un pont diode et un condensateur

Tableau 7.01 : Prix des matériels et équipements

	Prix unitaire [Ar]	Prix total [Ar]	Caractéristiques physiques
Cuve électrolyseur	15000	15000	Résistant à la corrosivité de KOH
2 Electrodes	3000	6000	Résistant à la corrosion
Transformateur	45000	45000	Abaisseur de tension
Pont diode	12000	12000	Redresseur de tension
Condensateur	3000	3000	Lisseur de tension continue
Tuyaux 3m	1500	4500	Sorties des gaz
Fils 2m	500	1000	Connexion alimentatio-appareil
	Total	89500	

Source : Auteur

Tableau 7.02 : Prix de la matière première

	Prix unitaire [Ar]	Prix total [Ar]
2 kg KOH	15400	30800
	Total	30800

Source : Auteur

7.3. Consommation d'électricité

La consommation d'électricité dépend de la puissance du transformateur, c'est-à-dire de la tension au secondaire et du courant nécessaire à l'électrolyseur. Pour un débit de 10l/h, une tension U_2 de 21,8V et une intensité de 20,0A, la puissance consommée est de :

$$P = \frac{U_2 \cdot I_2 \cdot \Delta t}{1000} \quad \text{F.7.01}$$

P : Puissance consommée [Wh]

U_2 : Tension au secondaire [V]

I_2 : Intensité au secondaire [A]

Δt : Durée [h]

Pour une durée de 1h :

$$P = \frac{21,8 \times 20,0 \times 1}{1000}$$

La consommation d'électricité de notre électrolyseur est donc de 0,436Wh

7.4. Consommation en eau

La consommation d'eau de l'électrolyseur est proportionnelle à la production d'hydrogène et donc au courant de l'électrolyse.

Pour une production de 10 l/h

$$Q = \frac{Q_{H_2} \cdot M_{eau}}{V_M \cdot \rho_{eau}} \quad \text{F.7.02}$$

Q : Quantité d'eau consommée [l/h]

Q_{H_2} : Quantité d'hydrogène produit [l/h]

M_{eau} : Masse molaire de l'eau [g/mol]

ρ_{eau} : masse volumique de l'eau [10^3 g/l]

V_M : Volume molaire d'un gaz [24l/mol]

La quantité d'eau consommée par l'électrolyseur est de 7,5ml/h. Si l'appareil fonctionne pendant 2 heures, il faudra ajouter 15 ml d'eau distillée dans l'électrolyte pour compenser l'eau qui s'est évaporée.

7.5. Prix de l'hydrogène sur le marché

L'hydrogène proposé aux automobiliste en Europe est actuellement vendu dans les stations-services au prix compris entre 9 à 12€ le kg soit 37.800Ar à 50.400Ar le kg. Sachant qu'un litre de ce gaz pèse 90mg à pression atmosphérique, 43g à 700bar de pression et 73,5g sous forme liquide. Pour stocker 1 kg d'hydrogène, il faut un volume d'environ 11m³.

Pour un débit de 10l/h, l'hydrogène à pression atmosphérique n'est pas rentable à cause de sa très faible densité. Pour diminuer ce grand volume encombrant contenant si peu d'énergie, il faudrait comprimer le gaz : à 700bar par exemple il peut coûter dans les 2200Ar le litre.

1 litre d'essence = 9kWh = 3000 litres d'H₂ à P_{atm} = 7 litres de H₂ à 700bar = 4 litres de H₂ liquéfié.

7.6. Avantages de l'électrolyseur

Les avantages de cet électrolyseur sur-mesure sont :

- Il n'est pas difficile de trouver les matériels nécessaires pour le confectionner.
- La potasse peut être trouvée chez tous les revendeurs de produits chimiques, avec un coût abordable ; toujours est-il qu'on peut utiliser de la soude mais à une plus forte concentration.
- Il peut être alimenté par une source d'énergie renouvelable, notamment un panneau solaire à haute puissance.

7.7. Inconvénients de l'électrolyseur

Cependant, il est à noter que l'électrolyseur comporte certains désavantages qui nuisent à sa conception :

- Le transformateur chauffe facilement et est prompt à être endommagé après une semaine d'utilisation.
- Le débit de gaz obtenu n'est pas constant.

7.8. Perspectives

Pour rendre plus performant ce système, des perspectives sont envisageables.

7.8.1. À court terme

- L'utilisation des ventilateurs pour le transformateur et le pont diode pour éviter les échauffements est en vue.
- Le stockage peut se faire dans un bidon ou bouteille normale à pression atmosphérique mais à condition que l'hydrogène soit directement utilisé.

7.8.2. À moyen terme

- L'utilisation d'une alimentation électrique plus puissante se fera : une tension secondaire supérieure à 21,8V et une intensité supérieure à 20A.
- L'utilisation d'un panneau solaire évitera les interruptions en cas de coupure.
- Le stockage peut se faire dans une bouteille à gaz quelconque à pression atmosphérique.

7.8.3. À long terme

- L'installation d'un panneau solaire photovoltaïque pour l'alimentation électrique est à envisager, Madagascar étant un pays tropical où le soleil est présent tout au long de l'année.
- L'utilisation d'autres types d'électrodes qui ont une faible solubilité dans une solution d'électrolyte est prévue.
- Le stockage peut se faire dans des bouteilles à gaz sous pression en ajoutant une unité de compression à la sortie de l'électrolyseur.

CHAPITRE 8 - APPROCHE ENVIRONNEMENTALE

Hormis les risques liés à la manipulation du gaz explosif, l'utilisation de l'hydrogène n'engendre à priori ni pollution ni autre impact environnemental. Le choix de ce travail a été porté sur l'électrolyse de l'eau pour produire de l'hydrogène car les impacts de ce procédé à l'environnement sont moindres, le gaz produit par cette méthode étant qualifié d'hydrogène vert. L'impact environnemental de l'électrolyse de l'eau dépend à la fois des méthodes de production d'électricité, du stockage et de l'usage de l'hydrogène, et du rendement final de cette méthode. Si l'on dispose d'une électricité bas carbone et de ressource en eau utilisable de façon durable, la production d'hydrogène par électrolyse peut être prometteuse du point de vue écologique.

L'hydrogène a toutefois un impact environnemental plus positif que les énergies fossiles en termes d'émissions de CO₂ : 110g de CO₂/kWh pour l'hydrogène contre un peu moins de 300g de CO₂/kWh pour l'essence.

Remplacer les énergies fossiles par de l'hydrogène ne signifie donc pas passer à zéro impact environnemental, mais réussit tout de même à les diminuer. Pour déployer à grande échelle l'usage de l'hydrogène, il faudrait construire des infrastructures de production comme des éoliennes et des panneaux solaires pour favoriser au plus les énergies bas carbone.

8.1. Effet de l'exposition à l'hydrogène sur l'homme

8.1.1. Risque d'explosion

Sous l'effet de l'élévation de la température ou de la pression, l'hydrogène peut exploser spontanément ; il peut former aussi des mélanges explosifs avec l'air à un certain pourcentage en volume (4 à 77%).

8.1.2. Toxicité sur l'Homme

L'exposition de l'homme à l'hydrogène engendre cependant quelques effets néfastes :

- A forte concentration, c'est-à-dire diminution de l'oxygène dans l'air, il y a risque d'asphyxie et hypoxémie.
- A plus faible concentration, une phase initiale d'euphorie peut être observée.

- Dans une atmosphère privée d'oxygène, les symptômes qui peuvent être observés sont les maux de tête, les sifflements dans les oreilles, les vertiges, les somnolences, les pertes de connaissances, les nausées et les vomissements.

8.2. Effet de l'hydrogène sur l'environnement

L'hydrogène produit étant libéré dans l'atmosphère, il est important de connaître ses effets :

- Sachant que l'hydrogène se produit naturellement dans l'atmosphère, il sera absorbé rapidement si le lieu de production est bien aéré.
- Aucun effet sur les animaux n'a été signalé dans les endroits déficients en oxygène et aucun effet nuisible ne se produit sur les flores.
- Aucune preuve n'a été découverte sur la toxicité de l'hydrogène dans la vie aquatique.
- L'utilisation de l'hydrogène pour la production d'électricité dans une pile à combustible ne génère pour seul déchet que de l'eau, il n'y a aucune émission de polluants, son usage peut donc être qualifié de propre.

8.3. Précautions à prendre lors de la manipulation

Durant les expériences, il va de soi de prendre des précautions pour éviter tous risques.

Pour la manipulation du gaz :

- Assurer une bonne ventilation des lieux de manière à maintenir la teneur en hydrogène dans l'atmosphère inférieure à 4000 ppm.
- Protéger les bouteilles de stockage du soleil et des sources de chaleur.

Pour la préparation de l'électrolyte :

- Respecter l'ordre de mélange : potasse dans l'eau et non l'inverse.
- Porter des gants car la potasse est corrosive.

Pour le branchement des appareils électriques :

- Toujours s'assurer que rien n'est branché avant de toucher les fils électriques pour éviter une électrocution ou un court-circuit.
- Mettre une certaine distance entre le transformateur et le stockage de gaz.

8.4. Équipements portés lors de la manipulation

- Vêtements et chaussures qui ne sont pas des sources d'électricité statique.
- Appareils de protection respiratoire : masque à gaz.
- Gants et lunettes de sécurité.

8.5. Conditions de stockage

- Stocker les bouteilles d'hydrogène debout et attachées, à l'air libre ou dans des locaux à température inférieure à 50 °C, bien ventilés, construits en matériau incombustible.
- Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, de toute source d'inflammation (étincelle, flamme nue, rayonnement solaire...).
- Ne pas entreposer avec des matières oxydantes, des substances comburantes ou tout produit chimique dangereux.

Conclusion partielle de la troisième partie

Suite à l'évaluation du coût de la production d'hydrogène avec notre électrolyseur, il est possible d'en conclure qu'il est assez abordable, voire rentable. C'est le système d'alimentation électrique qui provoque cette hausse de prix, il est à noter que plus la tension est haute plus le transformateur sera cher mais plus le débit de la production augmentera. Il a été aussi étudié que l'hydrogène ne provoque aucun effet néfaste à l'environnement. Mais il est nécessaire de prendre quelques précautions lors de la manipulation de l'électrolyte et de l'exposition au gaz.

Conclusion générale

L'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère ainsi que l'augmentation progressive de la température moyenne au sol sont une constatation qu'il est difficile de nier. A cette préoccupation environnementale s'ajoutent les problèmes de réserves mondiales de combustibles fossiles. Il est certes utopique d'user des énergies non polluantes pour notre avenir énergétique, cependant, cette étude propose des solutions alternatives permettant la diminution de la consommation des énergies fossiles. Le principal objectif est la mise en évidence de ce procédé de production, l'évaluation des performances d'un électrolyseur et l'analyse des différents paramètres pouvant contribuer à l'optimisation de ce système.

Pour atteindre cet objectif, un banc d'essai expérimental a été réalisé, associant une alimentation électrique, un électrolyseur et des auxiliaires auxquels le dispositif doit être attaché. L'alimentation électrique est composée d'un transformateur, d'un pont diode et de condensateur. L'électrolyseur est une cuve en polypropylène comportant un électrolyte qui est une solution de KOH et deux électrodes en acier inoxydable.

Après une série d'expériences, les résultats s'avèrent de plus en plus satisfaisants au fur et à mesure que l'on ait ajusté l'alimentation électrique de l'appareil. Le débit de 10l/h avec une alimentation de 21,8V, une concentration en électrolyte de 150g/l à une température initiale de 20°C a été retenu comme résultat final.

D'ailleurs il est nécessaire d'explicitier l'influence qu'ont engendré quelques paramètres pour aboutir à ces résultats. L'augmentation de la tension d'alimentation se répercute dans l'augmentation de la température de la cellule qui influe par la suite sur la croissance de la production d'hydrogène. L'élévation de la concentration d'électrolyte et de la température de fonctionnement créent une hausse de la conductivité ionique qui signifie une augmentation du courant de l'électrolyseur améliorant ainsi son efficacité.

Le coût de la conception de l'électrolyseur s'élève à un total de 120.300Ar sachant que c'est l'alimentation électrique qui constitue une grande partie de cette somme.

La perspective de bâtir un électrolyseur à une plus grande échelle est à étudier, couplé à un générateur photovoltaïque, utilisant l'eau pure sortie de prétraitements. A l'instar de l'hydrogène, l'oxygène produit pourrait aussi être purifié et exploité, pour des fins médicales par exemple.

Liste des références bibliographiques

- **Alleau T.**, (2007). Mémento de l'hydrogène : fiche 3.2.3. Association française de l'hydrogène.
- **Andrianjatovo F.** (2019). *Etude du rendement énergétique d'un électrolyseur* (Thèse de Doctorat). Université d'Antananarivo.
- **Barral G., Le Gorrec B., Montella C.** (2003). *Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques*. Cours et exercices. Grenoble.
- **Bouziane K.** (2011). *Etude d'une installation photovoltaïque de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau* (Mémoire de Magister). Université de Ouargla.
- **Bessarabov D., Wang H., Li H., Zhao N.** (2016). *PEM Electrolysis for hydrogen production : Principles and applications*. Taylor & Francis Group.
- **Brussieux C.** (2011). *Cellules électrochimiques produisant du gaz : suivi de l'électrolyse par émission acoustique et effets de la mouillabilité des électrodes sur le flux des charges électriques*. Génie des procédés. Ecole Centrale Paris. Français. NNT : 2011ECAP0033. Tel-00647080.
- **Chennouf N., Settou N., Negrou B., Bouziane K., Dokkar B.** (2013). *Annales des Sciences et Technologie. Etude d'une installation de production d'hydrogène solaire par électrolyse de l'eau dans la région d'Ouargla*. Vol. 5, N° 1. 63-70.
- **De Silva Y. S. K.** (2017). *Design of an alkaline electrolysis stack*. (Mémoire de Master) University of Agder.
- **Derbal H., Min R., M'Raoui A.** (2005). *Etude d'un système de production d'hydrogène par voie solaire, application sur l'électrolyse de la vapeur d'eau à très hautes températures*. Rev. Energ. Ren. Vol.8, 137-156
- **Diaz C. C. H.** (2011). *Modélisation multi-physique et électrique d'un électrolyseur alcalin* (Mémoire de Maitrise). Université de Québec à Trois-Rivières.
- **Godula-Jopek A., Bourasseau C., Millet P., Mougin J., Laurencin J., Guinot B., Guillet N.** (2015). *Hydrogen production by electrolysis*. Weinheim, Germany.
- **Grabowski B., Ripoll C., Delabie C., D'Hermies A., Latorre B., Poulichet P.** (2008) *Aide-mémoire électronique*. 5^{ème} édition. Paris. Dunod.
- **Gupta R. B.** (2009). *Hydrogen Fuel- Production, Transport and Storage*. Taylor & Francis Group.
- **Hirscher M.** (2010). *Handbook of Hydrogen storage : New materials for future energy storage*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

- **Korbaa F..** (2019). *Etude de l'influence de la température d'hydrogène sur la tension de la pile à combustible(PAC)*. (Mémoire de Master). Université Mohamed El Bachir L'Ibrahim.
- **Labbé J..** (2006). *L'Hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés*. Sciences de l'ingénieur [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris. Français. NNT : 2006ENMP1434. Pastel-00002332.
- **Laurencelle F..** (2001). *Etude d'un système d'énergies renouvelables à base d'hydrogène*. (Mémoire de Maitrise). Université du Québec.
- **Le Bideau D..** (2021). *Etude de l'amélioration de la production d'hydrogène par le procédé d'électrolyse de l'eau alcaline. Simulation avec mécanique des fluides numérique et optimisation génétique* (Thèse de doctorat). Université de Bretagne Sud.
- **Le Boulzec H..** (2016). Encyclopédie de l'énergie. *La production d'hydrogène vert*. Article 108. 1-26.
- **Lipman T. E., et Weber A. Z..** (2019). Encyclopedia of sustainability science and technology series. *Fuel cells and hydrogen production*. Springer.
- **Messaoud F..** (2011). Recherche et Développement. *Conception et réalisation d'un électrolyseur pour la production d'Hydrogène solaire*. N. 20. 20-21.
- **Nissaraly H. F., et Randriamikasy E..** (2003) *Contribution à l'étude à l'élaboration et à la mise au point d'un appareil électronique d'essai au laboratoire d'électrochimie, application électrolyse et électrodéposition*. (Mémoire d'ingénieur). Université d'Antananarivo.
- **Pyonnier.** (2022). *Principaux usages de l'hydrogène*. Energie et ressources naturelles. Québec.
- **Rozain C..** (2013). *Développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau*. Autre. Université Paris Sud - Paris XI. Français. NNT :2013PA112177. Tel-00923169
- **Sahli M..** (2010). *Etude de la production d'hydrogène par électrolyse et pile à combustible*. (Mémoire de master). Université Mentouri de Constantine.
- **Santos D. M. F., Sequiera C. A. C., Figueiredo J. L..** (2013). Hydrogen production by alkaline water electrolysis. Vol. 36, No. 8. 1176-1193.
- **Schmitt MM. et Jonville P..** (1975). *Le stockage de l'hydrogène et les problèmes qui s'y rattachent*. Congrès national de la SEE : évolution du problème de l'énergie dans le monde. Biarritz, France.

- **Schulz P.** (2002). L'actualité chimique. *Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. Application à des systèmes de petite capacité.* 3-6.
- **Stan C. I.P.** (2008). *Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène.* Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I. Français. tel-00336574.
- **Sundén B.** (2019) *Hydrogen, batteries and fuel cells.* Elsevier inc.
- **Tigreat D.** (2008). *Les techniques de production de l'hydrogène et les risques associés* (Rapport N° DRA-08-95313-07833B). Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. Verneuil en Halatte Oise.
- **Rabih S.** (2008). *Contribution à la modélisation de systèmes réversibles de types électrolyseur et pile à hydrogène en vue de leur couplage aux générateurs photovoltaïques.* (Thèse de doctorat). Université de Toulouse.
- **Razafindrakoto I. M.** (2018). *Contribution à la conception d'un appareil de production d'hydrogène pour économiseur de carburant et chalumeau* (Mémoire de Master II). Université d'Antananarivo.
- **Viseur M.** (2008). *Etude de faisabilité de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur alternatif d'énergie* (Mémoire de Master). Université libre de Bruxelles.
- **Werkoff F.** (2007). Mémento de l'hydrogène : fiche 3.2.2. CEA. Association française de l'hydrogène.
- **Zhang L., Zhao H., Wilkinson D. P., Sun X., Zhang J.** (2020) *Electrochemical water electrolysis : Fundamentals and technologies.* Taylor & Francis Group.

Liste des références webographiques

[W₁] : <https://www.lenntech.fr> consulté le 23 Juillet 2022

[W₂] : <https://www.futura-sciences.com> consulté le 9 Août 2022

[W₃] : <http://www.monmultimetre.fr> consulté le 31 Août 2022

[W₄] : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Dihydrogène> consulté le 8 Septembre 2022

[W₅] : <http://www.directindustry.com> consulté le 16 Septembre 2022

[W₆] : <http://www.ecosources.org> consulté le 20 Septembre 2022

[W₇] : <https://w.ebetab.ac-bordeaux.fr/peadagogie/physique/physico/electro/e06trans.html>
consulté le 25 Septembre 2022

[W₈] : <http://cbissprof.free.fr> consulté le 5 Octobre 2022

[W₉] : <http://www.courbe-intensite-potentiel-electrolyse/cours/electrochimie> consulté de 7
Octobre 2022

Annexes

Annexe 1 : Les différents flux dans une cellule d'électrolyse

Une cellule industrielle d'électrolyse est l'objet de quatre types de flux en interactions.

Chaque flux peut être décrit par un système d'équations. La résolution de ces équations permet d'aboutir à quatre champs que sont les champs de température, de vitesse des écoulements, de potentiel électrique et de répartition des phases. La description de ces différents flux et de leurs interactions permet donc la modélisation thermique, électrique et mécanique (des fluides) dans les cellules d'électrolyse. (**Brussieux C.**, 2011)

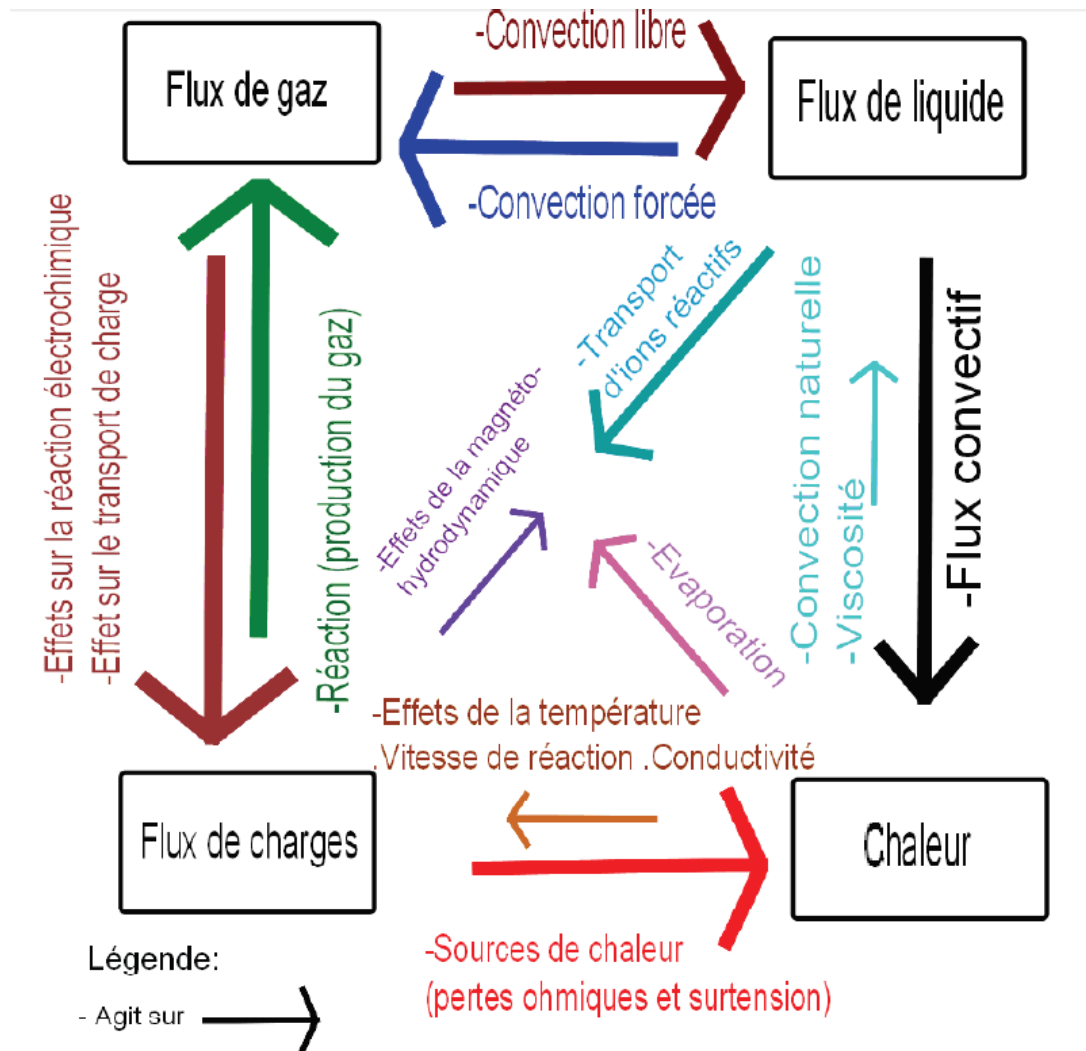


Figure A1 : Flux dans une cellule électrochimique

Source : **Brussieux C.**, 2011

• La Chaleur

Les sources de chaleur dans une cellule d'électrolyse sont les surtensions et la résistance de l'électrolyte qui transforment l'énergie électrique en énergie thermique. L'énergie thermique

est convoyée par diffusion et convection vers l'extérieur de la cellule, la convection de l'électrolyte est une source majeure du transport thermique.

Les cellules d'électrolyse industrielles sont conçues pour que la chaleur ait peu d'effets sur les autres flux. L'énergie thermique peut être évacuée par l'évaporation de l'électrolyte ce qui a augmenté le volume de gaz dans la cellule et amplifie les conséquences des gaz sur le flux électrique. S'il engendre une modification de température dans la cellule, le flux thermique peut modifier l'écoulement d'électrolyte en affectant la viscosité de ce dernier ou engendrer une convection naturelle. Une modification de température aurait aussi un effet sur la vitesse de réaction électrochimique et la conductivité de l'électrolyte.

- **Le flux de charges**

Le gaz est produit par la réaction électrochimique en quantité proportionnelle à la charge passée à travers la cellule.

- **Le flux de gaz**

Les bulles en se formant sur l'électrode masquent une partie de l'électrode et diminuent sa surface active. La diminution de surface active se traduit par une augmentation de la surtension d'activation. La présence de gaz dans l'électrolyte engendre une diminution de la conductivité électrique du mélange diphasique. Par conséquent, la formation d'un panache de bulles engendre une hétérogénéité de la répartition du courant aux électrodes car les charges électriques tendent à passer là où les bulles sont moins nombreuses.

Les bulles agitent l'électrolyte aux abords de l'électrode et améliorent ainsi l'homogénéisation des concentrations ce qui diminue la surtension de concentration. En l'absence de convection forcée le mouvement des bulles est la principale source de mouvement du liquide.

- **La convection d'électrolyte**

Quand la convection est forcée, celle-ci contrôle en grande partie les mouvements des bulles. Par ailleurs, les couches limites sont de moindre épaisseur et les surtensions s'en trouvent amoindries.

Annexe 2 : Le multimètre

Le multimètre est un outil incontournable dans le secteur de l'électricité et de l'électronique. Cet appareil est utilisé pour prendre les mesures de la tension en Volts [V], de l'intensité en Ampères [A] et de la résistance du courant électrique en Ohm [Ω].

Grâce à sa fonction de voltmètre, le multimètre permet de vérifier le voltage d'un circuit ou d'une prise électrique. Cette option aide à relever les mesures de tension et écarte tout risque d'électrocution. Utilisé sous forme d'ohmmètre, le multimètre sert à déterminer la résistance d'un composant et à détecter de potentielles fuites de courant.

Le rôle d'un multimètre est de permettre la collecte de données indispensables en matière d'installation et de maintenance électrique d'installations électroniques.

Il existe deux sortes de multimètres : le multimètre analogique et le multimètre numérique. Le multimètre numérique dispose d'un écran digital et est particulièrement fiable et précis dans la collecte des données. [W₃]



Figure A2 : Multimètre utilisé

Source : Auteur

Annexe 3 : Courbe intensité-potentiel de l'électrolyse de l'eau

L'aspect thermodynamique d'une réaction permet de prévoir si elle est possible ou non. Pour un certain nombre de réaction thermodynamiquement favorisé, la cinétique de la réaction peut conduire à un blocage de l'avancement. A partir des courbes intensité-potentiel, on peut prévoir que la réaction envisagée par la thermodynamique va effectivement se dérouler parce qu'il existe un potentiel E_m , appelé potentiel mixte du système réactionnel, tel que l'on peut avoir : $i_a = -i_c$.

La dissociation de l'eau dépend surtout de la nature du métal utilisé comme électrode, la figure suivante montre la réaction avec du Platine comme électrodes.

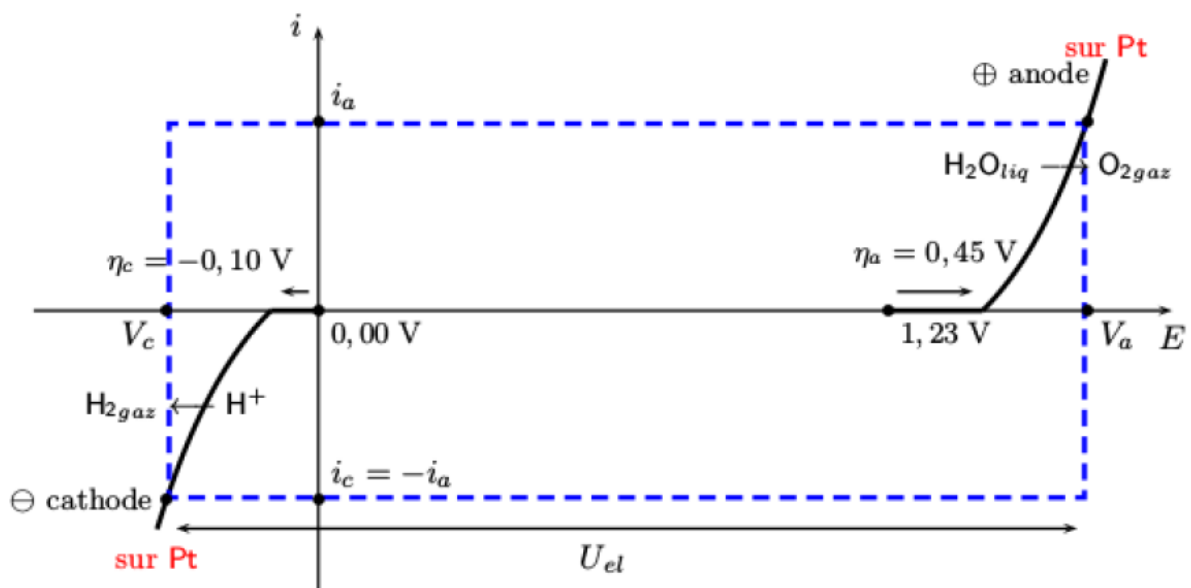


Figure A3 : Courbe intensité-potentiel de l'électrolyse de l'eau

Source : <http://www.courbe-intensite-potentiel-electrolyse/cours/electrochimie>

Annexe 4 : Les différentes technologies de l'hydrogène qui existent à ce jour

- Le CEA fait partie des 4 organismes leader dans le monde sur l'EHT (à côté d'organismes américain, chinois et danois). Il est le premier déposant de brevets au niveau mondial dans ce domaine.

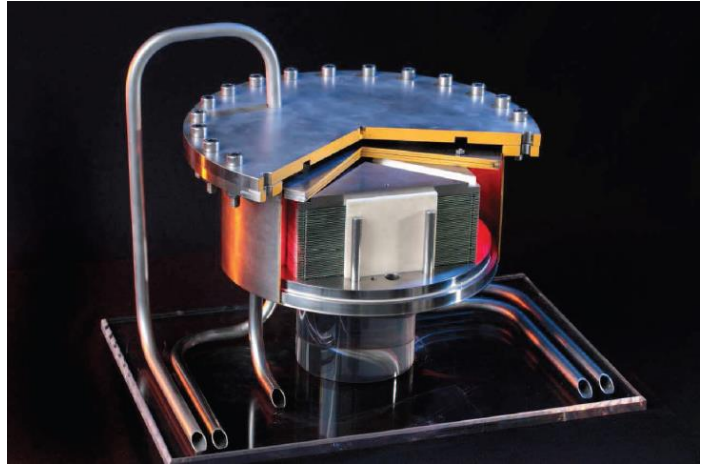


Figure A4 : Electrolyseur haute température dans le centre CEA de Grenoble

Source : Laveissière S.. (2012). Les technologies de l'hydrogène au CEA.

- Les technologies de pile à combustible PEMFC sur lesquelles travaille le CEA ont notamment été étudiées dans le cadre d'un partenariat privilégié avec PSA Peugeot Citroën. Une 1ère pile de 80 kW, baptisée GENEPAC, a été présentée en 2006. Ce partenariat a abouti, mi 2009, à la présentation du véhicule FISYPAC intégrant une pile développée au CEA. C'est alors une PAC parmi les plus performantes dans le monde, présentant un très bon rapport puissance / compacité, 1,4 kW/kg et 2,1 kW/L.



Figure A5 : Pile à combustible GENEPAC développée en 2006 avec PSA Peugeot-Citroën

Source : Laveissière S., (2012). Les technologies de l'hydrogène au CEA.

- La voiture prototype de Toyota à moteur thermique à hydrogène

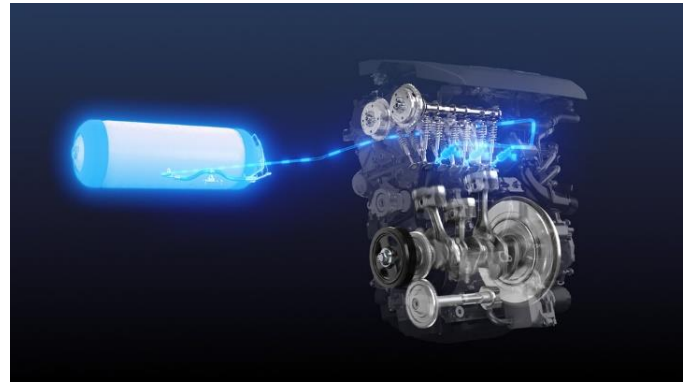


Figure A6 : Voiture Toyota à moteur thermique à hydrogène

Source : <http://toyota-corolla-hydrogen-prototype.com>

- Moteur à hydrogène de BMW



Figure A7 : Moteur à hydrogène de BMW

Source : <http://BMW-Zipse-Hydrogen-Powertrain.com>

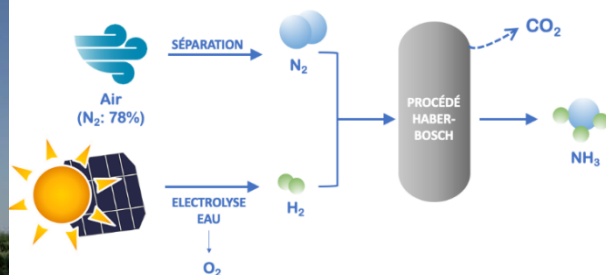


Figure A8 : Production d'ammoniac vert à partir d'hydrogène

Source : <http://maroc-diplomatique.net>



Figure A9 : Générateur d'oxygène et d'hydrogène gazeux pour chromatographie en phase gazeuse

Source : <http://www.directindustry.com>

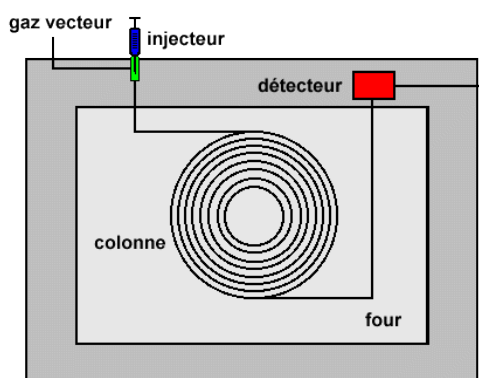


Figure A10 : Schéma de fonctionnement d'un CPG

Table des matières

Remerciements	i
Sommaire	ii
Liste des figures	iii
Listes des tableaux	v
Liste des abréviations	vi
Introduction générale.....	1
Partie I : Etudes bibliographiques	
CHAPITRE 1 - L'HYDROGENE	2
1.1. Introduction	2
1.2. Historique	2
1.3. Caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène	4
1.3.1. Propriétés physiques	4
1.3.2. Propriétés chimiques.....	6
1.4. Utilisations de l'hydrogène.....	6
1.4.1. Utilisations dans les procédés chimiques.....	6
1.4.2. Utilisations dans le secteur énergétique	7
1.4.2.1. L'industrie aérospatiale	7
1.4.2.2. Pile à combustible	7
1.4.2.3. Moteurs thermique à hydrogène.....	9
1.4.3. Utilisations dans le secteur physique	10
1.4.4. Usages médicaux et scientifiques	10
1.5. Stockage de l'hydrogène.....	11
1.5.1. Procédés physiques	11
1.5.1.1. La compression	11
1.5.1.2. La liquéfaction.....	11
1.5.1.3. Stockage par adsorption sur charbons actifs	12

1.5.2. Procédés chimiques.....	12
1.5.2.1. Les hydrures	12
1.5.2.2. NaBH ₄ : Hydrogen on demand™	13
CHAPITRE 2 - PRODUCTION D'HYDROGENE	14
2.1. Production d'hydrogène à partir des énergies fossiles	14
2.1.1. Le vaporeformage	14
2.1.2. L'oxydation partielle.....	15
2.1.3. Reformage autotherme	16
2.1.4. Gazéification du charbon	17
2.2. Production d'hydrogène à partir de l'eau	17
2.2.1. Décomposition de l'eau par cycle thermochimique.....	17
2.2.1.1. Cycle Iode-Soufre	18
2.2.1.2. Cycle de Westinghouse (Hybride-Soufre)	18
2.2.1.3. Cycle UT-3.....	18
2.2.2. Photo-électrolyse de l'eau.....	19
2.2.4. Electrolyse de l'eau.....	20
2.3. Bio-production d'hydrogène par des microorganismes photosynthétiques.....	22
2.4. Production d'électricité à partir d'énergie renouvelables.....	22
2.3.1. L'énergie éolienne.....	22
2.3.2. L'énergie hydraulique	23
2.3.3. L'énergie solaire	23
2.3.4. La biomasse	23
2.3.5. Le réacteur nucléaire	23
CHAPITRE 3 - L'ELECTROLYSE DE L'EAU	25
3.1. Principe de l'électrolyse de l'eau.....	25
3.2. Aspect thermodynamique et cinétique.....	25
3.2.1. Tension de la cellule	26

3.2.1.1. Tension réversible	26
3.2.1.2. Tension thermoneutre.....	27
3.2.2. Tension pratique.....	27
3.3. Effet de la température et de la pression sur la tension d'électrolyse.....	28
3.3.1. Effet de la température	28
3.3.2. Effet de la pression.....	28
3.4. Effet de la pression sur la pureté des gaz produits.....	28
3.5. Les différentes technologies d'électrolyseurs.....	29
3.5.1. Electrolyseur à membrane échangeuse de protons (PEM).....	29
3.5.1.1. Principe.....	29
3.5.1.2. Les matériaux	30
3.5.1.3. Caractéristiques de fonctionnement	30
3.5.2. Electrolyse à haute température	31
3.5.2.1. Principe.....	31
3.5.2.2. Les matériaux	32
3.5.2.3. Caractéristiques de fonctionnement	32
3.5.3. Electrolyse alcaline	33
3.5.3.1. Principe.....	33
3.5.3.2. Les matériaux	34
3.5.3.3. Caractéristiques de fonctionnement	35
3.6. Auxiliaires de l'électrolyseur.....	36
Conclusion partielle de la première partie	36
Partie II : Etudes expérimentales	
CHAPITRE 4 - CONCEPTION DE L'ALIMENTATION ELECTRIQUE	37
4.1. Le transformateur.....	37
4.1.1. Principe de fonctionnement	37
4.1.2. Calcul sur le transformateur.....	38

4.1.2.1. Puissance d'un transformateur	38
4.1.2.2. Calcul du nombre de spires dans les enroulements	38
4.1.2.3. Diamètre des fils de cuivre des enroulements	39
4.1.2.4. Rendement d'un transformateur	39
4.2. Le pont redresseur.....	40
4.2.1. Principe de fonctionnement	40
4.2.2. Calcul sur le redresseur	41
4.3. Lissage d'une tension redressée	41
4.3.1. Fonctionnement d'un condensateur	41
4.3.2. Capacité d'un condensateur	42
4.3.3. Lissage de la tension redressée	42
CHAPITRE 5 - MONTAGE DE L'ELECTROLYSEUR	44
5.1. L'électrolyte.....	44
5.2. Préparation de l'électrolyte.....	45
5.3. Les électrodes	45
5.4. La cuve électrolyseur	46
5.5. Système d'évacuation et stockage des gaz produits	47
5.6. Quantité de courant et volume de gaz produit	48
5.7. Mesure de débit de H ₂ produit	49
5.8. Rendement faradique	49
CHAPITRE 6 - REALISATION DES EXPERIENCES	50
6.1. L'électrolyseur.....	50
6.2. Les différents essais effectués	50
6.2.1. Premier essai	51
6.2.1.1. Alimentation utilisée	51
6.2.1.2. Résultats	52
6.2.2. Deuxième essai	53

6.2.2.1. Alimentation utilisée	53
6.2.2.2. Résultats	54
6.2.3. Troisième essai.....	55
6.2.3.1. Alimentation utilisée	55
6.2.3.2. Résultats	57
6.2.4. Amélioration des essais.....	58
6.3. Interprétations des résultats	59
6.3.1. Influence de la densité de courant.....	59
6.3.2. Influence de la température.....	60
6.3.3. Influence de la quantité d'électrolyte.....	61
6.3.4. Influence de la tension d'alimentation	62
Conclusion partielle de la deuxième partie.....	64
Partie III : Estimation du coût de l'électrolyseur et approches environnementales	
CHAPITRE 7 - ESTIMATION DU COUT DE L'ELECTROLYSEUR	65
7.1. Aspect économique.....	65
7.2. Estimation du coût des matières premières et matériels utilisés.....	65
7.3. Consommation d'électricité.....	66
7.4. Consommation en eau	66
7.5. Prix de l'hydrogène sur le marché	67
7.6. Avantages de l'électrolyseur.....	67
7.7. Inconvénients de l'électrolyseur	68
7.8. Perspectives	68
7.8.1. À court terme	68
7.8.2. À moyen terme.....	68
7.8.3. À long terme	68
CHAPITRE 8 - APPROCHE ENVIRONNEMENTALE	69
8.1. Effet de l'exposition à l'hydrogène sur l'homme	69

8.1.1. Risque d'explosion.....	69
8.1.2. Toxicité sur l'Homme.....	69
8.2. Effet de l'hydrogène sur l'environnement.....	70
8.3. Précautions à prendre lors de la manipulation.....	70
8.4. Équipements portés lors de la manipulation.....	71
8.5. Conditions de stockage	71
Conclusion partielle de la troisième partie	71
Conclusion générale	71
Liste des références bibliographiques	73
Liste des références webographiques	76
Annexes	
Annexe 1 : Les différents flux dans une cellule d'électrolyse.....	vii
Annexe 2 : Le multimètre	ix
Annexe 3 : Courbe intensité-potentiel de l'électrolyse de l'eau.....	x
Annexe 4 : Les différentes technologies de l'hydrogène qui existent à ce jour	xi
Table des matières	xiv

« Contribution à la conception d'un électrolyseur pour une production d'hydrogène en milieu alcalin »

Auteur : **RAKOTOMALALA Faniry Harivelo Cathia**

+261344221062

Nombre de pages : 76

Nombre de tableaux : 9

Nombre de figures : 41



Résumé

L'électrolyse de l'eau est une réaction électrochimique de dissociation de l'eau, sous l'action d'une source électrique, en hydrogène et en oxygène. Ce travail a pour but la mise en évidence de ce procédé de production, l'évaluation des performances d'un électrolyseur et l'analyse des différents paramètres pouvant contribuer à l'optimisation de ce système. Les expériences ont donné un débit de production d'hydrogène maximal de 10 l/h. Il a été explicité durant l'étude que la tension d'alimentation, la température de l'électrolyseur et la concentration de l'électrolyte peuvent influencer dans le flux de la production de l'hydrogène. Hydrogène qui peut servir comme pile à combustible ou dans un moteur à hydrogène, comme gaz vecteur dans un chromatographe en phase gazeuse ou pour produire de l'ammoniac vert.

Mots clés : Eau, Hydrogène, Electrolyseur, Electrolyte, Alimentation électrique

Abstract

The electrolysis of water is an electrochemical reaction of dissociation of water, from an electrical source, into hydrogen and oxygen. The aim of this work is to highlight this production process, to evaluate the performance of an electrolyzer and to analyze the different parameters that can contribute to the optimization of this system. The experiments gave a maximum hydrogen production rate of 10 l/h. It was explained during the study that the supply voltage, the temperature of the electrolyzer and the concentration of the electrolyte can influence in the flow of the hydrogen production. Hydrogen can be used as a fuel cell or in a hydrogen engine, as a carrier gas in a gas chromatograph or to produce green ammonia.

Key words: Water, Hydrogen, Electrolyser, Electrolyte, Electrical supply

Fintina

Ny fanahotoana ny rano dia fiota izay manasaraka ny rano amin'ny alalan'ny herin'aratra, ho tonga hidirôzenina sy oksizena. Ity asa ity dia natao mba ampisongadina ity fomba famokarana iray ity, ny fomba fiasany sy ny tokony hatao mba hahatsara ny vokatra azo. Ny andrana natao dia nampiseho fa nahazo taham-pamokarana hidirôzenina 10 litatra isan'ora. Hita fa ny tahan'ny herin'aratra sy ny mari-pana anatin'ny goro fanahotoana ary ny tahan'ny larofotsy dia misy fiantraikany amin'izany taham-pamokarana izany avokoa. Ny hidirôzenina moa dia afaka ampiasaina ho solon'ny solika anaty fiara, na entina amokarana amôniaka, na ampiasaina amin'ny « chromatographie ».

Teny manandanja : Rano, Hidirôzenina, Goro fanahotoana, Larofotsy, Herin'aratra

Encadreur : **Pr ROBIJAONA RAHELIVOLONIAINA Baholy** (holyrobi@gmail.com)