

PRODUCTION D'HYDROGENE PAR DISSOCIATION THERMOCHIMIQUE DE L'EAU

Sommaire

1 – Introduction

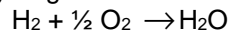
2 - Les cycles thermochimiques

3 – Les sources de chaleur

4 - Conclusion

1. Introduction

L'énergie libérée lors de la combustion de l'hydrogène selon la réaction :



s'exprime en termes de pouvoir calorifique supérieur (PCS) qui inclut l'énergie contenue dans la vapeur d'eau produite, (PCS = 143 000 kJ/kg \Leftrightarrow $\Delta H^0 = 286$ kJ/mole à l'état standard, soit 25°C et 1 bar). Cette valeur correspond en fait à l'énergie de liaison des molécules d'eau et donc à l'énergie minimale qu'il est nécessaire d'apporter pour dissocier de l'eau prise à l'état liquide.

Il est théoriquement envisageable d'effectuer une décomposition directe de l'eau par apport d'énergie sous la seule forme thermique (thermolyse). Cependant la réaction n'est réellement irréversible qu'au dessus de 3000 K (à une température que nous appellerons température de décomposition directe T_{dc}), ce qui la rend difficilement envisageable au niveau industriel, tant au niveau de la source de chaleur nécessaire qu'à celui des matériaux compatibles avec de telles températures.

Il est aussi possible d'effectuer cette décomposition à une température moins élevée mais dans ce cas, il est indispensable que l'énergie nécessaire, représentée par une variation d'enthalpie (ΔH), ne soit pas apportée sous la seule forme thermique (exprimée par le produit de la température absolue (T) et de la variation d'entropie (ΔS)), mais aussi sous une forme plus noble (électrique ou mécanique) décrite par la variation (ΔG) d'une autre quantité : l'enthalpie libre, appelée aussi *Gibbs energy* dans les ouvrages de langue anglaise. Toutes ces quantités sont reliées entre elles par la relation :

$$\Delta H = \Delta G + T \times \Delta S$$

2. Les cycles thermochimiques

2.1 - Principe et généralités

L'objectif de ces cycles est de réaliser la décomposition de l'eau à une température inférieure à celle de la décomposition directe T_{dc} . Des substances chimiques sont introduites afin de réaliser une série de réactions de combinaison avec l'eau et entre elles, puis de dissociation, conduisant à la production d'hydrogène et d'oxygène, tout en restituant les substances chimiques initiales.

Selon [4], l'épine dorsale de tout cycle thermochimique est une réaction souvent endothermique à haute température : T_h (largement inférieure à T_{dc}) qui conduit par rapport à la dissociation directe de l'eau, à une augmentation importante de la variation d'enthalpie et une augmentation bien plus importante de la variation d'entropie. En pratique cela peut être réalisé en augmentant le produit (masse \times capacité calorifique) des réactifs.

Cette réaction endothermique, que nous qualifierons de réaction de base, est en général précédée d'une réaction exothermique. A partir d'une réaction de base il est envisageable de bâtir des cycles thermochimiques à un ou plusieurs éléments (ou paliers).

- Dans un cycle idéal à deux éléments, la réaction de base est complétée par une réaction exothermique au cours de laquelle les substances chimiques sont restituées dans leur état initial (pression et température) et produit l'oxygène ou/et l'hydrogène qui n'a pas été produit par la réaction de base.
- Dans un cycle réel à plusieurs éléments, dans une même étape peuvent être inclus des changements d'état physique et de compositions chimiques, ainsi que les processus de séparation de phases et de composants.

Les cycles thermochimiques obéissent aux principes de la thermodynamique. Le cycle de référence de la décomposition directe de l'eau sans rejet de chaleur correspond à un rendement énergétique de 100%. Un cycle thermochimique peut être évalué par rapport à ce cycle de référence, en particulier l'augmentation de la variation d'entropie qui résulte de la réaction de base a une efficacité énergétique limitée : $\eta_{\Delta} \leq (1 - T_a / T_h)$.

Pour faciliter l'analyse des cycles thermochimiques complexes, l'équipe qui a réalisé le document [5] a élaboré une méthode permettant d'associer à tout cycle thermochimique un cycle ditherme qui lui soit équivalent. L'utilisation de cette méthode a permis de montrer l'identité de principe entre la voie thermochimique et la voie électrolytique. Elle a aussi fait ressortir l'importance des irréversibilités pour l'évaluation du bilan énergétique global. En effet, si la valeur de la haute température est suffisamment élevée, le rendement énergétique théorique peut être lui-même très élevé. Le calcul précis du rendement énergétique passe par la prise en compte de l'ensemble des irréversibilités attachées à chaque transformation. L'optimisation des rendements énergétique et exergétique nécessiterait l'utilisation d'échangeurs thermiques/récupérateurs comme pour l'EHT (Electrolyse à Haute Température), mais aussi de turbines couplées avec des compresseurs, pour récupérer une partie de l'énergie mécanique nécessaire à la circulation des substances chimiques.

En résumé, parmi les problèmes auxquels sont confrontés les cycles thermochimiques, on peut mentionner :

- La nécessité de faire circuler des quantités importantes de matière. L'hydrogène étant le plus léger des éléments, les substances chimiques introduites sont bien plus lourdes que l'eau, et les réactions chimiques nécessitent souvent des valeurs élevées de pression. Ceci devrait conduire à des dispositifs complexes pour récupérer une partie de l'énergie mécanique. Ces dispositifs complexes pourraient aussi conduire à des investissements importants.
- La nécessaire conservation des substances chimiques introduites, ce qui impose un haut degré de pureté et le contrôle précis des processus de séparation des phases et des constituants.
- Le caractère corrosif de nombreuses substances, renforcé par la haute température, pose un problème de tenue de matériaux qui peut être compliqué par la présence simultanée de plusieurs substances.

3.2 - Le cycle thermochimique I/S

Le premier cycle thermochimique pour la production d'hydrogène a été présenté en 1964. Le nombre de cycles thermochimiques qui ont été envisagés depuis cette date a été estimé entre 2000 et 3000 [2]. En fait, la perspective d'un couplage avec un HTR (High Temperature Reactor) contraint les valeurs possibles de la haute température (T_h) et donc limite le nombre de réactions endothermiques de base, envisageables. Dans ce contexte, la réaction de base la plus étudiée est la décomposition de l'acide sulfurique (H_2SO_4) qui, en fait, comporte trois parties : une vaporisation de l'acide (au voisinage de 880 K), puis deux sous-réactions de décomposition :

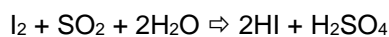
1. $H_2SO_4 \rightarrow SO_3 + H_2O$ (à 880-930 K).
2. $SO_3 \rightarrow SO_2 + \frac{1}{2}O_2$ (à 1000-1300 K).

La seconde sous-réaction, bien qu'à plus haute température, nécessite un apport de chaleur moindre que la première et que la vaporisation. Par ailleurs, un autre avantage de cette réaction de base est que lorsque la décomposition de SO_3 est achevée, la quantité d'énergie nécessaire pour fermer le cycle est relativement faible. Elle a été estimée à 71 kJ/mole en théorie [10]. En pratique, il est

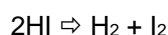
nécessaire de fournir une quantité d'énergie largement supérieure (par exemple pour assurer la circulation de l'iode dans le cas du cycle I/S considéré ci-dessous).

A partir de cette réaction endothermique de base, plusieurs cycles thermochimiques ont été proposés [2]. Le plus étudié est le cycle Iode/Soufre (I/S) initialement proposé par la *General Atomic Company* vers la fin des années 1970 et qui a bénéficié, au début des années 2000, d'un regain d'intérêt concrétisé par des programmes expérimentaux au Japon, ainsi qu'en France et aux U.S.A dans le cadre d'une collaboration entre ces deux pays [1].

Le principe est le suivant : dans une première étape, par apport d'eau, d'iode et de SO₂, deux acides (HI et H₂SO₄) sont produits :



Cette réaction exothermique (dite de Bunsen) s'effectue vers 180°C. Puis HI est séparé de l'acide sulfurique et distillé vers 280°C pour donner I₂ et HI qui est ensuite décomposé, vers 400°C, pour donner de l'hydrogène :



L'iode récupéré à ce stade est réinjecté dans le réacteur de Bunsen avec le SO₂ résultant de la décomposition de l'acide sulfurique.

Le JAERI (*Japan Atomic Energy Research Institute*) [3] estimait en 2003 que le rendement théorique du cycle I/S serait compris entre 47% et 50 % sans cogénération et proche de 60% avec cogénération (production d'électricité) et que le coût de production de l'hydrogène par le procédé I/S serait 60% moins cher que par électrolyse de l'eau. Depuis, de nouvelles évaluations, notamment réalisées au CEA, ont conduit à des rendements nettement revus à la baisse, de l'ordre de 40%.

A noter que le cycle I/S a fait l'objet d'une collaboration Franco-américaine entre le CEA (*Commissariat à l'Énergie Atomique*) d'une part et le DOE (*Department Of Energy*) d'autre part [1]. Cette collaboration a été le cadre de la réalisation d'une boucle intégrée produisant 100 l d'H₂/h, qui a permis de mettre en lumière les difficultés d'exploitation de ce cycle.

3.3 - La filière HTGR (High Temperature Gas cooled Reactor) couplée au procédé I/S

Elle a été considérée par l'IAEA (International Atomic Energy Agency) [3], et elle a été étudiée d'une part par le JAERI, et d'autre part dans le cadre de la collaboration Franco-américaine entre le CEA et le DOE.

Le concept étudié était basé sur un petit réacteur de 30 MWth avec une température de sortie du gaz de 850-950°C, construit par le JAERI et dont le fonctionnement à pleine puissance a été atteint au début de l'année 2001. Par ailleurs le JAERI a étudié et testé (hors pile) une unité (à échelle de laboratoire 0,001 Nm³/h) de décomposition de l'eau par le procédé thermochimique I/S, et a testé une deuxième unité de 0,05m³/h d'hydrogène. Des articles datés de 2004 évoquaient la construction d'une unité de production de 30 m³/h, mais aucune suite ne semble avoir été donnée..

3. Les sources de chaleur

L'énergie thermique nécessaire au déclenchement des diverses réactions chimiques peut provenir de diverses sources. Pour ne pas être génératrices de gaz à effet de serre (CO₂), les deux possibles sont le nucléaire et le solaire.

3.1 - Les réacteurs nucléaires (8)(9)

Les réacteurs nucléaires actuels à eau (dits de Génération 2 et 3/EPR) sont, jusqu'à présent exclusivement dédiés, à la production d'électricité. Ces réacteurs produisent des calories exploitables à une température maximale de l'ordre de 300°C, ce qui peut permettre la mise en œuvre d'un procédé électrolytique mais pas celle d'un procédé électrochimique.

Par contre, les réacteurs dits "du futur", qui font, depuis plusieurs années, l'objet de développements, notamment dans le cadre du « *Generation IV International Forum (GIF)*» [1], pour des utilisations alternatives, seraient mieux adaptés à la production d'hydrogène [2]. L'importance d'une valeur élevée de la température de source chaude fait apparaître, dans la filière des divers types retenus en Génération IV, la filière des réacteurs à haute température refroidis au gaz (HTR), comme la plus prometteuse des filières pour la production d'hydrogène par des procédés thermochimiques.

Dans cette filière de réacteurs, quelques projets ont été menés :

- le Japon a expérimenté un HTR de 30 MW_{th} dénommé *High Temperature engineering Test Reactor (HTTR)* [3]. Le combustible était de l'UO₂ faiblement enrichi. La phase de démonstration à 850°C (1123 K) a été menée à bien et celle à 950 °C (1223 K) a été réalisée en 2010. Ce réacteur est essentiellement dédié à la recherche de base sur les matériaux constitutifs. Il était prévu de le coupler à une unité de production d'hydrogène.
- de son côté, la France (CEA) (9) avait démarré les études d'avant-projet d'un réacteur haute température dont l'une des applications affichées est la production massive d'hydrogène, soit par procédé thermochimique, soit par électrolyse. Bouygues s'est associé au CEA en juin 2012 dans le cadre du projet ASTRID, réacteur de type RNR-Na qui pourrait démarrer vers 2020.

3.2 - L'énergie solaire

Des températures de l'ordre de 1000°C, et au-delà, sont accessibles via des systèmes à concentration, comme les centrales solaires à tour (cf. Fig.1). Divers projets ont été étudiés dont la série des projets HYDROSOL 1, 2 et 3, cofinancés par la Commission Européenne (programmes FCH-JU). HYDROSOL 3D (avec la participation de Total) concernait l'étude d'une centrale de 1 MW et s'est achevé fin 2013. Aucune démonstration de couplage à une unité de production thermochimique n'a été réalisée mais une équipe américaine menée par Sandia a démarré en 2014 l'étude et la réalisation d'un prototype de 3 kW (10)..



Figure 1 - Exemple d'une centrale solaire à tour

4. Conclusion

L'intérêt économique de systèmes de production d'hydrogène par dissociation thermochimique de l'eau couplés à une source de chaleur à haute température (nucléaire ou solaire) n'a pu être prouvée. De plus, les difficultés technologiques rencontrées et les résultats encourageants obtenus par leurs concurrents (production par électrolyse à haute température) conduisent à un abandon progressif de ce mode de production d'hydrogène.

RÉFÉRENCES

[1]: GIF: Rapport Annuel 2013 - https://www.gen-4.org/gif/jcms/c_64097/2013-gif-annual-report

[2]: *Hydrogen as an energy carrier and its production by nuclear power*, IAEA-TECDOC—1085. Vienna-May 1999.

[3]: Miyamoto, Y. et al. *Research and Development Program of Hydrogen Production System with High Temperature Gas-Cooled Reactor*, In Proc. of the ICON11 Conf. Paper n° 3639. Tokyo-April 2003.

[4]: O'Keefe, D.R. Norman J.H. and Williamson, D.G. *Catalysis research in thermochemical water-splitting processes*, Catal. Rev.-Sci. Eng., Vol.22, Part 3, pp. 325-369. 1980.

[5]: Estève, B. Lecoanet, A. et Roncato, J.P. *Thermodynamique des cycles thermochimiques de décomposition de l'eau*, Entropie, N° 61, pp. 70-83. 1975.

[6] : Auprêtre, F., Millet, P. in : L'Hydrogène, carburant de l'après-pétrole ?, Ed. Technip, 2012, p. 189-209

[7]: Rodriguez, G. et Pinteaux, T. *Studies and design of several scenarios for large production of hydrogen by coupling a high temperature reactor with steam electrolyzers*, Papier n° CO1/6, dans les proceedings de la 1^{ière} EHEC. Grenoble-Septembre 2003.

[8]: IAEA - *Hydrogen Production Using Nuclear Energy* - 379 pages - 2013 - <http://www-pub.iaea.org/books/IAEABooks/8855/Hydrogen-Production-Using-Nuclear-Energy>

[9]: CEA (décembre 2012) http://www.notre-planete.info/actualites/actu_3426_nucleaire_4_generation_ASTRID.php

[10]: Sandi Nat. Lab. (juillet 2014) <http://energy.sandia.gov/high-efficiency-solar-thermochemical-reactor-for-hydrogen-production/>