

PRODUCTION D'HYDROGENE PAR DISSOCIATION THERMOCHIMIQUE DE L'EAU

Sommaire

- 1 – Introduction
- 2 – Les sources de chaleur
- 3 - Les cycles thermochimiques
- 4 - Conclusion

1. Introduction

Sachant depuis Lavoisier que l'eau est l'association de l'oxygène et de l'hydrogène, obtenir ce dernier en dissociant l'eau est un mode de production d'autant plus logique que l'eau est particulièrement abondante à la surface du globe.

L'énergie de cette liaison hydrogène-oxygène dans les molécules d'eau est l'énergie minimale qu'il est nécessaire d'apporter pour les dissocier. Théoriquement il est envisageable d'effectuer cette dissociation par un apport d'énergie sous forme thermique, dissociation que l'on dénomme thermolyse. Cette réaction de décomposition directe n'est possible qu'au-dessus de 2 500°C. A la difficulté d'atteindre une aussi haute température s'ajoute le fait que l'oxygène et l'hydrogène ainsi obtenus doivent être trempés et séparés pour empêcher leur recombinaison explosive. Une exploitation de cette thermolyse directe n'est donc guère 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 néanmoins possible de dissocier l'eau à des températures un peu moins élevées en apportant l'énergie nécessaire par l'apport de substances chimiques au moyen d'ensembles de réactions dénommés cycles thermochimiques.

2. Les sources de chaleur

Les deux sources de chaleur susceptibles de produire de très hautes températures sans générer de gaz à effet de serre sont les fours solaires et les réacteurs nucléaires.

Les fours solaires à très haute température sont à double concentration : les rayons du soleil sont captés par une première série de miroirs orientables et envoyés sur un miroir parabolique qui les concentre sur un foyer où ils gèrent la très haute température.

Il n'en existe que deux prototypes expérimentaux dans le monde.

En France, à Odeillo dans les Pyrénées-Orientales le four solaire concentre le soleil au point d'obtenir une puissance équivalente à 1 MW permettant d'atteindre des températures supérieures à 3 500 °C. Le principe utilisé est celui de la double concentration évoquée ci-dessus : captage des rayons par des miroirs qui les envoie sur des concentrateurs disposés en parabole d'où ils convergent vers une cible circulaire au sommet d'une tour centrale.

En Ouzbékistan, le four de Parkent, un peu moins puissant que celui d'Odeillo, 700 kW, présente une qualité optique similaire avec une densité de puissance maximale de 1 000 W/cm² permettant également de dépasser 3 000 °C.



Figure 1 - Four solaire d'Odeillo



Figure 2 - Four solaire de Parkent

Les réacteurs nucléaires haute température

Les réacteurs nucléaires ont été jusqu'à présent exclusivement dédiés à la production d'électricité. Ils produisent des calories exploitables à une température de l'ordre de 300°C, insuffisamment élevée pour permettre la mise en œuvre d'un procédé thermochimique de dissociation de l'eau.

Il en est autrement des nouveaux réacteurs actuellement en développement dans diverses parties du monde, les réacteurs à haute température, HTGR (High Temperature Gas-cooled Reactor) et à très haute température, VHTR (Very High Temperature Reactor), des réacteurs faisant partie des six types de réacteurs dits de génération IV. Ils sont refroidis à l'hélium et, pouvant atteindre une température de sortie de 700 à 800 °C, ils permettent de produire de l'hydrogène par cycle thermochimique sans émission de CO₂. Leur rendement est le plus souvent proche de 50%.

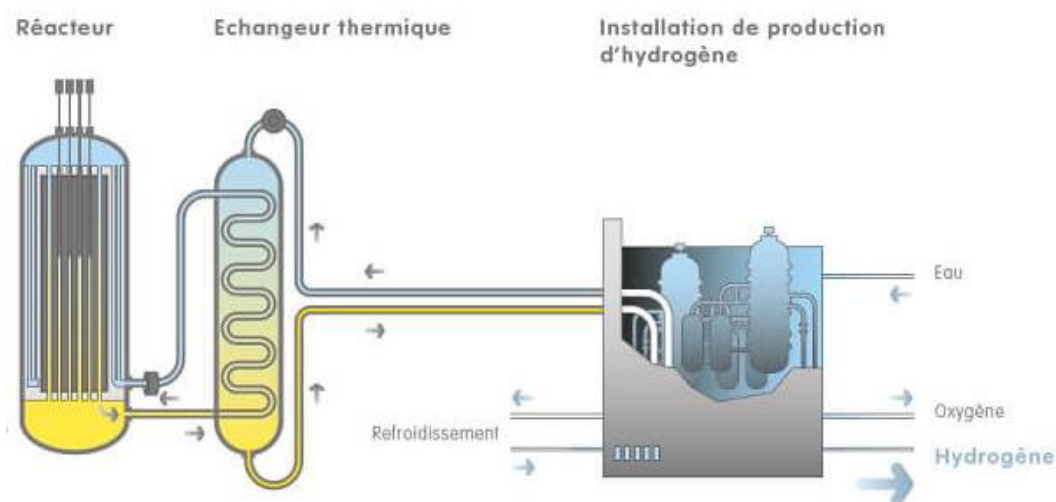


Figure 3 - Schéma d'un réacteur nucléaire haute température

3. Les cycles thermochimiques

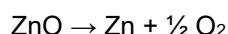
Pour réaliser la dissociation de l'eau à une température inférieure à celle de la décomposition directe, les substances chimiques introduites entraînent une série de réactions de combinaison avec l'eau conduisant à la production d'hydrogène et d'oxygène, tout en restituant les substances chimiques initiales.

La première réaction d'un cycle thermochimique est endothermique, elle est produite à une température inférieure à celle de la dissociation directe et conduit à une augmentation importante de la variation d'enthalpie et de la variation d'entropie. Cette réaction endothermique, la réaction de base, permet de bâtir des cycles thermochimiques à un ou plusieurs paliers :

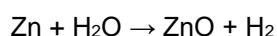
- Dans un cycle idéal à deux paliers, cette réaction de base est complétée par une réaction exothermique au cours de laquelle les substances chimiques sont restituées dans leur état initial (pression et température) et produit l'oxygène ou/et l'hydrogène qui n'a pas été produit par la réaction de base.
- Dans un cycle réel à plusieurs paliers, 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.

Cycle thermochimique à base d'oxyde métallique couplé à une source de chaleur solaire

L'hydrogène est alors produit en 2 à 3 étapes avec un meilleur rendement que celui de l'électrolyse obtenue avec l'électricité solaire. Le laboratoire des Procédés Matériaux et Energie Solaire, PROMES, d'Odeillo a identifié des cycles possibles à base d'oxydes simples tels que $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$, ZnO/Zn , ou SnO_2/SnO ou d'oxydes mixtes. Le cycle basé sur la paire redox oxyde de zinc/zinc, ZnO/Zn , comporte une première étape de dissociation thermique de ZnO dans le four solaire vers $2\ 000^\circ\text{C}$:



Une réaction endothermique permettant d'obtenir du zinc à l'état de vapeur et de l'oxygène. La seconde étape, l'hydrolyse du Zn à près de $1\ 000^\circ\text{C}$:



Est une réaction exothermique produisant de l'hydrogène et de l'oxyde de zinc qui lui peut être recyclé dans la première étape solaire.

L'intérêt d'un tel procédé est la production séparée de O_2 et de H_2 , ce dernier très pur peut directement être utilisé dans une pile à combustible.

La mise en œuvre de ces cycles implique en premier lieu de déterminer les conditions opératoires des étapes de réduction et d'hydrolyse ; ensuite, d'étudier la réactivité des systèmes solide-gaz : cinétiques réactionnelles, synthèse et mise en forme de composés actifs, caractérisation physico-chimique des matériaux ; et enfin de concevoir et d'évaluer par expérimentation et modélisation des récepteurs/réacteurs solaires innovants à différentes échelles (de 1 à 50 kW) capable d'opérer à haute température de façon fiable. La température élevée de l'étape solaire nécessite le développement de matériaux thermiquement et chimiquement stables et inertes.

Cycle iode-soufre couplé à un générateur solaire

Le cycle iode-soufre fait appel à trois réactions et il est basé sur la décomposition de deux acides à haute température : l'acide sulfurique qui produit de l'oxygène et du dioxyde de soufre, SO_2 , et l'acide iodhydrique, IH , qui produit de l'hydrogène et de l'iode.

La décomposition de l'acide sulfurique, H_2SO_4 comporte trois parties : une vaporisation de l'acide au voisinage de 880 K puis deux sous-réactions de décomposition :

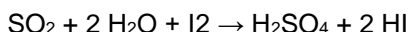


Fiche 3.2.2

Sources : CEA, AFHYPAC – Th. Alleau

Révision : juin 2021 – P. Malbrunot

La seconde, 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. L'iode et le dioxyde de soufre réagissent à basse température, entre 25 et 120 °C, en présence d'eau pour régénérer ces deux acides : il s'agit de la réaction de Bunsen.



Le bilan global est donc bien une dissociation de l'eau en hydrogène et oxygène catalysée par l'iode et le soufre.

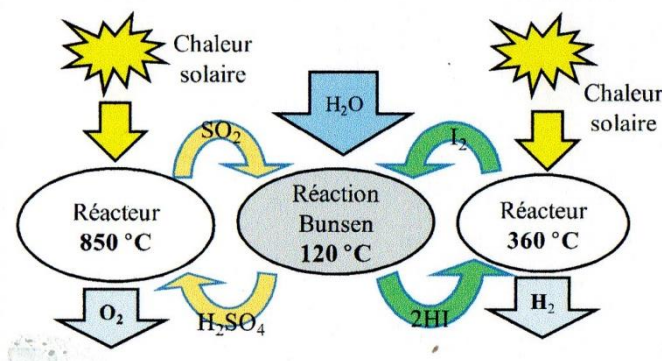


Figure 4 – Schéma du cycle thermochimique iode/soufre couplé à une source solaire

Cycle iode-soufre couplé à un réacteur nucléaire

Pris en considération par l'IAEA (International Atomic Energy Agency) cette production d'hydrogène a été étudiée d'une part par le JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute), et d'autre part dans le cadre de la collaboration franco-américaine entre le CEA et le DOE (Department Of Energy) et séparément au Canada, en Corée et en Italie.

Au JAERI, le concept étudié était basé sur un petit réacteur de 30 MWth dont la température de sortie du gaz était de 850-950°C. Il a fonctionné à pleine puissance au début de l'année 2001. Par ailleurs, le JAERI a étudié et testé à échelle de laboratoire une petite unité de décomposition de l'eau par le procédé thermochimique I/S produisant 0,001 Nm³/h d'hydrogène, puis il en a testé une seconde plus importante produisant 0,05m³/h. Des articles datés de 2004 évoquaient la construction d'une unité de production à plus grande échelle, 30 m³/h, mais aucune suite ne semble avoir été donnée.

En 2015, Ibrahim Khamis, secrétaire scientifique de l'AIEA (Agence Internationale de l'Energie Atomique), déclare que « le cycle iode-soufre est une méthode de production d'hydrogène qui offre des possibilités très intéressantes pour une exploitation à grande échelle durable et à long terme. Cette méthode très prometteuse est en train d'être mise au point au moyen du modèle japonais de réacteur expérimental à haute température (HTTR) et des modèles chinois de réacteur à haute température HTR-10 et de réacteur modulaire à lit de boulets à haute température HTR-PM 600. D'autres travaux de recherche continuent également d'avancer à grands pas ».

Ce procédé iode-soufre de production d'hydrogène, s'il est d'une mise en œuvre chimiquement assez complexe, présente vis-à-vis de l'électrolyse haute température l'avantage de ne pas consommer une part de l'électricité produite par la source de chaleur. Ainsi, il devrait permettre une meilleure rentabilité des réacteurs nucléaires à haute température.

Déploiement actuel des cycles thermochimiques de production de l'hydrogène

Encore dans leur phase expérimentale, ces procédés n'ont pas encore atteint le stade industriel, mais au vu de l'intérêt grandissant porté à l'hydrogène vert produit sans empreinte carbone, leur industrialisation ne peut que s'accélérer. Pour leur mise en œuvre à grande échelle, ces cycles seront confrontés à certaines difficultés :

Fiche 3.2.2

Sources : CEA, AFHYPAC – Th. Alleau
Révision : juin 2021 – P. Malbrunot

- La nécessité de faire circuler des quantités importantes de matière. Les substances chimiques introduites sont bien plus lourdes que l'hydrogène et que l'eau et les réactions chimiques demandent souvent d'opérer à des pressions élevées ;
- 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.

En 2019, la Russie a lancé son premier projet de production nucléaire d'hydrogène. Ce programme, géré par la Corporation d'État de l'énergie atomique « Rosatom », combinera l'électrolyse nucléaire et la production thermochimique à l'aide de réacteurs à haute température refroidis par gaz. L'objectif est de produire chaque année de grandes quantités d'hydrogène tout en abandonnant les techniques à forte intensité de carbone telles que le reformage du méthane à la vapeur. L'hydrogène produit sera destiné aussi bien à la consommation intérieure qu'aux marchés extérieurs, en particulier est en cours une évaluation de faisabilité sur l'exportation d'une partie de cet hydrogène au Japon.

Aux Etats-Unis, dans le cadre d'une initiative du concept H2@Scale, lancée début 2020 par le ministère de l'Énergie (DOE), est examinée la faisabilité de réacteurs nucléaires qui produiraient de l'hydrogène en association avec une fourniture d'électricité à faible émission de carbone. Parmi les dizaines de projets financés dans le cadre de cette initiative, un sera mis en œuvre par trois sociétés commerciales d'électricité américaines en coopération avec le laboratoire national de l'Idaho du DOE. Le projet comprendra des évaluations techniques et économiques, ainsi que des démonstrations pilotes de production d'hydrogène dans plusieurs centrales nucléaires aux États-Unis.

4. Conclusion

Les nombreuses études réalisées jusqu'à présent sur la production d'hydrogène par cycles thermochimiques ont permis d'évaluer le potentiel de différents cycles à l'échelle du laboratoire et de préparer leur extrapolation à l'échelle industrielle. Ces procédés de dissociation de l'eau offrent une possibilité intéressante de valorisation de l'énergie solaire concentrée tout comme ils devraient permettre d'envisager une meilleure rentabilité de l'exploitation des futurs réacteurs nucléaires à haute température refroidis au gaz. Un ensemble de perspectives qui s'inscrit au mieux dans le projet universel de généraliser la production d'hydrogène sans empreinte carbone et par là de contribuer à la réussite de la transition écologique.

Sources

Procédure et installation de dissociation d'eau par thermolyse

<https://patents.google.com/patent/FR2572379A1/fr>

Cycles thermochimiques de dissociation de l'eau

<https://www.promes.cnrs.fr/index.php?page=cycles-thermochimiques-de-dissociation-de-l-eau>

Production d'hydrogène par cycles thermochimiques

https://www.cder.dz/vlib/bulletin/pdf/ber30_2_3.pdf

Les réacteurs avancés

<https://www.iaea.org/fr/bulletin/lelectronucleaire-et-la-transition-vers-une-energie-propre/les-reacteurs-avances-le-nouvel-atout-de-lelectronucleaire-au-service-des-objectifs-climatiques>

H2@Scale

<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/h2scale>