

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté de technologie

Département de Mécanique

MEMOIRE DE MAGISTER

en Mécanique

Option: énergétique

**ETUDE DE L'UTILISATION DE LA GEOTHERMIE DANS LA PRODUCTION
D'HYDROGENE**

Par

Ahmed MECHID HADJALA

Devant le jury composé de :

Y. BENKHEDA	Professeur	Université de Saâd Dahleb Blida	Président
A. KHELLAF	Directeur de recherche	C.D.E.R	Promoteur
A. HAMID	Maître de conférences(A)	Université de Saâd Dahleb Blida	Examineur
D. SEMMAR	Maître de conférences(A)	Université de Saâd Dahleb Blida	Examineur

Blida, Octobre 2013

REMERCIEMENTS

Tout d'abord je souhaite adresser un très grand et très sincère merci à Mr A.Khellaf de m'avoir encadré et donné son avis toujours très pertinent, d'avoir partagé ses connaissances et son inépuisable énergie avec moi, merci de m'avoir encadré pendant cette thèse et de m'avoir conseillé à chaque instant, merci de m'avoir permis de réaliser mon travail dans des conditions idéales et merci pour toutes ces heures de discussion scientifique . Je tiens aussi à remercier M. BOUAICHAOUI Sofiane, d'avoir m'aidé à apprendre le logiciel TRANSYS. Je souhaiterais remercier toutes les personnes du centre de recherche des énergies renouvelables CDER. Je souhaite également exprimer ma plus sincère gratitude à ma famille particulièrement à mes parents qui ont toujours m'aidé et me soutenu tout au long de ce travail.

Pour finir, je souhaite remercier toutes les personnes qui m'ont soutenu et ont été proches de moi durant cette période de ma vie. Sans oublier mes collègues de la SONEGAS CEEG où je travaille.

ABSTRACT

The production of green hydrogen requires the use of renewable resources in our existing paid what we have proposed is the coupling of the two renewable energy resources exist in Algeria, solar energy and geothermal energy . The basic principle is summarized in the chemical reaction of the electrolysis, the necessary dissociation energy of the water molecule ΔH is composed of two forms of energy, heat ($T.\Delta S$) represented by the sun and geothermal energy and power (ΔG) provided by the photovoltaic generator.

The main equipments installation is the electrolyses steam, geothermal source, heat exchanger, the field of parabolic trough collector and Photovoltaic generator. Two systems have been studied for hydrogen production with EHT in the first field of parabolic sensor is used to produce steam at high temperature (about 400 °C) is a Solid Oxide Electrolyzer Celles SOEC, the second in the same system is used with compression of steam through a compressor to increase the temperature to about 600 ° C.

RESUME

La production d'hydrogène vert exige l'emploi des ressources renouvelables existant dans notre pays. Ce que nous avons proposé est le couplage des deux ressources d'énergie renouvelable existant en Algérie, le solaire et la géothermique.

Le principe de base est traduit par la réaction chimique de l'électrolyse : l'énergie nécessaire à la dissociation de la molécule d'eau ΔH est composée de deux formes d'énergies ; l'une thermique ($T.\Delta S$) représenté par le solaire et la géothermie et l'autre électrique (ΔG) assuré par le générateur Photovoltaïque.

A l'issue de l'analyse de cette réaction, on trouve que le fonctionnement de l'EHT à 600°C économise jusqu'au 16% de la consommation sous forme d'énergie électrique (ΔG), Les principaux équipements de l'installation sont l'électrolyseur à vapeur d'eau à haute température, l'échangeur de chaleur géothermique, le champ de capteur cylindro-parabolique et le générateur Photovoltaïque.

Deux systèmes ont été étudiés pour la production d'hydrogène avec l'EHT. Dans le premier, le champ de capteur cylindro-parabolique est utilisé pour produire la vapeur à haute température (environ 400°C), et l'hydrogène est produite par un électrolyseur avec cellules de type Solid Oxide(SOEC) ; Dans le second afin d'augmenter la température, un compresseur est utilisé dans ce système.

Le générateur PV est composé d'un champs de modules PV, un système de régulation.

ملخص

إنتاج الهيدروجين النظيف يتطلب استخدام موارد الطاقة المتجددة المتوفرة في بلادنا، ما اقترحناه هنا هو اقتران بين اثنين من مصادر الطاقة المتجددة المتواجدة في الجزائر و المتمثلة في الطاقة الحرارية الأرضية و الطاقة الشمسية.

المبدأ الأساسي يتلخص في معادلة التحليل الكهربائي للماء، حيث ان الطاقة اللازمة لفصل جزيء الماء ΔH تتكون من شكلين من أشكال الطاقة، حرارية $(T\Delta S)$ ، متمثلة في الطاقة الشمسية و الطاقة الجيو حرارية ، وكهربائية (ΔG) ممثلة في المولد الكهرو ضوئي.

من أجل الوصول إلى تحليل هذه المعادلة ، نجد ان توظيف مسعر التحليل الكهربائي لبخار الماء في درجة حرارة عالية (600°C) يوفر إلى غاية 16% من استهلاك الطاقة الكهربائية (ΔG) . المعدات الأساسية للتركيب تتمثل في مسعر التحليل الكهربائي لبخار الماء في درجة حرارة عالية، محول الحرارة الجيو حرارية حقل المستقبلات الأسطوانية المقعرة، المولد الكهرو ضوئي.

لقد تمت دراسة نظامين من أجل إنتاج الهيدروجين بواسطة مسعر التحليل الكهربائي لبخار الماء في درجة حرارة عالية، في الأول المستقبلات الأسطوانية المقعرة استعملت لإنتاج البخار بدرجة حرارة عالية (حوالي 400°C) وذلك باستعمال مسعر التحليل الكهربائي لبخار الماء بدرجة حرارة عالية من نوع خلايا التحليل المؤكسدة الصلبة SOEC ، في الثاني استعمل نفس النظام ولكن بإضافة ضاغط لضغط بخار الماء من اجل رفع حرارته من 400°C إلى 600°C .

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Production et utilisation de l'hydrogène	17
Figure 1.2 : Usine de vaporeformage	18
Figure 1.3 : Principe de vaporeformage	19
Figure 1.4 : Usine de gazéification du charbon	20
Figure 1.5 : Biomasse	21
Figure 1.6 : Principe de l'électrolyse	24
Figure 1.7 : Photoélectrolyse	25
Figure 1.8 : Principe du verre flottant	29
Figure 1.9 : Pile à combustibles	30
Figure 1.10 : Voiture à hydrogène	33
Figure 1.11 Voiture hybride	33
Figure 1.12 : H ₂ sous pression	34
Figure 2-1 : Carte de situation de Hammam Meskhotine	42
Figure 2-2 : Coupe géologique de hammam meskhoutine	42
Figure 2-3: Carte du potentiel géothermique de l'Algérie	43
Figure 2-4: Courbes de variations (température – profondeur)	45
Figure 2-5 : Irréversibilités présentes dans une cellule d'électrolyse	49
Figure 2-6: Influence de la température sur la tension de cellule d'un électrolyseur Alcalin	50
Figure 2-7 : Influence de la pression sur la tension de cellule d'un électrolyseur alcalin à technologie 'zero gap'	51
Figure 2-8 : Influence de la pression et de l'intensité sur la pureté des gaz produits par électrolyse alcaline	52
Figure 2-9 : principe de l'électrolyse Alcaline	52
Figure 2-10 : principe schématique de l'électrolyse PEM	55
Figure 2-11 : évolution du rendement en fonction de la température d'un électrolyseur PEM	56
Figure 2-12 : principe de l'électrolyse à haute température selon le type d'électrolyte	57
Figure 2-13 : comparaison des différentes technologies d'électrolyse de l'eau	59
Figure 2-14 : schéma de principe	59
Figure 2-15 : Courbe de ΔH ; ΔS ; ΔG en fonction de la température	61
Figure 2-16: Tension thermoneutre U _{th} et la tension minimal réversible U _R en fonction laTempérature	62
Figure 3-1 : Schéma de l'installation proposé	65
Figure 3-2 : Variation de η_0 en fonction de T (°C)	67
Figure 3-3 : Echangeur à Co-courant	68
Figure 3-4 : Echangeur à contre courant.	69
Figure 3-5 : Schéma d'un échangeur tubulaire simple	69
Figure 3-6 : principe de fonctionnement d'électrolyse de vapeur d'eau	76
Figure 3-7 : courbe énergétique de l'électrolyseur	76
Figure 3-8 : la courbe de ΔH ; ΔS ; ΔG en fonction de la température	78
Figure 3-9 : Rapport d'énergie thermique et électrique en fonction de Température	79
Figure 3-10 : Courbe courant tension pour une cellule d'EHT à une température compris entre 500 et 750 °C.	81
Figure 3-11: Tension thermoneutre en fonction de débit d'H ₂	82
Figure 3-12: Densité de courant en fonction de débit d'H ₂	83
Figure 3-13: Le courant total en fonction de débit d'H ₂	83
Figure 3-14: L'énergie totale en fonction de débit d'H ₂	84

Figure 3- 15: Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle	85
Figure 3-16: Courbe courant tension d'une cellule PV	86
Figure 3-17 : Courbe puissance tension d'une cellule PV	86
Figure 3-18 : connection des cellules PV	87
Figure 4-1 : Irradiation solaire dans le site	88
Figure 4-2 : Hmidité relative	89
Figure 4-3 : vitesse de vent	89
Figure 4-4 : température moyenne	90
Figure 4-5 : schéma de principe sans compression de vapeur	92
Figure 4-6 : schéma de principe avec compression de vapeur	93
Figure 4-7 : Irradiation solaire sur le plan incliné ($\theta=36,28^\circ$)	94
Figure 4-8 : puissance maximale du générateur photovoltaïque	95
Figure 4-9 : Puissance moyenne du générateur Photovoltaïque	95
Figure 4-10 : quantité d'hydrogène produit	96

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Comparaison des densités énergétiques.	15
Tableau 1.2 : Polluants émis par différents carburants	16
Tableau 2-1:Caractéristiques de quelques sources thermales du Nord de l'Algérie	40
Tableau 2-2:Gradient géothermique au niveau de cinq forages pétroliers	44
Tableau 2-2-1:principales installations d'hydrogène à forte capacité en service en 1975.	47
Tableau 2-2-1-a: paramètres thermodynamique standard	60
Tableau 2-2-2 : Valeurs de ΔH ; ΔS ; ΔG en fonction de la température	61
Tableau 2-2-3:tension termonetre et tension réversible en fonction de la Température	62
Tableau 3-1:coefficient globale d'échange de quelque échangeur de chaleurs tubulaire.	71
Tableau 3-2:propriétés physiques de l'eau	72
Tableau 3-3:caractéristiques physique du fluide caloporteur	74
Tableau 3-4:paramètres thermodynamique standard	77
Tableau 3-5 : Valeurs de ΔH ; ΔS ; ΔG en fonction de la température	78
Tableau 3- 6: le courant total (I), densité de courant J, tension Thermoneutre E et la Puissance (W) en fonction de débit d'hydrogène	82
Tableau 4-1: résultats de simulation	94
Tableau 4-2 : tableau récapitulatif des résultats	96

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	1
RESUME.....	2
LISTE DES FIGURES.....	4
LISTE DES TABLEAUX.....	6
TABLE DES MATIERES.....	7
INTRODUCTION GENERALE.....	9
1. GÉNÉRALITÉ SUR L'HYDROGÈNE	
1. Généralités	12
1.1. Introduction	12
1.2. Caractéristiques Principales	12
1.2.1 Caractéristiques Physiques.....	13
1.2.2 Caractéristiques Chimiques.....	14
1.2.3 Caractéristiques Energétique.....	15
2. La production d'hydrogène	16
2.1 Les technologies thermochimiques.....	17
2-2 Production à partir du nucléaire.....	23
2-3 Les technologies de production par électrolyse.....	23
2-4 Les technologies photolytiques.....	24
3 Les technologies en concurrence.....	25
4 Utilisation de l'hydrogène.....	27
4-1 L'hydrogène « un produit chimique ».....	27
4-1-1 La verrerie.....	27
4-1-2 Le raffinage du pétrole.....	29
4-1-3 La production d'ammoniac	29
4-2 L'hydrogène « Un vecteur énergétique »	30
4-2-1 La pile à combustible	30
4-2-2 Le transport	32
5 Le stockage d'hydrogène.....	34
5-1 Stockage sous forme comprimé.....	34
5-2 Stockage sous forme liquide (cryogénique).....	35
5-3 NaBH ₄	36
5-4 Hydrures métalliques	36
5-5 Charbon actif, Nanofibres et Nanotubes en carbone	37
5-6. Conclusion	38
2- ETUDE DE L'UTILISATION DE LA GEOTHERMIE POUR LA PRODUCTION D'HYDROGENE	39
2-1.ETUDE DU POTENTIEL GÉOTHERMIQUE EN L'ALGÉRIE	
2-1-1. Introduction.....	39
2-1-2- Méthodes usuelles d'exploration.	40
2-1-3- les ressources géothermiques du nord de l'Algérie.....	41
2-1-3-1 Inventaire et classification des sources thermales.....	41
2-1-3.2 HAMMAM CHELLALA ou HAMMAM DEBAGH dit HAMMAM MESKHOUTINE	42
2-1-4 Le Potentiel géothermique	42
2-1-5. Gradient géothermique.....	43
2-1-5.1 Acquisition.....	44
2-1-5.2 Interprétation.....	45
2-1-6.Synthèse des études géothermiques réalisées dans le Nord Est de l'Algérie.	45
2-1-7. Conclusion.....	46

2- La production d'hydrogène par l'électrolyse de l'eau.....	47
2-2-1 Les différentes technologies d'électrolyseurs.....	52
2-2-2.a Electrolyseurs alcalins.....	52
2-2-3.b Electrolyseurs PEM.....	54
2-2-2.c Electrolyseurs à haute température.....	56
2-2-3 Comparaison des différentes technologies d'électrolyse de l'eau.....	58
2-2-4. Etude de l'utilisation de la géothermie pour la production d'hydrogène.....	59
2-2-5. CONCLUSION.....	64
3- MODELISATION DE LA PRODUCTION D'HYDROGENE PAR EHT	
3-1 Description du système	65
3-2 Principe de fonctionnement de l'installation.....	66
3-3 Dimensionnement de l'installation.....	68
3-3-1 Dimensionnement de l'échangeur de chaleur.....	68
3-3-5 Dimensionnement du Champ des capteurs cylindro-parabolique :.....	73
3-3-3 Dimensionnement de l'électrolyseur Haute Température EHT:.....	75
3-3-6 Caractéristiques de la cellule SOEC.....	75
3-3-6-3 Paramètres thermodynamiques standards de l'EHT	76
3-3-6-4 La quantité massique de l'hydrogène produit	79
3-3-6-5 Le courant requise de l'EHT	80
3-3-6-6 L'énergie requise pour l'EHT	80
3-3-6-7 La puissance consommée par l'EHT	80
3-3-7 Modélisation de l'EHT.....	80
3-3- 3-7 Dimensionnement du générateur photovoltaïque.....	84
3-3 -7-5-1 Les cellules photovoltaïques	86
3-3-7-6 Calcul de débit d'hydrogène produit	87
4- RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	
4-1 Carracteristiques technique du site.....	88
4-1-1 Présentation du site	88
4-1-2 Données climatique du site.....	88
4-2 Simulation de la production d'hydrogène par électrolyseur a haute température	90
4-2-1 Principe de fonctionnement de l'installation.....	91
4-2-2 Résultats de simulation.....	93
4-5-3 Rayonnement solaire pour le site	94
4-2-5 Puissance du générateur PV.....	95
4-2-5 Quantité d'hydrogène produit.....	96
4-2-6 Tableau récapitulatif des résultats	96
CONCLUSION GENERALE.....	96
NOMENCLATURE.....	99
REFERENCES.....	101
APPENDICES (A).....	104
APPENDICES (B).....	105
APPENDICES (C).....	106

INTRODUCTION GENERALE

Le développement des énergies renouvelables constitue un des grands axes de la politique énergétique mondiale, beaucoup de recherches scientifiques ont été opté sur le développement de ces énergies, parmi ces recherches, les scientifiques sont approfondis sur l'utilisation et la production d'hydrogène par tout type d'énergie renouvelable.

L'Algérie n'est étai pas à l'abri de ces recherches. Elle à examiner tout type des énergies renouvelables ; en tenant compte de son potentiel de développement, au regard de la nature des besoins à satisfaire et de notre dotation en ressources (hydrocarbures ; ensoleillement ; énergie éolienne, Géothermie).

Notre pays est riche en énergies renouvelables, tel que sont potentiel énorme en solaire, et en source géothermale à base température.

Le solaire est notre avenir mais le présent reste sombre et il est bien difficile d'évaluer ses potentialités de développement à court terme, entre innovations prometteuses et annonces prématurées, politiques volontaristes et réalités du marché. Aussi, il n'est pas inutile de faire le point sur les diverses technologies du moment. Nous disposons d'un système électrique adéquat, d'un potentiel énergétique conséquent qui rend possibles une production massive d'électricité d'origine renouvelable dont une part pourrait desservir le marché européen.

Le potentiel solaire algérien figure parmi les plus importants du monde. Plus de 2.000.000 km² du pays reçoivent un ensoleillement de l'ordre de 2.500 KWh/m²/an. L'exploitation de ce potentiel solaire nous permet de compléter ses programmes d'électrification rurale. Le taux d'électrification de notre pays est de 98% aujourd'hui... L'utilisation des énergies renouvelables nous permet d'atteindre, en particulier, les régions isolées et très éloignées du réseau électrique national.

En autre, d'autre potentiel énergétique existe dans l'Algérie, c'est les sources géothermales, les études en géothermie ont été menées principalement sur le Nord algérien,

Carte géothermique préliminaire du Nord de l'Algérie au 1/100 000 (Kedaid *et al.*, 1988), (Rezig, 1991), (Rezig, 1992). Ces études montrent que le Nord de l'Algérie compte un

nombre important de sources thermales. Près de 200 sources ont été inventoriées, elles sont réparties à travers tout le territoire Nord algérien, majoritaires au Nord-Est (**Tableau 1 chap :02**). Parmi les plus importantes, nous pouvons citer Hammam DEBAGH (98 °C) à Guelma, Hammam Boutaleb (52 °C) à Sétif et Hammam Bouhnifia (66 °C) à Mascara.

Les sources géothermales existe en Algérie sont classer à basse énergie, la plus chaude est celle de Hammam DEBAGH(W. de GELMA) 98°C.

L'utilisation de la géothermie pour la production d'électricité nécessite une étude approfondit du gisement, c'est tout affait l'étude de faisabilité, actuellement l'Algérie à décidé de réalisé une centrale électrique géothermique à l'Est du payé [**source : le plan de développement des énergies renouvelables de la SONELGAZ**] dont la réalisation est lié aux études qui sont en cours.

Aussi, L'hydrogène est le vecteur énergétique le plus propre, il présente une très grande densité massique d'énergie, l'énergie fournie par unité de masse d'hydrogène est au moins deux fois celle fournie par les énergies conventionnelles. 1 kg d'hydrogène libère environ trois fois plus d'énergie qu'1 kg d'essence (soit 120MJ/kg pour l'hydrogène et 45 MJ/kg pour l'essence).

Pour produire l'hydrogène trois aspects doivent être pris en considération, à savoir :

- **La matière première** : l'extraction de l'hydrogène se fait, en général, à partir de l'eau, des hydrocarbures (tel que le méthane, le méthanol, etc.) ou les deux à la fois.
- **L'énergie nécessaire pour la production** : cette énergie peut aussi bien être conventionnelle, nucléaire ou renouvelable (solaire, éolienne, géothermale, etc.).
- **Le procédé de production** : plusieurs procédés existent faisant appel à l'énergie quantique telle que la photolyse, à l'énergie électrique pour l'électrolyse ou à l'énergie thermique tel le procédé thermochimique. Pour la plupart des procédés, il existe plusieurs types et le nombre est relativement important.

Dans ce modeste travail, on va étudie l'utilisation de la géothermie pour la production d'hydrogène par le procédé d'électrolyse de l'eau en utilisant l'énergie solaire représentée par un champ de capteur cylidro-parabolique, un générateur Photovoltaïque et un électrolyseur à haute température.

Le principe de base est résumé sur l'équation d'électrolyse de l'eau : $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$. ce qui donne que l'énergie nécessaire à la décomposition de la molécule de l'eau ΔH est égale à la somme de l'électrique ΔG et celle de l'énergie thermique ($T\Delta S$).

A l'effet de développer un système de production d'hydrogène géothermique, il est impérative d'étudier l'évolution de la température dans l'électrolyse de l'eau. Cette étude consiste à réduire la part de l'énergie électrique (ΔG) dans ce système.

Le présent **chapitre 01**, a pour objet de décrire l'état de l'art de la production d'hydrogène, on a parlé sur Les caractéristiques physique et chimique de l'hydrogène, puis on a cité quelque technologie de production d'hydrogène .le deuxième chapitre (**chapitre 02**) nous passerons à l'étude du potentiel géothermique en Algérie et on particulier le nord Est Algérien. Puis nous exposerons une étude sur l'utilisation de la géothermie pour la production d'hydrogène et ce avec un électrolyseur de type ALCALIN. Dans le **chapitre 03** nous avons modélisé la production de l'hydrogène par électrolyseur a haute température (**EHT**), dans cette étude on a choisit un électrolyseur à haute température (**EHT**) avec cellule de type **SOEC** (Solide Oxyde Electrolyses Celle) et le couplage avec l'énergie solaire, une simulation dans le programme TRANSYS à été faite afin de faire un dimensionnement technique de l'installation.

Les résultats de simulation et les discussions sont présenter de dans le **chapitre 04**. Et finalement nous avons clôturé cette étude par une conclusion générale.

CHAPITRE 01 :

GENERALITES SUR L'HYDROGENE

1-1 Généralités :

1-1-1 Introduction :

-L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'univers, mais ne représente que 0.9 % en poids de la croûte terrestre.

-Le nom « HYDROGENE » provient de l'inventeur Antoine Laurent Lavoisier qui lui donna ce nom en 1783, signifiant en Grec « HYDRO » : eau ; et «GENE » : producteur, créateur. Mais ses propriétés furent précisées plus avant par Cavendish en 1766.

-C'est un gaz incolore, sans odeur, sans saveur et non toxique; il est très répandu sur la terre sous forme de combinaisons chimiques, les principales étant : l'eau dont il représente 11% du poids et les hydrocarbures. On le trouve à l'état naturel gazeux dans certains gaz de pétrole et dans les gaz dégagés par les volcans.

-L'hydrogène est le plus léger de tous les gaz connus : quinze fois plus léger que l'air et seize fois plus léger que l'oxygène. C'est un gaz très inflammable, et très difficile à liquéfier, sa température de liquéfaction est de (-252.8 °C) ; C'est un assez bon conducteur de la chaleur et de l'électricité.

-La molécule d'hydrogène est très stable thermiquement ce qui explique sa faible réactivité à basse température. Il est donc nécessaire d'amorcer les réactions à chaud où utiliser un catalyseur qui favorise sa dissociation.

-Étonnamment, l'hydrogène est sous forme solide (très hautes pressions et très basses température), il cristallise avec une liaison métallique. Dans le tableau périodique des éléments, il est d'ailleurs dans la colonne des métaux alcalins. N'étant pas présent à l'état solide sur terre, il n'est toutefois pas considéré comme un métal en chimie. De façon simpliste sa nature métallique est due [34] à son électron périphérique sur son unique et dernière couche saturée à deux électrons.

1-1-2 Caractéristiques principales :

-L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple; son isotope le plus commun est constitué seulement d'un proton et d'un électron. La masse de l'électron étant négligeable devant celles des protons et des neutrons; ce sont ces derniers qui déterminent la masse des atomes (alors leur poids).

1-1-2-1 Caractéristiques physiques :

Sur terre et hormis les composés avec d'autres atomes, il se présente le plus souvent sous la forme d'un gaz : le dihydrogène, sous des très faibles pressions comme celles qui existent dans l'espace. L'hydrogène a tendance à exister sous forme d'atomes individuels, simplement parce qu'il est alors improbable qu'ils entrent en collision pour se combiner. Les principales caractéristiques physiques de l'hydrogène sont résumées ci-dessous: [29],[30].

• Formule chimique	H ₂ .
• Numéro atomique	1.
• Poids moléculaire	2.
• Nombre d'atomes	2.
• Etat à 15 °C	Gazeux.
• Densité / air	0,0695.
• Poids du litre de gaz à (0 °C) (g)	0.08987.
• Poids du litre de gaz à (15 °C) (g)	0.08616.
• Température d'ébullition T _e (°C)	-252.8.
• Température de fusion T _f (°C)	-259.2.
• Température critique T _C (°C)	-239.9.
• Pression critique P _C (atm)	12.98.
• Poids du litre de liquide à T _e (kg)	0.078.
• Volume de gaz par kg de liquide (m ³)	11.743.
• Volume de gaz par litre de liquide (m ³)	0.8315.
• Chaleur latente de fusion à T _f (cal/g)	15.
• Chaleur spécifique à P= ct (C _p) (cal/g)	3.41.
• Chaleur spécifique à V= ct (C _v) (cal/g°K)	2.42.
• Rapport des chaleurs spécifiques (γ)	1.41.
• Coefficient de dilatation du gaz à V= ct	3662 10 ⁻⁶
• Magnétisme	diamagnétique.
• Densité liquide à T _e (kg /Nm ³)	70.79.
• Densité gazeuse à T _e (kg/Nm ³)	1.34.
• Densité gazeuse à 273 k (kg/Nm ³)	0.08988.
• Pouvoir calorifique inférieur (PCI) (MJ/kg)	120.
• Pouvoir calorifique supérieur (PCS) (MJ/kg)	142.

Quand Cela n'est pas spécifié; les caractéristiques ci-dessus correspondent à la pression absolue de 760 mm Hg (une atmosphère).

1-1-2-2 Caractéristiques chimiques :

- L'hydrogène ne réagit à froid que sur un petit nombre de corps [29] (par exemple : le fluor) ; mais les réactions sont de plus en plus nombreuses au fur et à mesure que la température augmente, d'autre part, l'hydrogène libéré par réaction possède à l'état naissant une activité supérieure à l'hydrogène gazeux libre. Enfin l'hydrogène atomique obtenu par décharge électrique est également plus actif que l'hydrogène moléculaire.

- **Inflammabilité :**

L'hydrogène brûle dans l'air et dans l'oxygène en formant de la vapeur d'eau. Le mélange d'hydrogène et d'air brûle en produisant une flamme rougeâtre et peu lumineuse. Alors que le mélange d'hydrogène et d'oxygène brûle avec une flamme bleuâtre, peu visible, le peu de visibilité de ces flammes les rend d'autant plus dangereuses; car en plein jour elles risquent de passer inaperçus et de provoquer des accidents.

- Inflammabilité dans l'air :

- La température minimale d'auto-inflammation à 1 atm est de 570 °C.
- Limites d'inflammabilité à 20°C et 1 atm :
 - Inférieure 4%.
 - Supérieure 74.5%.

- Inflammabilité dans l'oxygène :

- La température minimale d'auto-inflammation à 1 atm est de 560 °C.
- Limites d'inflammabilité à 20 °C et 1 atm :
 - Inférieure..... 4%.
 - Supérieure 94%.

L'élévation de température due à la combustion, transforme rapidement celle-ci en déflagration ou en explosion selon les proportions.

Les mélanges de 18 à 59 % d'hydrogène avec l'air et de 15 à 90 % avec l'oxygène sont détonants; ils sont déflagrants au-dessous et au-dessus de ces teneurs. La flamme oxygène –hydrogène est très chaude; dans les proportions idéales de deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène, la température de la flamme est de 3000°C. En pratique on utilise dans les chalumeaux oxyhydriques un mélange à quatre volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène fournissant une flamme de 2300 à 2400 °C ; cette flamme a une action réductrice. L'énergie d'inflammation est 0.02 mJ.

1-1-2-3 Caractéristiques énergétiques:

➤ **Une petite molécule pleine d'énergie .**

D'un point de vue énergétique, l'hydrogène :**[31]** présente plusieurs avantages :

- Il présente une très grande densité massique d'énergie (tableau 1), l'énergie fournie par unité de masse d'hydrogène est au moins deux fois celle fournie par les énergies conventionnelles. 1 kg d'hydrogène libère environ trois fois plus d'énergie qu'1 kg d'essence (soit 120MJ/kg pour l'hydrogène et 45 MJ/kg pour l'essence).
- L'hydrogène est le vecteur énergétique le plus versatile. En effet les énergies conventionnelles ne peuvent être converties sous forme d'énergies utiles (énergie mécanique, thermique ou électrique) que suivant un seul processus : celui de la combustion. Par contre l'hydrogène peut être converti en énergie utile suivant cinq différents procédés, en plus de la combustion, l'hydrogène peut être directement converti en vapeur, converti en chaleur par combustion catalytique, converti directement en électricité par des procédés électrochimiques, et il peut aussi agir comme source et/ou puits de chaleur par réactions chimiques.

Tableau 1.1 : Comparaison des densités énergétiques. **[33]**

Vecteur énergétique	Densité massique énergétique (kWh/kg)
Hydrogène (gaz)	33.3
Hydrogène (liquide)	33.3
Gaz naturel	13.9
Propane	12.9
Méthanol	5.6
Essence	12.7
Diesel	11.6

Tenant compte des impacts environnementaux, l'hydrogène est un carburant propre. Dans le tableau 2, on a reporté les polluants produits par différents carburants. Il est à noter que NO_x n'est produit que par la flamme de combustion d'hydrogène. Toute autre forme d'utilisation d'hydrogène (hydruration, vapeur génération, combustion catalytique, etc.) n'en produit pas. On voit que l'utilisation d'hydrogène ne produit ou produit très, très peu d'éléments nocifs à l'environnement.

Tableau1.2 : Polluants émis par différents carburants [33].

polluant	hydrocarbure (kg/GJ)	charbon (kg/GJ)	hydrogène kg/GJ)
CO ₂	72.40	100.00	0
CO	0.80	0.65	0
SO ₂	0.38	0.50	0
NOX	0.34	0.32	0.10

1-1.2 La production d'hydrogène :

Très à la mode actuellement et considéré, peut-être à tort, comme une solution énergétique pour les générations futures, l'hydrogène est un des éléments les plus abondants de la planète : il représente 75% de la masse de l'univers, et 90% en nombre d'atomes. Malheureusement il n'existe néanmoins pas à l'état natif sur terre. On le trouve presque toujours combiné avec d'autres atomes : l'oxygène dans le cas de l'eau où le carbone dans le cas du gaz naturel. Il ne peut donc pas être considéré comme une source d'énergie (contrairement aux énergies fossiles ou renouvelables) mais simplement comme un vecteur énergétique.

Alors pour le produire il est donc nécessaire d'avoir une source d'hydrogène (gaz naturel, eau, etc.) et une source d'énergie : la source d'hydrogène et la source d'énergie peuvent parfois se confondre comme dans le cas d'une production à partir du gaz naturel, ou être complètement distinctes comme dans le cas de l'électrolyse de l'eau (la source d'hydrogène est l'eau et la source d'énergie est l'électricité).

Dans toute production d'hydrogène, trois aspects [2] doivent être pris en considération, à savoir :

- La matière première : l'extraction de l'hydrogène se fait, en général, à partir de l'eau, des hydrocarbures (tel que le méthane, le méthanol, etc.) ou les deux à la fois.
- L'énergie nécessaire pour la production : cette énergie peut aussi bien être conventionnelle, nucléaire ou renouvelable (solaire, éolienne, géothermale, etc.).
- Le procédé de production : plusieurs procédés existent faisant appel à l'énergie quantique telle que la photolyse, à l'énergie électrique pour l'électrolyse ou à l'énergie thermique telle procédé thermochimique. Pour la plupart des procédés, il existe plusieurs types et le nombre est relativement important.

De nos jours l'hydrogène est produit pour près de 96% à partir de l'énergie fossile, et le gaz naturel est la matière première la plus utilisée, une grande partie de l'hydrogène est

aujourd'hui produite dans les raffineries, un coproduit du reformage catalytique, étape indispensable dans la formulation des essences. La production par électrolyse beaucoup plus coûteuse reste un procédé marginal. Le choix des méthodes de production dépendra de la matière de base ou de la ressource, la quantité d'hydrogène exigée, la pureté souhaitée de l'hydrogène ainsi que le coût de la production. Ces méthodes peuvent être classées en quatre groupes de technologies :

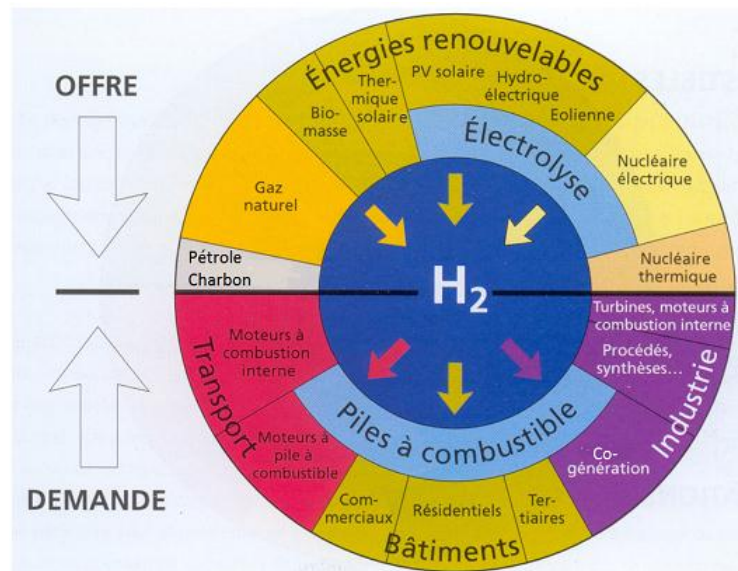


Figure 1.1 : Production et utilisation de l'hydrogène [24]

1.2-1 Les technologies thermochimiques :

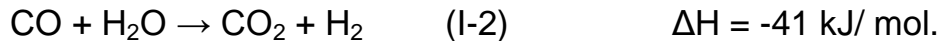
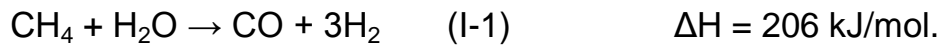
La production d'hydrogène à partir de carburants fossiles est aujourd'hui la plus répandue, mais elle ne pourrait constituer une solution à long terme au vu de la durée de vie limitée de ces carburants. Elle pourrait donc seulement constituer une solution à moyen terme. De plus cette technique génère du CO₂. Actuellement, 48% de l'hydrogène mondiale est produit à partir du gaz naturel, 30% du pétrole (la plupart du temps consommée dans les raffineries), 18% du charbon, et le 4% restant provient de l'électrolyse de l'eau.

On distingue sept processus au sein des technologies thermochimiques de production : le vaporeformage du gaz naturel, l'oxydation partielle, le reformage autotherme, la gazéification du charbon, le reformage de la biomasse, le craquage de l'eau et les cycles thermochimiques.

1.2-1-1 Le vaporeformage du gaz naturel :

Le gaz naturel contient essentiellement du méthane. Toutefois, il doit généralement être désulfuré avant d'être dirigé vers l'unité de vaporeformage.

Pour maximiser la production d'hydrogène, les deux principales réactions chimiques mise en œuvre sont la production de gaz de synthèse et la conversion du CO.



Bilan des deux réactions : $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ (I-3) $\Delta H = 165 \text{ kJ/ mol.}$

La réaction (I-1) correspond au vaporeformage proprement dit. Elle est endothermique et se caractérise par un rapport H_2/CO de l'ordre de 3.

Au niveau du réacteur, les conditions opératoires à mettre en œuvre sont plus ou moins sévères. Elles dépendent principalement du mode de purification finale de l'hydrogène. Deux voies sont industriellement possibles : la méthanisation et l'adsorption sélective sur tamis moléculaires (procédé PSA). Dans le premier cas, des conditions opératoires sévères sont nécessaires pour obtenir une pureté de l'hydrogène supérieure à 97%.

Dans le second cas, il est possible d'obtenir une pureté d'hydrogène de 99,9% quelle que soit la charge. Autrement dit, des conditions opératoires modérées, qui conduisent à une teneur en méthane résiduel de 3 à 8%, sont suffisantes.

La réaction (I-2) correspond à la conversion du CO (ou water gas shift). Elle est légèrement exothermique et plus ou moins complète, selon qu'elle est effectuée en 1 ou 2 étapes.

Globalement, le bilan des deux réactions précédentes est endothermique. On peut mentionner également que le gaz de synthèse, après conversion du CO, contient en moyenne 16 à 20% en volume de CO_2 . Les deux étapes suivantes consistent à séparer le CO_2 et l'hydrogène puis à éliminer les dernières traces d'impuretés. Comme précédemment, ces étapes dépendent du mode de purification final de l'hydrogène.



Figure 1.2 : Usine de vaporeformage [27]

Dans la voie méthanisation, deux étapes distinctes se succèdent : la décarbonatation et la méthanisation.

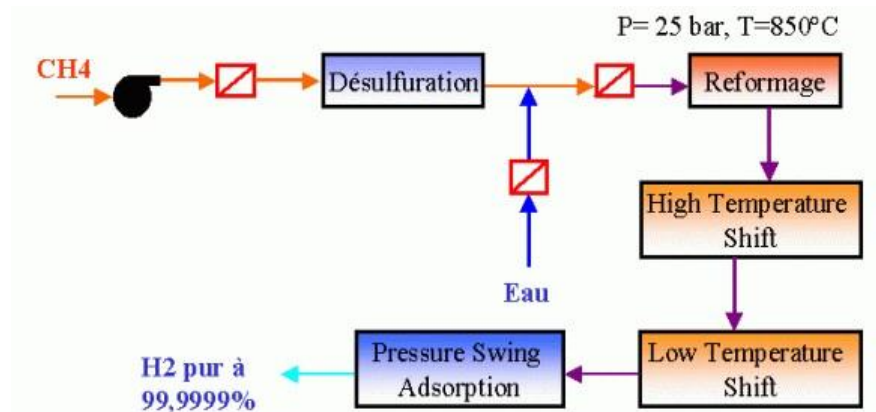


Figure 1.3 Principe de vaporof ormage [27].

Lors de la première étape, qui consiste à éliminer le CO_2 , des procédés aux éthanolamines ou aux carbonates sont utilisés. Le CO_2 restant ne représente plus que 0,005 à 0,1% en volume. Lors de la seconde étape, la méthanisation du CO et CO_2 résiduaire est effectuée. Les teneurs finales sont alors inférieures à 0,001%.

- Méthanisation du CO : $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (I-4) $\Delta H = -206 \text{ kJ/mol}$.
- Méthanisation du CO_2 : $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (I-5) $\Delta H = -165 \text{ kJ/mol}$.

La voie (PSA) ne comporte pas d'étape de décarbonatation. Autrement dit, la purification de l'hydrogène (par adsorption des impuretés sur des lits de tamis moléculaire) est effectuée directement sur le gaz de synthèse qui contient 65 à 70% d'hydrogène, après conversion du CO .

1. 2-1-2 L'oxydation partielle :

L'oxydation partielle est également un processus de production maîtrisé, il s'agit de la réaction entre un carburant (gaz naturel, hydrocarbures légers, le charbon..) et de l'oxygène. Suite à la présence de monoxyde de carbone, celle-ci est suivie d'une purification du gaz. De plus, à l'image du processus de production précédent, on assiste au départ à une purification du carburant qui contient à la base du soufre, du CO_2 et du CO .

Enfin, les scientifiques développent actuellement un réacteur à membrane en céramique qui permettrait la séparation simultanée de l'oxygène de l'air et des produits de l'oxydation partielle des matières possibles. S'il est réussi, ce processus pourrait avoir comme conséquence la production améliorée de l'hydrogène comparativement aux unités conventionnelles de reformage.

1.2-1-3 Le reformage autotherme :

le reformage autotherme est une combinaison de l'oxydation partielle et du vaporeformage, le carburant étant mélangé avec de l'air et de l'eau. L'oxydation partielle étant exothermique, il y a dégagement de chaleur qui est utilisée ensuite par le vaporeformage, réaction endothermique. Au final, il n'y a pas besoin d'apporter de chaleur. S'en suit également une purification par les réactions de (Water Gas Shift). On atteint une très bonne efficacité et plusieurs carburants peuvent être utilisés : le gaz naturel, le méthanol ou des hydrocarbures.

1.2-1-4 La gazéification du charbon :

Cette technique fut la source principale de production d'hydrogène avant le reformage, mais elle n'est aujourd'hui plus qu'utilisée en Afrique du Sud et en Chine. Elle n'est en effet intéressante que lorsque les prix du pétrole et du gaz sont trop élevés. Cependant, progressivement ce processus de production révèle de l'importance : il y a coproduction d'électricité, d'hydrogène et de carburants liquides. Concernant le principe, il y a mélange du charbon avec de l'eau et de l'air à 1000°C et sous haute pression, ce qui permet d'obtenir un gaz contenant en majorité du CO et de l'hydrogène. L'élimination du monoxyde de carbone se fait grâce à la réaction de (Water Gas Shift), le CO₂ formé étant ensuite dissous.



Figure 1.4 : Usine de gazéification du charbon [27]

1.2-1-5 La gazéification et la pyrolyse de la biomasse :

Les techniques de traitement de la matière végétale sont semblables à celles qui sont utilisées pour les combustibles fossiles. En utilisant les résidus et les pertes agricoles, ou la biomasse spécifiquement développée pour des usages d'énergie, de l'hydrogène peut être produit par l'intermédiaire de la pyrolyse ou de la gazéification.

Le principe de la pyrolyse de la biomasse est de produire un liquide appelé bio-huile, qui, comme le pétrole, contient une gamme étendue de composants qui peuvent être séparés pour donner des produits chimiques et des carburants utilisables.



Figure 1.5 : Biomasse [30]

Cependant, à la différence du pétrole, la bio-huile contient un nombre significatif de composant oxygénés fortement réactifs dérivés principalement des hydrates de carbone et de la lignine. Ces composants peuvent être transformés en produits, y compris l'hydrogène. Ces stratégies de coproduction sont conçues pour produire simultanément des produits chimiques à forte valeur, comme les résines phénoliques, et de l'hydrogène. Enfin, il est important de noter que tout ceci n'est encore qu'à l'état de recherche.

1.2-1-6 Le craquage de l'eau

Le craquage de l'eau est un procédé [26] permettant l'obtention d'hydrogène et de d'oxygène en dissociant les atomes composant la molécule d'eau. Il s'agit d'une réaction thermo-chimique se produisant à haute température (entre 850°C et 900°C).

Il s'agit de l'une des pistes envisagée pour la production en très grande quantité d'hydrogène à destination des piles à combustible, notamment pour les applications mobiles (voiture, téléphone portable, etc.).

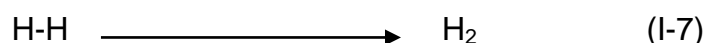
Le Bilan énergétique de la décomposition d'une molécule d'eau :



La molécule d'eau H_2O est constituée de 2 liaisons O-H et chaque liaison à une énergie molaire de 460 kJ, ce qui représente $2 \times 460 = 920$ kJ pour une mole d'eau.

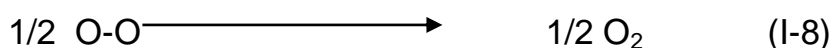
D'où la rupture des liaisons O-H des molécules d'eau pour une mole d'eau nécessite l'apport de 920 kJ (côté gauche de l'équation).

Cependant la recombinaison des atomes d'hydrogène H en H_2 (hydrogène gazeux) va produire un apport d'énergie :



Cette recombinaison apporte 432 kJ.

De même pour la recombinaison des atomes d'oxygène :



Cette réaction va libérer $1/2 \times 494$ kJ soit 247 kJ.

Le Bilan : $920 - 432 - 247 = 241$ kJ.

Ainsi la fabrication de 2 g d'hydrogène par craquage d'une mole d'eau (sans tenir compte des pertes) nécessite l'apport de 241 kJ, soit 120.500 kJ pour fabriquer 1 kg d'hydrogène.

Mise en œuvre :

L'utilisation de cette technique de production étant prévue principalement dans les unités mobiles comme les téléphones portables, les ordinateurs, les automobiles, etc.

La production de l'énergie nécessaire au craquage, afin d'être une véritable avancée sur le plan écologique, devra se faire par une source d'énergie primaire propre et ne rejetant pas de gaz à effet de serre.

1.2-1-7 Production d'hydrogène par cycles thermochimiques : [27].

Les cycles thermochimiques constituent une voie de production d'hydrogène ne faisant pas appel à des substances fossiles carbonées en voie d'épuisement et susceptibles de produire du CO₂ en grande partie responsable de l'effet de serre. Leur principe est de réaliser une décomposition de l'eau qui ; à la différence de l'électrolyse, ne se fait pas directement mais en plusieurs étapes oxydo-réductrices mettant en jeu des composés de types oxydes, halogénures,... présentant un ou plusieurs états de valences. Un cycle simple mettant en œuvre un métal (M) et son oxyde (MO) est par exemple du type :



Idéalement il n'y a pas donc ni consommation ni perte du métal ou de son oxyde. La mise en œuvre du cycle requière un apport global d'énergie, sous forme de travail (W) et/ou de chaleur (Q) dont les quantités dépendent des propriétés thermochimiques des composés mis en jeu, des conditions opératoires dans chaque étape (T, P) et du nombre d'étapes de séparation nécessaires.

Les cycles thermochimiques (CTC) étaient limités par le rendement de Carnot, la question s'est alors posée de savoir quel rendement peuvent être espéré d'un CTC.

Une réaction chimique, comme toute transformation thermodynamique, a un rendement maximal lorsqu'elle est effectuée de façon réversible. Les besoins en travail et chaleur peuvent donc être prédits en utilisant le deuxième principe de la thermodynamique de l'état initial et de l'état final, sachant que l'énergie totale requise (travail + chaleur) est connue d'après le premier principe ; le travail étant lui-même produit à partir de chaleur dans une machine thermique, on aura l'intérêt à utiliser un maximum de chaleur et à limiter le travail

au minimum nécessaire pour espérer un bon rendement. On peut citer [25] ici quelques cycles utilisés :

- Le cycle hybride Westinghouse.
- Le cycle iode-soufre.
- Le cycle UT-3.

1.2-2 Production à partir du nucléaire :

Une autre possibilité de production d'hydrogène réside dans le nucléaire. Depuis quelques années, des chercheurs étudient des réacteurs nucléaires dits de 4^{ème} génération. Non seulement plus sûrs, ils permettront une moindre consommation de combustible nucléaire, une production plus faible de déchets mais également en plus de la fourniture d'électricité, la production d'hydrogène. Les rendements devraient être de l'ordre de 50 %. Aujourd'hui, une dizaine de pays travaillent sur cette innovation technologique : la France, les USA, le Japon, le Royaume-Uni, la Suisse, l'Afrique du Sud, l'Argentine, le Brésil, le Canada et la Corée du Sud. En outre, au total, six nouvelles technologies de réacteur sont à l'étude : un réacteur refroidi avec de l'eau supercritique, un réacteur à neutrons rapides à refroidissement avec au choix : le sodium liquide ou l'alliage de plomb liquide, un réacteur à gaz à très haute température et un réacteur à sels fondus. Le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) a choisi de retenir en particulier le réacteur à gaz à haute température (1100°C), noté VHTR. Le haut niveau de température permet la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène. S'agissant du Japon et des USA, ils se tournent plutôt vers le réacteur à refroidissement au sodium liquide.

Néanmoins, cette technologie ne serait commercialement disponible que vers 2030-2040. Quant le projet de fusion nucléaire [27] également productrice d'hydrogène, ses retombées ne sont attendues que pour la fin du siècle.

1.2-3 Les technologies de production par électrolyse :

L'électrolyse de l'eau est un procédé électrolytique qui décompose l'eau en oxygène et hydrogène gazeux avec l'aide d'un courant électrique.

La cellule électrolytique est constituée de deux électrodes habituellement en métal inerte (dans la zone de potentiel et de pH considérée) comme le platine-immérgées dans un électrolyte et connectées aux pôles opposés de la source de courant continu.

Désormais, l'électrolyse est associée à une future utilisation des énergies renouvelables. Cela pourrait être intéressant au vu de la non-simultanéité de la production par ces procédés avec les besoins des industriels et des individus. Une autre possibilité réside dans l'utilisation de l'électricité produite par des centrales nucléaires, et plus particulièrement lors

des heures creuses. L'hydrogène permettrait ainsi le stockage de l'électricité sous forme chimique, et une réutilisation ultérieure lorsque les besoins se font sentir. En outre, le rendement de l'électrolyse est en pratique de l'ordre de 65%, bien que, théoriquement, il est possible d'atteindre 80 ou 85%. Enfin, étant donné le prix élevé de l'électricité, le coût de l'électrolyse est bien supérieur à celui du reformage. Ainsi, afin d'augmenter la rentabilité du processus, il faudrait une électricité à plus faible coût.

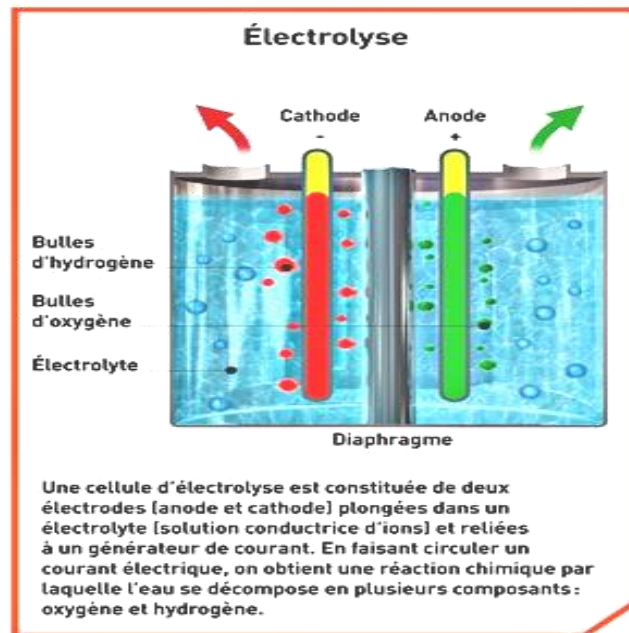


Figure 1.6 : Principe de l'électrolyse

1.2-4 Les technologies photolytiques :

1.2-4-1 Le procédé photobiologique :

Certains microbes photosynthétiques produisent, au cours d'activités métaboliques, de l'hydrogène à partir d'énergie solaire. En utilisant des catalyseurs, le rendement de production d'hydrogène a pu atteindre 24%. De nombreux espoirs résident dans le procédé photobiologique, mais celui-ci devra surmonter, pour être efficace, la limitation de la sensibilité des enzymes vis-à-vis de l'oxygène. Les chercheurs tentent de résoudre ce problème en recherchant des organismes naturels qui soient plus tolérants envers l'oxygène. Une autre solution réside dans la création de nouvelles formes génétiques d'organismes végétaux qui puissent continuer à produire de l'hydrogène en présence d'oxygène. Un nouveau système de commutateur métabolique est également développé afin de créer un cycle entre une phase photosynthétique de croissance et une phase de production d'hydrogène.

1.2-4-2 La photoélectrolyse :

Une autre option prometteuse à long terme est la photoélectrolyse [22]. Ici, la lumière solaire agit sur une cellule photoélectrochimique, qui, immergée dans l'eau, produit des bulles d'hydrogène et d'oxygène. Les avantages de ce processus direct de production résident dans la suppression des coûts de l'électrolyseur et dans l'augmentation possible de l'efficacité globale du processus.

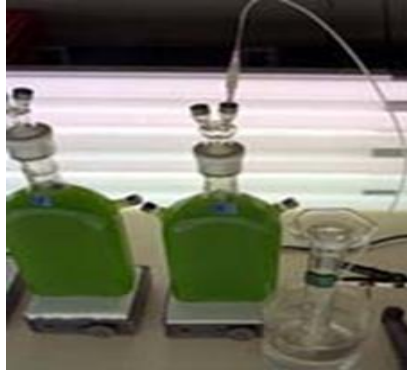


Figure 1.7 : Photoélectrolyse [22]

En effet, avec un rendement de 12% pour la pile photovoltaïque à silicium, multiplié par un rendement de 65% pour l'électrolyseur, on obtient pour un mécanisme indirect de production d'hydrogène un rendement de 7,8%. Le même rendement de pile photoélectrochimique donne, d'après des tests, un rendement total possible pour la pile photoélectrochimique de 10,2%, ce qui donne un gain total de 30%. Enfin, la plus importante barrière technologique pour ce procédé réside dans la fabrication de semi-conducteurs d'une part stables dans un milieu hydrique et électrolyte, et d'autre part capables d'absorber les photons solaires.

1.3 Les technologies en concurrence :

Maintenant au cœur des débats politiques et scientifiques aux États-Unis et en Allemagne. Le passage à l'économie sans carbone nécessite la production massive d'hydrogène. Trois sources sont possibles : les énergies fossiles, le nucléaire et les énergies renouvelables.

Aux États-Unis, le gouvernement étudie actuellement le projet d'une centrale nucléaire de nouvelle génération permettant la production industrielle d'hydrogène grâce aux deux méthodes d'électrolyse à très haute température (+ 900 °C) et par réaction thermochimique. Cette centrale serait installée dans l'Idaho et nécessiterait un investissement supérieur à 1,5 milliard de dollars pour un début de production à l'horizon 2020. Le rendement énergétique envisagé est de l'ordre de 45 %. Un tel dispositif permettrait également le stockage de l'électricité au cours des périodes de moindre consommation. Les centrales

de génération IV sont aussi étudiées en France. Dans le cadre international du Forum génération IV, le programme bénéficie d'une dotation de 30 millions d'euros par an et de 65 millions à partir de 2008.

Produire de l'hydrogène à partir d'énergie éolienne est possible mais reste aujourd'hui au stade expérimental. La rentabilité est très faible car il faut 4,5 kWh pour produire 1 kg d'H₂. Une expérimentation est en cours en France, dans le Nord-Pas-de-Calais. Dans le cadre du PREDIT et d'un partenariat entre la ville de Dunkerque, Gaz de France et Espace éolien développement, un bus fonctionnera à un mélange d'Hythane (80 % de méthane, 20 % d'hydrogène) comprimé à 200 bars. L'hydrogène nécessaire sera produit par une éolienne.

Au niveau européen, le projet RES2H2 a permis l'installation en Grèce et aux Canaries de deux unités de production d'hydrogène par électrolyse. L'Europe soutient également un projet en Espagne (Heliosol) de génération d'hydrogène par le solaire thermique.

En dehors des deux grandes méthodes (reformage des hydrocarbures et électrolyse de l'eau) de nombreuses recherches sont menées mais ne permettent pas d'envisager une véritable production d'hydrogène avant plusieurs années, voir plusieurs décennies.

Parmi celles-ci, la production d'hydrogène à partir de la biomasse est peut-être celle dont la réalisation est la plus proche. Cette filière est l'une des plus prometteuses. L'ADEME (Agence De l'Environnement Et de la Maîtrise de l'Energie) estime qu'à l'horizon 2015, la biomasse pourrait représenter jusqu'à 21 Mtep/an, dont 15 Mtep/an pourraient être mobilisées pour la production d'hydrogène. Il s'agirait de transformer la biomasse par voie thermochimique. Ce processus s'effectue en trois étapes : thermolyse de la matière première, gazéification et purification. A haute température le rendement masse de carburant est de l'ordre de 25 %. L'énergie nécessaire est comparable à celle utilisée pour le vaporeformage. Des essais sont effectués par l'IFP (Institut Français du Pétrole) et le CEA.

Une dizaine de projets européens et 23 millions d'euros ont été consacrés par le 5^e PCRD sur ce sujet.

Par ailleurs, sont explorées deux voies thermochimiques. Des travaux existent depuis le milieu des années 1960. Pour dissocier la molécule d'eau par la chaleur seule, il faudrait opérer à 4 500 °C, ce qui est très difficile et inaccessible aux réacteurs nucléaires, même de génération IV. Il faut donc chercher à combiner l'usage de la chaleur avec d'autres réactions. Le cycle iode-soufre est une solution envisageable. Il est basé sur la dissociation

de deux acides (sulfurique H_2SO_4 et iodhydrique HI) à haute température (400 à 900 °C). Il pourrait conduire à la production d'hydrogène en grande quantité dans un réacteur nucléaire à très haute température qui devrait voir le jour en 2020. Les recherches les plus avancées ont été conduites au Japon, avec des expérimentations en laboratoire. Un dérivé du cycle iode-soufre, faisant appel à l'énergie électrique, a été expérimenté en Russie dans les années 1980. Il s'agit du « cycle hybride Westinghouse ». Un troisième cycle est le « cycle UT-3 » à partir d'acide bromhydrique. Il est de conception japonaise et est également au stade de la recherche fondamentale.

Au-delà des expérimentations, c'est bien le coût qui sera déterminant, coût de la production mais aussi de la chaîne complète de distribution. Le département de l'énergie des États-Unis (DOE) a fixé pour 2010 des objectifs très ambitieux, pour la production d'hydrogène.

Il est probable que les pays mettront en place un « bouquet » de solutions pour produire de l'hydrogène, chacune d'entre elles offrant des avantages différents et plus ou moins prononcés selon les lieux de production.

La maturité et les coûts des différentes techniques nous conduisent à estimer qu'elles ne sont pas concurrentes mais se succéderont au cours du 3^e millénaire. Il propose un scénario d'évolution en quatre périodes successives de plus en plus propres. La période actuelle dite « fossile » pourrait se prolonger au-delà de 2030, l'hydrogène serait essentiellement produit à partir d'hydrocarbures. A partir de 2020-2030 et sans doute jusqu'à la fin du 21^e siècle (phase « fossile et propre »), la séquestration se mettra en place et une production d'hydrogène par électrolyse (nucléaire et/ou renouvelable) se développera. Au-delà de 2060, et peut-être pendant 50 ou 200 ans, les méthodes propres de fabrication d'hydrogène domineraient. Une quatrième phase dite « durable » pourrait débuter vers 2100. Elle se caractériserait par la fabrication d'hydrogène à partir de ressources renouvelables exclusivement (H_2 ex-fusion, solaire, photoélectrochimie et biologie).

1.4 Utilisation de l'hydrogène :

1.4-1 L'hydrogène « un produit chimique » :

1.4-1-1 La verrerie :

Production du verre flottant le 20 janvier 1959, le producteur de verre Pilkington présenta mondialement un tout nouveau processus de production du verre plat : la procédure Float (verre flottant), Cette méthode devait révolutionner mondialement déjà la production de

verre directement après son développement. Il est aussi encore aujourd'hui le standard défiant toute concurrence dans la production du verre plat de grande valeur pour le bâtiment et le secteur véhicule. Le coût pour un développement cher, converti sur une échelle actuelle de 80 millions de livres, était un processus de production qu'a commencé sa marche triomphale mondiale déjà tard dans les années 60, jusque-là largement prédominé par les procédures mécaniques de Foucault et Libbey-Owens. Aujourd'hui près de 200 industries (Float) travaillent mondialement d'après le principe licencié de Pilkington. La capacité journalière correspond à des milliers de kilomètres de verre de base bon-marché et de grande valeur. C'est seulement ainsi, dans la jeune histoire du verre avec le traitement du verre pour le bâtiment et pour véhicules, que cette évidence devient possible et aujourd'hui cela appartient au confort quotidien indispensable. A cette époque-là, le nouveau produit verre (Float) remplaça avant tout le verre moulé, taillé et le verre miroir poli des deux côtés. Avec les frais d'exploitation diminuants pour l'industrie (Float), la procédure (Float) devient intéressante pour l'industrie du verre plat : Les avantages étaient une meilleure qualité des facteurs optiques comme l'ondulation et le revêtement qui marque considérablement le produit final. En outre, la vitesse de production pu être augmentée par bonds de cinq à dix fois plus. Depuis il en résulte de nombreuses optimisations plus vastes. La procédure Float suit encore aujourd'hui le principe développé il y a 40 ans : le verre liquide sortant du four en fusion s'écoule à une température de 1100 °C sur un canal étroit sur le bain d'étain, un bassin géant, rempli d'étain liquide, sur lequel la fonte de verre plus légère s'étend sur un ruban à deux surfaces interfaciales parallèles. Concernant la méthode précitée, des soit-disant « Toproller » assure une épaisseur variable du ruban de verre. Leurs interventions mutuelles sur la bordure du verre encore liquide, facilitent la production du verre plat dans des épaisseurs variables entre 1,5 et 12 mm. Le bain d'étain reste, pendant ce temps, invisible pour l'observateur de la production. L'atmosphère dans le bain d'étain étanche consiste en un mélange d'hydrogène et d'azote, qui empêche l'oxydation possible de l'étain liquide au contact de l'oxygène. Après le bain (Float), le ruban de verre en continu passe dans un canal froid pour le refroidissement afin d'atteindre la température au niveau de la pièce. La coupe de verre est aujourd'hui opérée par des machines à découper qui sont programmées par ordinateur, bien que, dans un esprit de recyclage, les bordures découpées sont à nouveau mélangés au contenu.

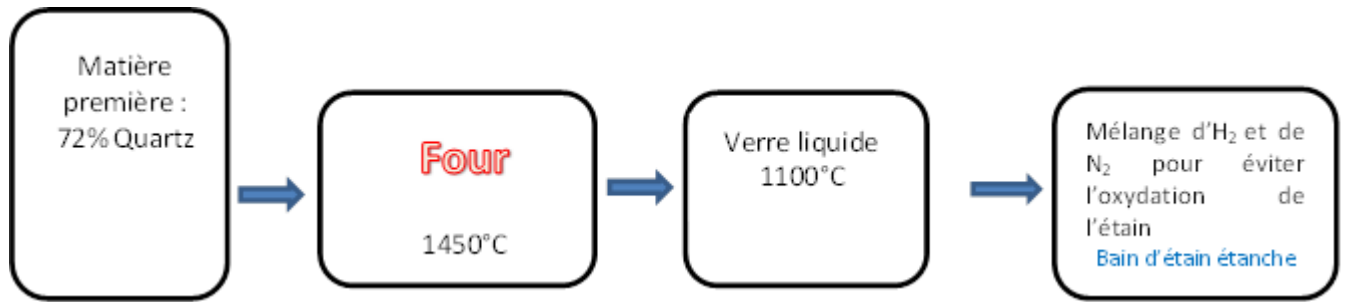


Figure 1.8 : Principe du verre flottant

1.4-1-2 Le raffinage du pétrole :

Dans les raffineries [22], un certain nombre d'unités sous-produisent de l'hydrogène (cracking thermique ou catalytique, reformeur catalytique...) alors que d'autres en sont consommatrices (hydrocracking, hydrotraitement, désulfuration....).

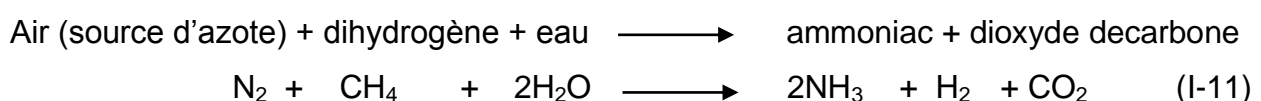
la tendance vers des spécifications de plus en plus sévères pour les carburants et les produits pétroliers fait croître la demande en hydrogène et conduit à des bilans globaux déficitaires en hydrogène, c'est pourquoi la plupart des raffineries sont amenées à produire, dans des unités de steam-reforming, l'hydrogène complémentaire dont elles ont besoin.

Le recensement des capacités de production d'hydrogène des steam-reforming installés en raffineries donne une première évaluation des besoins en hydrogène de l'industrie du raffinage.

C'est ainsi qu'en Europe les besoins en hydrogène de l'industrie pétrolière sont estimés à :20 milliards de Nm³/an ou 1.8 millions de tonnes/an.

1.4-1-3 La production d'ammoniac :

La production industrielle de l'ammoniac [21] se fait essentiellement par synthèse directe à partir de dihydrogène H₂ et diazote N₂ (procédé mis en point par l'allemand Fritz Haber prix Nobel de chimie en 1918), l'azote est fourni par l'air et le dihydrogène par vaporeformage du gaz naturel (méthane).



Qui peut se décomposer en :





-Synthèse de l'ammoniac :



Avec une enthalpie $\Delta H_{298}^\circ = -92.2 \text{ KJ/mol}$.

Utilisation :

Sous forme gazeuse, l'ammoniac est utilisé par l'industrie pour la fabrication d'engrais, d'explosifs et de polymères. L'ammoniac gazeux qui donne 82% d'azote sert aussi d'engrais azoté ; il est injecté directement dans le sol sous forme d'ammoniac liquéfié sous pression. Une fois dissous dans l'eau, le gaz ammoniac forme une base, l'ammoniaque de formule NH_4OH . L'ion ammonium NH_4^+ comporte alors un atome d'hydrogène aux quatre sommets du tétraèdre. On le trouve aussi dans la cigarette.

1.4-2 L'hydrogène « Un vecteur énergétique » :

L'épuisement progressif des sources d'énergie traditionnelles et l'augmentation néfaste de l'effet de serre, engendré par les combustibles fossiles, ont poussé les scientifiques à avoir recours à de nouvelles énergies (nucléaire, renouvelables), et surtout non polluantes ; il s'avère que l'hydrogène, l'élément le plus abondants dans l'univers, est le candidat incontesté pour jouer un rôle déterminant dans le développement d'un nouveau système énergétique à long terme.

- pour l'Algérie, il s'avère d'une importance capitale. Il permet non seulement d'augmenter et de diversifier ses réserves et ses exportations énergétiques mais aussi de subvenir à ses besoins énergétiques qui deviennent de plus en plus importants, malheureusement son exploitation est très limitée.

Les applications de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique sont très nombreuses ; on site :

1.4-2-1 La pile à combustible :

On est obligé de détailler le fonctionnement des piles à combustibles, car le principe de fonctionnement d'une pile à combustible est exactement l'inverse de celui d'électrolyse de l'eau.

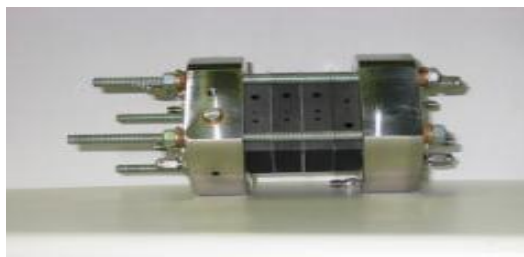


Figure 1.9 : Pile à combustibles

Historique :

Le développement de la filière hydrogène repose en grande partie sur la technologie de la pile à combustible (PAC). Son principe n'est pas nouveau, puisqu'il fut découvert dès 1839 par William R. Grove. À l'époque, cet avocat anglais, chercheur amateur en électrochimie, constate qu'en recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, il est possible de créer simultanément de l'eau, de la chaleur et de l'électricité.

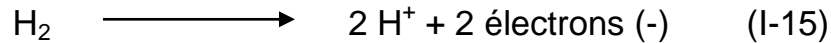
La pile à combustible est née. C'est Francis T. Bacon, ingénieur, qui réalisera, en 1953, le premier prototype industriel de puissance notable (de l'ordre de KW). Mais seule la Nasa exploitera, dans les années 60, cette technologie pour fournir en électricité certains de ses vaisseaux Gemini et Apollo. Car si le principe de la PAC paraît simple, sa mise en œuvre est complexe et coûteuse, ce qui interdisait jusqu'alors sa diffusion dans le grand public. Aujourd'hui, des progrès ont été réalisés et les applications envisageables sont nombreuses. De la microPAC, qui ne produit que les quelques watts nécessaires à l'alimentation d'un téléphone mobile, à la pile capable de produire 1 MW pour fournir de l'électricité à un immeuble collectif, en passant par la pile destinée aux applications embarquées, dans le secteur des transports, il existe désormais toute une gamme de PAC. Le principe de fonctionnement est toujours le même, mais différentes technologies sont en développement.

Principe de fonctionnement :

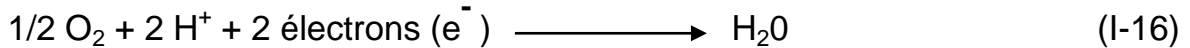
Le principe de la pile à combustible est similaire à celui d'une pile ordinaire: un réducteur (hydrogène) et un oxydant (oxygène) séparés par un électrolyte. Mais cette similitude s'accompagne d'une différence essentielle: contrairement à son homologue alcalin, la pile à combustible reçoit en permanence les composés nécessaires à son fonctionnement. Aussi ne se décharge pas.

Comme Sir William Grove l'avait mis en évidence il y a plus de 150 ans, la pile à combustible produit de l'électricité et de la chaleur au départ d'hydrogène et d'oxygène, en inversant le processus de l'électrolyse de l'eau. Lors de la réaction, l'hydrogène transfère des électrons à l'oxygène. L'astuce de la pile est d'obliger les électrons qui passent d'un atome à l'autre à emprunter un circuit extérieur. De ce fait, on peut générer un courant électrique utilisable. Quelles sont les modalités concrètes de l'opération. Dans le cas qui nous occupe d'une pile PEM (Proton Exchange Membrane – membrane échangeuse de protons), on réalise la réaction dans deux compartiments différents, séparés par une membrane très mince (l'électrolyte). D'un côté, on injecte de l'hydrogène et de l'autre, de

l'air. Dans le premier compartiment, appelé l'anode, l'hydrogène se décompose en protons H^+ et en électrons :



Seuls les protons peuvent traverser la membrane (d'où le vocable Proton Exchange Membrane). Les électrons, eux, sont captés par des électrodes et empruntent le circuit extérieur, où ils forment le courant électrique. De l'autre côté de la membrane, à la cathode, protons et électrons se retrouvent et se combinent avec l'oxygène pour former de l'eau:



En plus de l'électricité, la réaction produit aussi de la chaleur qui est utilisée fréquemment dans un circuit de chauffage.

Types de piles à combustible :

Les différentes technologies de piles à combustible [25] sont désignées selon l'électrolyte correspondant aux différents types de pile, on distingue :

- Les technologies à basse température :
 - ✓ Les piles à combustibles alcalines (AFC), (température de fonctionnement 80 – 90 °C).
 - ✓ Les piles à membrane échangeuse de proton (PEMFC), (80 – 90 °C).
 - ✓ Les piles à acide phosphorique (PAFC), (200 °C).
- Les technologies à haute température :
 - ✓ Les piles à combustibles à carbone fondu (MCFC), (650 °C).
 - ✓ Les piles à combustibles à oxyde solide (SOFC), (800 – 950 °C).

1.4-2-2 Le transport :

Les moyens de transport jouent un rôle essentiel dans la promotion de l'hydrogène auprès des industriels et des politiciens

1.4-2-2-1 La voiture à hydrogène :

L'hydrogène est un combustible et carburant attrayant [22], le seul gaz d'échappement est de la vapeur d'eau, il n'y a aucune émission directe de CO_2 et le rendement est élevé. D'autre part la basse densité de l'hydrogène permet d'agrandir le réservoir de l'automobile pour aller aussi loin qu'avec une voiture à essence occupe une fraction appréciable du volume du porte-bagages. Pour ces avantages, les scientifiques cherchent depuis

longtemps d'utiliser l'hydrogène dans l'automobile et ils réussirent, une technologie très simple basée sur le principe de la pile à combustible pour donner l'électricité. Les recherches dans ce domaine sont très avancées. Mais le coût de ce modèle d'automobile reste toutefois élevé, ce qui limite ses applications.

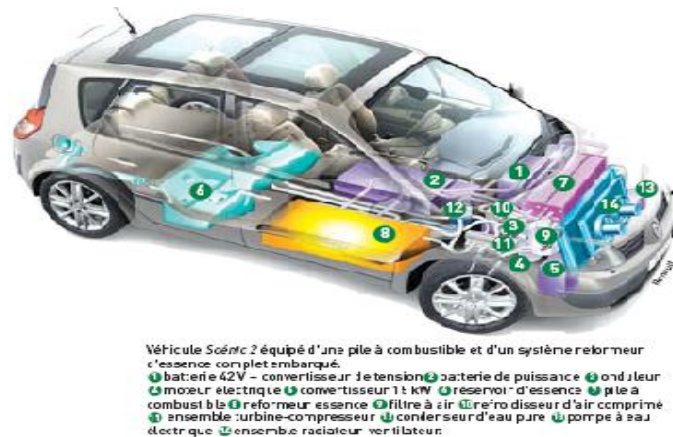


Figure 1.10 : Voiture à hydrogène

1.4-2-2-2 Voiture hybride :

La hausse du cours du baril de pétrole, sur fond de réchauffement climatique, relance le débat sur la voiture économe. Or après la faillite de la voiture électrique, la pile à combustible n'est pas pour demain, d'autant qu'elle impose un nouveau circuit de distribution d'hydrogène. Alors, pour combiner économies de pétrole et réduction de la pollution avec maintien du confort d'utilisation et coût d'acquisition raisonnable, seule la voiture hybride semble en mesure d'apporter une solution.

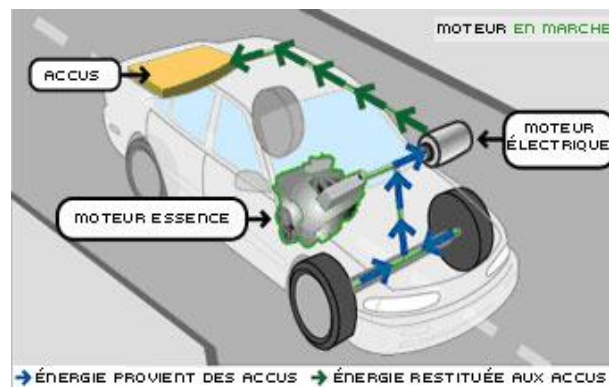


Figure 1.11 Voiture hybride

Une technologie ingénieuse associant un moteur thermique classique à un autre électrique, cette motorisation, sobre et écologique, se décline sous différentes formes et connaît un succès grandissant.

Le principe de la motorisation hybride est de faire fonctionner deux moteurs, l'un électrique, l'autre à combustion, à tour de rôle ou simultanément selon les besoins de la conduite. Le

premier est sollicité pour de petits efforts et le second intervient lors que les besoins de traction sont plus importants.

1.4-2-2-3 Avion lanceur :

Les chercheurs et les scientifiques n'aiment pas voir l'utilisation l'hydrogène seulement sur terre [21], alors qu'ils veulent l'appliquer à l'aviation.

La particularité des ces moteurs était l'utilisation de l'hydrogène gazeux pour actionner la turbine du compresseur.

Dans le projet le moteur se distinguait d'un classique statoréacteur car la turbine est entraînée par de l'hydrogène gazeux qui va ensuite actionner le compresseur qui donne l'air à la chambre de combustion. Ce système de conduites divisées permet d'augmenter la pression dans la buse et par conséquent d'augmenter l'impulsion spécifique du moteur.

1.5 Le stockage d'hydrogène :

Il existe de multiples modes de stockage de l'hydrogène [21]. Si les deux premiers modes de stockage sont actuellement les plus utilisés, ils sont loin de satisfaire par leurs performances ; aussi les autres modes sont également étudiés. L'évaluation de ces performances se fait surtout par les densités volumétriques et gravimétriques, les modes principaux de stockage sont les suivants :

1.5-1 Stockage sous forme comprimé :

Le stockage sous forme comprimé est l'un des plus utilisé actuellement (PSA, Nissan, DaimlerChrysler) : la pression va de 200-350 à 700 bars. Des stations services existent déjà : notamment celles de Munich, Chicago, Détroit ou Hambourg.



Figure 1.12 : H2 sous pression

La compression nécessite de l'énergie, l'évaluation de celle-ci dépend du processus considéré : le processus de compression isotherme n'est pas réalisable, le processus adiabatique est plus proche de la réalité. Une compression à plusieurs étages avec un refroidissement entre chaque étage permet de se rapprocher du mode isotherme : l'énergie dépensée se situe entre ces deux limites. Lors d'un remplissage rapide, on assiste à une

augmentation de température. En peut évaluer à 10% du PCI (pouvoir calorifique inférieur) l'énergie nécessaire pour comprimer H₂ de 1 à 700 bars.

L'hydrogène peut être stocké dans des bouteilles de 10L jusqu'à des réservoirs de 10.000 m³ les bouteilles commercialisés actuellement permettent des pressions jusqu'à 350 bars. Il existe des réservoirs ronds ou cylindriques : les premiers sont peu adaptés aux applications automobiles pour des raisons de place, les seconds rendent une adaptation de la géométrie du véhicule nécessaire. Thiokol a développé des réservoirs elliptiques pour réduire le volume. Le réservoir est fait de métal très résistant à la corrosion, souvent de l'aluminium renforcé par des fibres en carbone

Pour des raisons de poids). Pour réduire davantage de poids, on tente d'introduire des polymères dans la structure.

Avantages:

On bénéficie de la maîtrise de la technologie et de la rapidité du remplissage.

Inconvénients :

Cette technique souffre encore des multiples inconvénients :

- Une faible densité volumétrique.
- La nécessité des réservoirs résistants aux chocs et adaptés aux véhicules pour les applications automobiles.
- Et sur tout une technologie à améliorer pour les hautes pressions avec l'adaptation de tous les auxiliaires (valves, capteurs, détenteurs, etc.).

1.5 -2 Stockage sous forme liquide (cryogénique) :

Dans cette méthode, l'hydrogène est stocké sous forme liquide à – 253°C.

Réservoir : le réservoir a souvent une double paroi, avec entre les deux un espace sous vide (pour éviter les pertes thermiques par convection) ou avec des super isolants ou rempli d'air liquide (Lind Gas). Il est en acier mais on tente d'utiliser des matériaux composites. On atteint des densités énergétiques de 22 MJ/Kg (rapporté au réservoir).

Avantages :

Le réservoir nécessite peu de place, d'où le choix de BMW, Opel et Daimler Chrysler pour ce type de stockage. Le remplissage est une technologie maîtrisée avec des stations services spécialisées comme celle de Munich.

Inconvénients :

Au vu de la faible température, les pertes thermiques sont inévitables de même que l'évaporation d'une partie de l'hydrogène (phénomène de boil off).

Néanmoins, les progrès techniques ont permis d'amener ce boil off à 1% d'évaporation/jour. Il faut aussi amener l'hydrogène à cette température et le liquéfier, ce qui nécessite 30% du PCI de l'hydrogène.

1.5-3 NaBH₄ :

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. Déjà Daimler Chrysler avec la Nocar 5 et PSA avec son prototype H₂O utilisent cette méthode de stockage. Daimler étudie la faisabilité du projet visant une autonomie de 300 miles avec un plein de 35 gallons (1gallon=3.78 litres) de mélange au lieu de 50 gallons.

Procédé : il se base sur la réaction entre le borhydru de sodium NaBH₄ et l'eau donnant de l'hydrogène (et du borate de sodium NaBO₂) ; cette réaction nécessite la présence d'un catalyseur qui peut être à base de cobalt ou de ruthenium. Quand on a besoin d'hydrogène, on pompe la solution pour qu'elle entre en contact avec le catalyseur.

Avantage :

Ce procédé permet l'utilisation d'un fluide non toxique, non inflammable, facilement manipulable qui peut être utilisé dans les applications automobiles ; il peut d'ailleurs être stocké dans des réservoirs traditionnels. Cette technologie offre aussi l'avantage d'être à température ambiante et faible pression et surtout de produire un hydrogène totalement pur de CO et autres impuretés.

Inconvénients :

Des défis technologiques doivent encore être relevés : il faut éviter des émissions spontanées d'hydrogène, trouver un catalyseur moins cher que le ruthénium (le cobalt requiert une température plus élevée). De plus il faut recycler NaBO₂.

1.5-4 Hydrures métalliques :

Certains éléments ont la propriété de former des liaisons (covalentes ou ioniques) avec H₂, permettant ainsi le stockage, puisque le phénomène est réversible. Toyota a déjà réalisé un prototype avec ce type de stockage.

Procédé : Certains métaux ou alliages peuvent stocker des atomes d'hydrogène entre leurs atomes et créer des liaisons chimiques. Il s'agit par exemple du palladium Pd, du Magnésium Mg, de ZrMn₂, Mg₂Ni ou d'alliages comme Mg-MG₂Ni. Il existe deux classes

d'hydrures : les hydrures hauts et basse température. Le stockage s'effectue à haute pression avec apport de chaleur.

La pression de dissociation est fonction de la température : pour des températures entre 0°C et 100°C, les pressions se situent entre 2 et 10 bars, mais elles atteignent 30 à 50 bars avec des températures plus élevées. Le déstockage a lieu à basse pression avec évacuation de chaleur. Les densités énergétiques sont faibles pour les hydrures basse température : 1.5 MJ/kg ; elle augmente cependant pour les hydrures haute température : 4 MJ/kg (3.5% massique). Ovonics avance même des chiffres autour de 8 MJ/kg (7% massique).

Avantage :

Cette méthode est sûre et déjà utilisée. Les pressions mises en jeu sont faibles. L'hydrogène obtenu est très pur.

Inconvénients :

La densité énergétique est encore limitée, ce qui donne des réservoirs trop lourds. De plus la cinétique de remplissage doit être améliorée, à basse température. Certains hydrures restent trop chers.

1.5-5 Charbon actif, Nanofibres et Nanotubes en carbone :

Charbon actif :

Le stockage de l'hydrogène dans du charbon actif est connu depuis longtemps. Le remplissage se fait par adsorption. A température et pression ambiante, on atteint des densités énergétiques de 0.5% (masse), mais à très basse température (-186°C) et haute pression (60bars), on peut atteindre des densités de 8% massique. Plus récemment, on a découvert des méthodes de stockage dans les nanofibres et les nanotubes en carbone qui semblent beaucoup plus efficaces.

Nanotubes en carbone :

Le stockage dans les nanotubes de carbone repose sur le principe suivant : un gaz peut être absorbé en surface d'un solide, où il est retenu par les forces de Van der Waals. Des travaux ont prouvé que les nanotubes de carbone ont des propriétés intéressantes d'adsorption. Il existe en fait deux types de nanotubes : les nanotubes à paroi simple et ceux à parois multiples. Pour les fabriquer, on utilise une décharge électrique entre deux électrodes de charbon, ou de pyrolyse catalysée d'hydrocarbures dans le cas des nanotubes à parois multiples. Dans les deux cas, il faut purifier les nanotubes obtenus des impuretés. Cette adsorption est efficace lorsque le gaz à haute pression et à basse

température. Malgré des premiers résultats prometteurs, le pouvoir de stockage est plutôt proche de 2 à 3% massique dans des conditions de température et de pression normales. Pour avoir des pourcentages plus intéressants, il faut fonctionner sous des conditions de pression et de température plus contraignantes.

Nanofibres en carbone :

De même que les nanotubes, les nanofibres ont la possibilité de stocker l'hydrogène. La densité massique est assez variable, puisque certains annoncent des chiffres de 65%, et d'autres entre 5 et 10%, selon les conditions opératoires. Certains chercheurs obtiennent de meilleurs résultats en dopant les nanofibres avec du potassium K.

Dans ces deux derniers cas, les résultats prometteurs donnés par la littérature n'ont pas été reproductibles. Ce mode de stockage reste à l'état de recherche, notamment pour améliorer les performances grâce à l'utilisation de dopants et l'amélioration de la fabrication de masse.

Conclusion :

Comme nous avons vu, l'hydrogène est vraiment le vecteur énergétique incontestable de l'avenir, une énergie : verte, très puissante et très efficace.

Alors le beau rêve c'est d'utiliser l'hydrogène pour tous nos besoins énergétiques. Malheureusement, ce beau rêve est troublé par certains inconvénients et obstacles qui l'on rencontre dans la pratique et qui limitent toujours nos espoirs.

Plus on voudrait obtenir un hydrogène vert plus le coût est augmenté, alors c'est une question de pépéttes, d'autre part la légèreté de l'hydrogène implique une densité énergétique volumique moins favorable au transport et au stockage sous forme gazeuse ; ses limites d'inflammabilité et de détonation avec de l'air sont plus larges que pour le gaz naturel de facteur 5 environ. Enfin sa combustion thermique à haute température, en présence de l'air, génère des oxydes d'azote NO_x , considéré comme un gaz dangereux. Aujourd'hui, tous les pays industrialisés ont lancé des grands programmes de recherche, de développement et de démonstration dans toute la chaîne verticale qui mène à la production à l'utilisation de l'hydrogène ; ainsi que dans les voies transverses comme la sûreté, la sécurité, les normes et les réglementations, la formation et les impacts socioculturels. Dans les prochaines années, l'hydrogène va entrer dans tous les domaines énergétiques.

CHAPITRE 02 : ETUDE DE L'UTILISATION DE LA GEOTHERMIE DANS LA PRODUCTION D'HYDROGENE

2-1 ETUDE DE POTENTIEL GEOTHERMIQUE DE L'ALGERIE

2-1-1. INTRODUCTION

La géothermie est une partie de la géophysique qui s'intéresse à l'étude des phénomènes thermiques de la terre qui sont liés à la formation et à la composition du globe.

Les ressources géothermiques dites de haute énergie se caractérisent par une température supérieure à 150 °C et sont principalement destinées à la production d'électricité. La géothermie de moyenne et de basse énergie se caractérise par une température comprise entre 30°C et 150°C et elle est destinée au chauffage des logements (60°C à 80°C), au chauffage de serres, la pisciculture, etc.

Une nouvelle technique en géothermie est mise au point depuis 1987 par Soultz sous Forêts, c'est la géothermie roche chaude sèche ou Hot Dry Rock (**HDR**). La technique consiste à injecter de l'eau froide en profondeur dans des puits et à la pomper vers la surface par d'autres puits après que son transfert à travers le réseau des fractures du sous-sol l'ait portée à haute température.[35]

Aujourd'hui, la géothermie est la troisième énergie renouvelable effectivement exploitée dans le monde après la biomasse et l'hydraulique. L'utilisation de l'énergie géothermique est en pleine expansion, elle est développée dans une soixantaine de pays, comme par exemple les Etats-Unis, le Japon, l'Islande, la Nouvelle-Zélande, les Antilles françaises et la Suisse.

En Algérie, les études en géothermie ont été menées principalement sur le Nord algérien, carte géothermique préliminaire du Nord de l'Algérie au 1/100 000 (Kedaid *et al.*, 1988), (Rezig, 1991), (Rezig, 1992). Ces études montrent que le Nord de l'Algérie compte un nombre important de sources thermales. Près de 200 sources ont été inventoriées, elles sont réparties à travers tout le territoire Nord algérien, majoritaires au Nord-Est (**Tableau II-1**). Parmi les plus importantes, nous pouvons citer Hammam Meskoutine (98 °C) à Guelma, Hammam Boutaleb (52 °C) à Sétif et Hammam Bouhanifia (66 °C) à Mascara. Trois zones à fort gradient géothermique sont mises en évidence, au Nord-Ouest, Nord-Est et au Centre Nord de l'Algérie, plus particulièrement dans les régions de l'Oranie, de la Kabylie et du Constantinois algérien.

Tableau 2-1: Caractéristiques de quelques sources thermales du Nord de l'Algérie [01]

Sources thermales	Région	Faciès chimique	Résidus Secs (mg/l)	Température (°C)	Débit (l/s)
H.Chellala	Guelma	Sulfaté magnésien	1600	98	100
H.Bou Hdjar	Ain Timouchent	Chloruré sodique	3210	66,5	-
H.Bouhnifia	Mascara	Bicarbonaté sodique	1400	66	-
H.Boutaleb	Setif	Chloruré sodique	3416	52	-
H.ESSalihine	Khenchela	Chloruré sodique	2082	70	-
H.Salhine	Skikda	Sulfaté magnésien	2046	55	-
H.Sidi Bou Abdellah	Relizane	Chloruré sodique	1194	51	-
H.Delaa	M'sila	Sulfaté sodique	1980	42	-
H.Rabi	Saida	Chloruré sodique	1524	47	-
H,Sillal	Bejaia	Chloruré sodique	2221	46	-
H.Ben Haroun	Constantine	Chloruré sodique	3762	42	10

Bien que le potentiel géothermique soit très important dans notre pays, le domaine de l'exploitation reste limité et se restreint principalement à la balnéothérapie et aux utilisations domestiques.

En plus des nombreuses sources thermales dans le Nord du pays, il existe dans le Sud algérien et plus exactement dans le Sahara septentrional une importante réserve en eau thermale qui est la nappe du continental intercalaire.

L'exploitation de l'énergie géothermique dans le Sud de l'Algérie peut être facilitée considérablement grâce aux nombreux forages pétroliers qui traversent le territoire saharien.

2-1-2. METHODES USUELLES D'EXPLORATION

Les méthodes d'exploration de la géothermie sont généralement celles utilisées dans la prospection pétrolière ou en hydrogéologie[11]:

- Les méthodes géologiques : utilisent les données de terrain, les photographies aériennes et les images satellites. Le but recherché est la détermination des structures géologiques, la localisation des zones et structures volcaniques et les altérations hydrothermales.
- Les méthodes géochimiques : s'occupent des prélèvements des mesures et des analyses sur les eaux, les gaz et les dépôts hydrothermaux. Il est attendu de ces méthodes la détermination des caractéristiques physiques et chimiques des eaux telles

que la température, le pH, les débits, la détermination de la température d'équilibre eaux-roches, etc. Ces méthodes sont généralement les moins coûteuses.

- Les méthodes géophysiques : sont généralement celles utilisées dans la recherche hydrogéologique ou dans recherche pétrolière, cependant certaines méthodes ont été affinées et des techniques ont été développées pour les besoins de la prospection géothermique. Les méthodes les plus courantes sont les mesures thermométriques dans les forages, la prospection électrique, la prospection magnétique et la prospection gravimétrique.

D'autres techniques d'exploration telles que le paléomagnétisme, les modèles de mélanges, l'étude des isotopes ou encore les méthodes magnétotelluriques sont venues compléter les méthodes classiques.

2-1-3 LES RESSOURCES GEOTHERMIQUES DU NORD DE L'ALGERIE (Eléments de l'Atlas Géothermique).

2-1-3 1. Inventaire et classification des sources thermales

A travers l'existence de nombreuses sources thermales réparties sur la presque totalité du nord algérien (Fig.1), nous pouvons déjà affirmer que le potentiel géothermique de cette région est non négligeable. Une évaluation rapide de la puissance représentée par les principales sources thermales situe cette dernière à plus de 140 MWth [11].

La connaissance du potentiel géothermique global fait appel à plusieurs disciplines et techniques. Les conditions géologiques, hydrogéologiques, thermiques et géochimiques du réservoir doivent être connues afin d'établir des modèles ou des cartes. L'inventaire des sources thermales du nord algérien fait état de l'existence de plus de deux cents (200) sources dont la température varie de 22 °C à 96 °C. Ceux sont surtout les régions du Nord - Est et celle du Nord - Ouest qui comptent le plus grand nombre de sources. Les débits et les caractéristiques géochimiques de ces sources sont très incomplets. Aussi une opération de mesures, d'échantillonnage et d'analyses spécifiques est prévue sur au moins une centaine de sources.

Les faciès dominants de ces eaux sont chloruré-calciques, sulfaté-calciques et bicarbonatés. Leur minéralisation est généralement supérieure à 1 mg/l. Le pH des eaux est généralement proche de la neutralité. Il est à noter que les caractéristiques géochimiques des eaux, nécessaires à une évaluation de la température en profondeur, sont rarement disponibles.

2-1-3-2 HAMMAM CHELLALA OU HAMMAM DEBAGH DIT Hammam Meskhoutine:

Hammam Meskhoutine est la station thermale la plus pittoresque et la plus florissante de l'Algérie [12]. Ses eaux hyperthermales (98°C) sont les plus chaudes du monde après les geysers de l'Islande (107°C).

Situé sur la route nationale de Constantine-Annaba, elle se trouve à 19 km de Guelma et à 111km au nord-est de Constantine.

L'origine des eaux chaudes est due à la présence de cône. Ce sont de véritables stalagmites formées par les eaux sur le plateau représentant les anciennes émergences qui lui attribuent une légende bien singulière, portant le nom de Hammam Meskhoutine (fig 2.1).

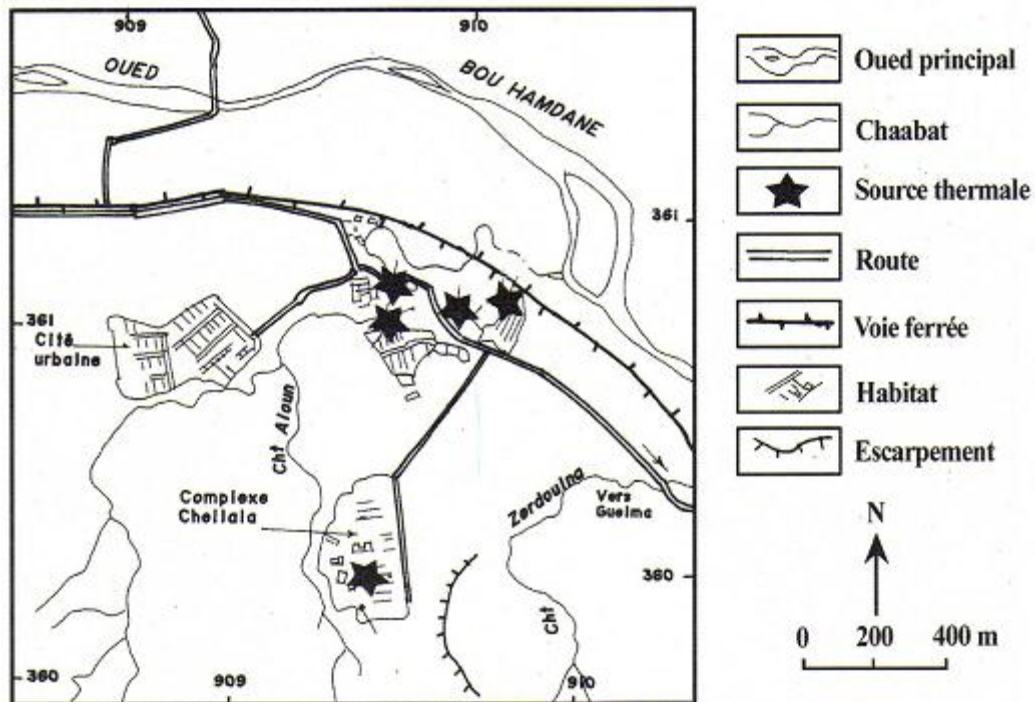


Fig 2-1 carte de situation de Hammam Meskhoutine [12]

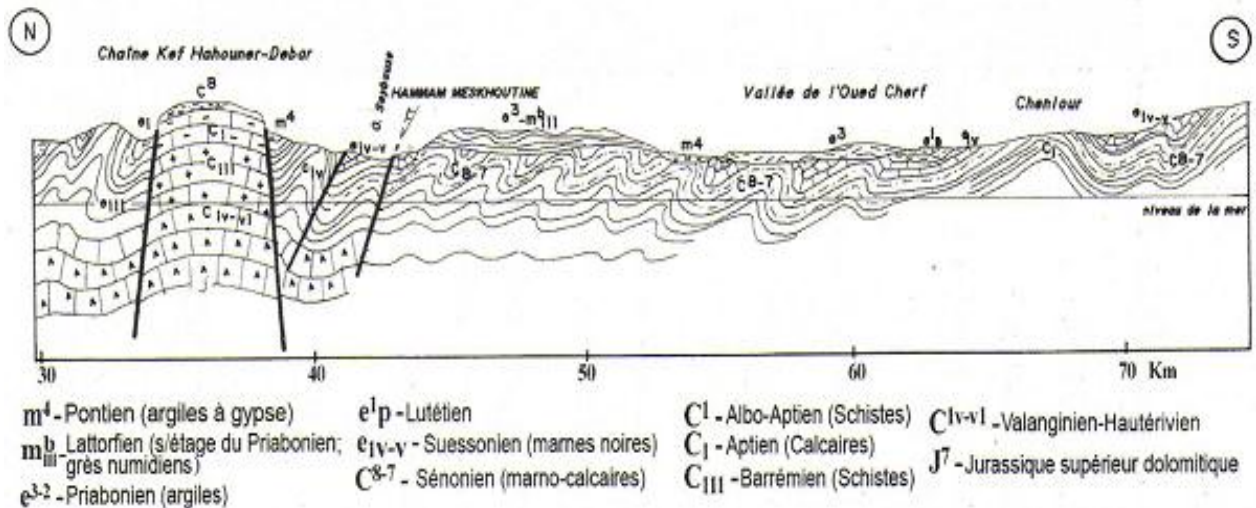


Fig 2-2 Coupe géologique de hammam meskhoutine (d'après DELEAU) [12]

2-1-4 Le Potentiel géothermique :

Les calcaires jurassiques du Nord algérien qui constituent d'importants réservoirs géothermiques, donnent naissance à plus de 200 sources thermales localisées principalement dans les régions du Nord-Est et Nord-Ouest du pays.

Ces sources se trouvent à des températures souvent supérieures à 40°C, la plus chaude étant celle de Hammam Meskhoutine (96°C).

Ces émergences naturelles qui sont généralement les fuites de réservoirs existants, débitent à elles seules plus de 2 m³/s d'eau chaude. Ceci ne représente qu'une infime partie des possibilités de production des réservoirs.

Plus au Sud, la formation du continental intercalaire, constitue un vaste réservoir géothermique qui s'étend sur plusieurs milliers de Km².

Ce réservoir, appelé communément « nappe albiene » est exploité à travers des forages à plus de 4 m³/s. l'eau de cette nappe se trouve à une température moyenne de 57 °C.

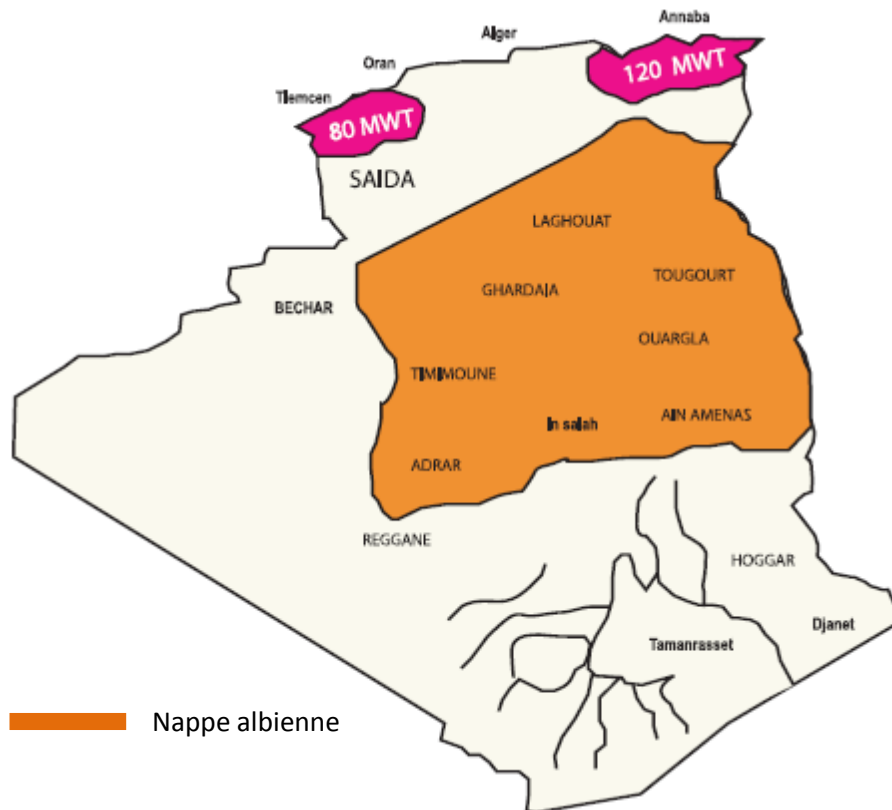


Fig. 2- 4: Carte du potentiel géothermique en Algérie [source CDER]

2-1-5 GRADIENT GEOTHERMIQUE

La carte de gradient géothermique est une étape importante en géothermie. Elle montre la variation de la température en fonction de la profondeur en chaque point de la région

d'étude, généralement, le gradient géothermique observé varie largement d'un endroit à un autre, ne dépassant pas parfois 1°C/100 m.

2-1-5-1 Acquisition

Les forages pétroliers étant les plus profonds, ils rendent le mieux compte du gradient géothermique. De nombreux forages pétroliers couvrent le Sahara algérien d'Est en Ouest.

Comme le montre la figure 2-4, la majorité de ces forages sont localisés dans la partie septentrionale du Sahara algérien vu que cette dernière est plus intéressante du point de vue pétrolier.

L'étape de l'acquisition commence, en premier lieu, par l'établissement d'un inventaire assez complet des forages pétroliers du Sud algérien avec les coordonnées géographiques correspondantes.

En second lieu, sont relevées les températures BHT (Bottom Hole Temperatures) à partir des diagraphies de forages.

En dernier lieu, le gradient géothermique est calculé pour chaque forage, grâce à la relation suivante:

$$G = \Delta T / \Delta Z \text{ [}^\circ\text{C}/100\text{m]}$$

Z : Profondeur (m) et T : Température (°C)

Le **tableau 2- 2** donne un aperçu du gradient de température de quelques forages situés à différents endroits. On voit que les forages Ouest présentent des gradients de température importants.

Tableau 2-2: Gradient géothermique au niveau de cinq forages pétroliers

Forage	X	Y	G(°C/100)
ER-1	01°42'54" O	31° 32' 58" N	3,1
CBM-1	2°22'46" O	31° 27' 56" N	3,4
HBZ-1	1°07' 44" O	30° 07' 44" N	8
AM-1	0° 29' 00" O	27° 18' 10" N	6,63
T01	6° 27' 32" E	30° 04' 18" N	3,7

La figure 2- 4 représente les courbes de variation de la température en fonction de la profondeur $T = f(p)$. Tous les graphes (Fig. 2- 4) montrent clairement l'augmentation de la température avec la profondeur. Donc la profondeur est l'un des facteurs du gradient de température.

2-1-5-2 Interprétation

Le Sahara algérien présente dans son ensemble un gradient géothermique moyen de l'ordre de 1°C/100 m. Dans la partie septentrionale du Sahara, le gradient géothermique moyen est de 3°C/100 m. Ce dernier semble être dû à l'effet de la profondeur.

Une forte anomalie géothermique est bien mise en évidence dans la partie occidentale du Sahara dans les régions de Béchar, Béni Abbès et Timimoun. Le gradient, qui y est de plus de 6°C/100m, est probablement dû à la tectonique intense qu'a connue la partie occidentale de la plate forme saharienne durant l'orogénèse hercynienne.

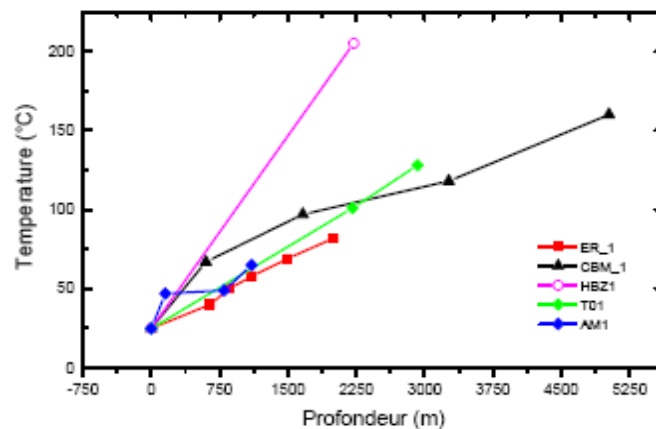


Fig. 2- 4: Courbes de variations (température – profondeur) au niveau des forages mentionnés ci-dessus

Du point de vue pétrolier, la prospection pétrolière révèle que la province occidentale du Sahara algérien est pauvre en hydrocarbures liquides et ce, malgré que la condition majeure de leur existence soit réunie en profondeur (la roche mère). Par contre la province orientale est très riche sur ce plan.

Le gradient géothermique élevé dans le Sahara occidental pourrait être l'un des facteurs responsables de cette pauvreté en hydrocarbures liquide dans cette région. En effet le pétrole atteint le degré de maturité dans des conditions de température et de pression bien définies, Au-delà, il perd sa maturité, soit il passe à la phase gazeuse, ou bien, dans des conditions extrêmes, il brûle carrément, on parle alors de 'pétrole cramé'.

Les résultats obtenus à partir de la carte géothermique seraient donc en concordance avec les résultats de la prospection pétrolière.

2-1-6 Synthèse des études géothermiques réalisées dans le Nord Est de l'Algérie.

D'après l'étude géothermique du nord Est de l'Algérie réalisée par Mme MESSAOUDA REZIG [01], plus de 70 sources thermo-minérales principales existent dans le Nord-Est de l'Algérie, leurs températures en surface varient entre 21°C et 98°C, dont HAMMAM

CHELLALA et l'un des plus pittoresque, la température de l'eau à la surface est $\approx 94.3^{\circ}\text{C}$ et le PH =6.35 avec la présence de l'hydrogène sulfuré.

L'estimation du flux de chaleur nécessite la mesure de la conductivité thermique en profondeur pour la région d'étude, les données des 23 puits pétroliers ont été utilisées, ces données sont relatives au mesure de la conductivité thermique et de la température de fond de puits (TBH) dont le nombre est supérieur au trois (03) mesures, leurs profondeurs varient entre 1500m et 5500m.

De plus, 14 forages de gradient géothermique ont été utilisés, dont leurs profondeur varient entre 100 et 290m.

Les valeurs du flux de chaleur pour les 23 puits pétroliers varient entre 45 et 99 mW/m^2 , avec un écart type de 13 mW/m^2 . En ce qui concerne les 14 forages de gradient géothermique, le flux de chaleur varie entre 48 et 266 mW/m^2 .

2-1-7 CONCLUSION :

D'après les études géothermique du nord Est de l'Algérie, le flux de chaleur dans la région de GUELMA est de l'ordre de 80 mW/m^2 et peut aller jusqu'à 266 mW/m^2 , ce qui anormalement élevé par rapport à la normale qui est de l'ordre de 60 mW/m^2 cela explique que la région de GUELMA, présent une zone à forte potentiel géothermique.

2-2. La production d'hydrogène par l'électrolyse de l'eau

Historique : Nicholson et Carlisle sont les premiers à produire de l'hydrogène et de l'oxygène par électrolyse de l'eau [24] en 1800. En 1832, Faraday établit les lois quantitatives de l'électrolyse. Cependant, le premier électrolyseur n'est commercialisé qu'un siècle plus tard, en 1902 par la société Oerlikon Engineering Company. En 1939, le premier électrolyseur dédié à la production d'oxygène à grande échelle (production des gaz > 104 m³/h) est installé au Canada. Il est de technologie alcaline à plaques mono polaires. Il sera ensuite reconverti pour produire de l'hydrogène pour la fabrication d'engrais.

En 1948, le fabricant Lurgi apporte une innovation majeure en développant le procédé d'électrolyse sous pression, ce qui permettait de s'affranchir d'une unité de compression pour le stockage des gaz produits et de fonctionner à plus haute température. La première installation de ce type est mise en place au Pérou à Cuzco en 1958.

Le Tableau 3-1 ci-dessous résume les caractéristiques de ces différents électrolyseurs.

Tableau 3-1 : principales installations d'hydrogène à forte capacité en service en 1975.

Implantation	Fabricant	Année d'installation	Production d'hydrogène (NM ³ /h)
Colombie Britannique, Canada	Cominco	1939	17000
Nangal. Inde	De Nora	1958	26000
Assouane. Egypte	Demag	1960/1977	41000/21600
Rjukan. Norvège	Norsk Hydro	1927/1965	90000
Cuzco. Pérou	Lurgi	1958	5000

Depuis les années 60, le champ d'application de l'électrolyse s'est élargi, incitant les industriels et la recherche à développer des technologies innovantes.

2-2.1.1 Principe général de l'électrolyse de l'eau

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

2-2.1.1.1 Tension de cellule



$$\Delta H^\circ(298K) = 286 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ(298K) = 237 \text{ kJ/mol}$$

Tension réversible et tension thermoneutre :

La tension minimale ou réversible E_{rev} d'une cellule d'électrolyseur correspond à l'énergie libre (ΔG) nécessaire pour décomposer la molécule d'eau. Ces deux grandeurs sont reliées par la formule suivante :

$$E_{rev} = \Delta G^\circ / nf.$$

E_{rev} : voltage réversible pour électrolyser l'eau (V)

ΔG : énergie libre de la réaction d'électrolyse (J/mol)

f : constante de Faraday ; $F = 96487$ C/mol

n : nombre d'électrons échangés lors de la réaction ($n=2$)

$E_{rev} = 1,23$ V à 298K

La tension thermoneutre (E_{th}) correspond au fonctionnement isotherme de l'électrolyseur.

Cette tension ne dépend que faiblement de la température. Elle est donnée par la formule suivante :

$$E_{th} = \Delta H^\circ / nf$$

E_{th} : tension thermo-neutre (V)

ΔH : enthalpie libre de la réaction d'électrolyse (J/mol)

f : constante de Faraday (C/mol)

n : nombre d'électrons échangés lors de la réaction

$E_{th} = 1,48$ V à 298K

On remarque que deux types de fonctionnement sont possibles en fonction de la tension de l'électrolyseur :

- $E_{rev} < U < E_{th}$: un apport extérieur de chaleur est nécessaire aux cellules d'électrolyse.
- $U > E_{th}$: la chaleur est alors produite par la réaction.

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. La Figure 3-1 présente l'ensemble de ces irréversibilités.

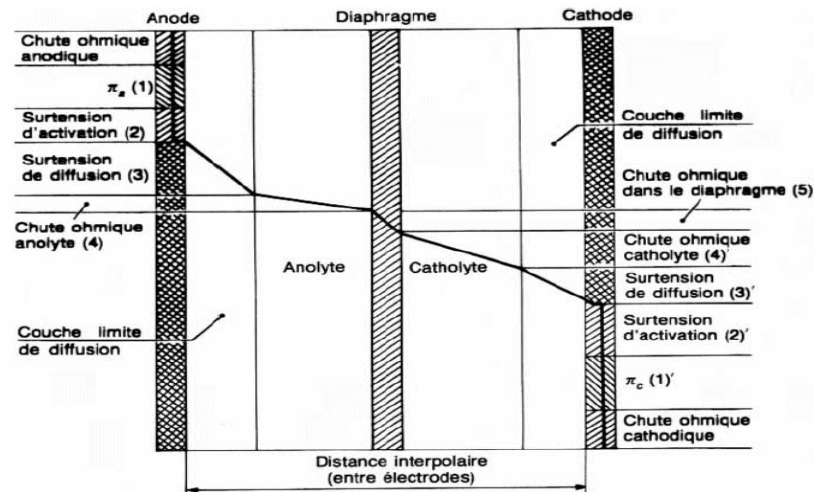


Figure 3 -1-1 : irréversibilités présentes dans une cellule d'électrolyse [25] .

O. Ulleberg propose la représentation de la tension pratique d'un électrolyseur de la manière suivante [25] :

$$U = E_{rev} + \eta_a + \eta_c + R_o I$$

avec :

E_{rev} : tension réversible (V) ;

η_c : surtension cathodique (V) ;

η_a : surtension anodique (V) ;

R_o : résistance électronique et ionique de l'ensemble électrodes-membranes-électrolyte (W) ;

I : intensité de cellules (A).

2-2.1.1.2 Effet de la température sur la tension d'électrolyse

Des études expérimentales menées sur l'électrolyse montrent que l'ensemble des irréversibilités présentes dans une cellule d'électrolyse diminue lorsque la température de fonctionnement de l'électrolyseur augmente. La résistance ionique, qui est prépondérante, diminue alors, permettant de diminuer la tension pratique de l'électrolyseur et donc sa consommation énergétique.

En outre les réactions comme l'oxydation de l'eau en oxygène nécessitant d'être catalysées en raison de leur forte irréversibilité sont de même favorisées par un accroissement de la température.

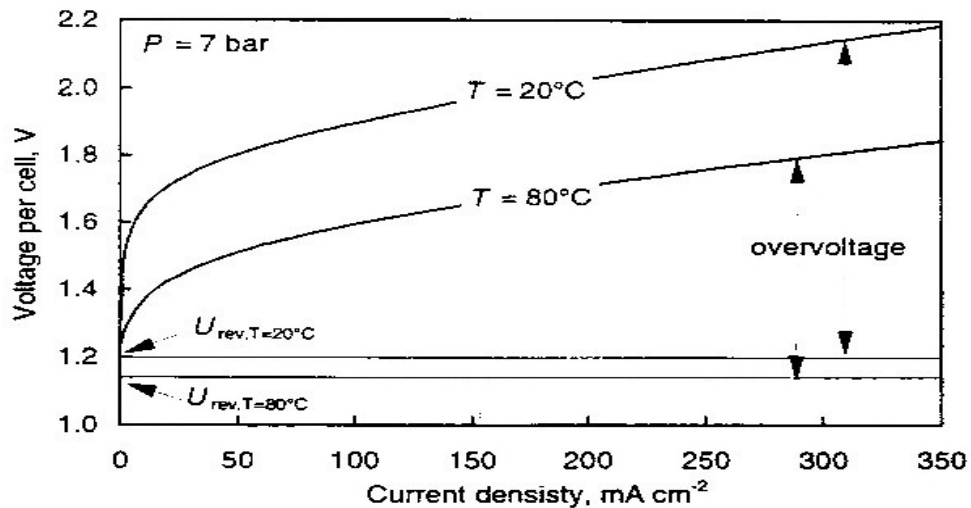


Figure 2-2 -2 : influence de la température sur la tension de cellule d'un électrolyseur alcalin [25] .

L'augmentation de température est limitée par la tenue des matériaux de l'électrolyseur. Au-delà d'une certaine température, il est nécessaire d'opérer l'électrolyse sous pression afin de réduire les pertes d'eau par évaporation.

2-2.1.1.3 Effet de la pression sur la tension d'électrolyse

Bien que pour des raisons thermodynamiques, une augmentation de la pression tende à augmenter la tension de l'électrolyseur et donc à diminuer son rendement énergétique, en pratique, l'influence de la pression sur la tension de cellule à densité de courant et température constantes dépend de la technologie de l'électrolyseur.

Pour la technologie dite « zero gap » (plaques bipolaires), on n'observe aucune influence de la pression et ce, dans une large gamme.

Cette constatation pousse les industriels à développer des électrolyseurs à plaques bipolaires dont la pression de fonctionnement est supérieure à 30 bar. Ils peuvent ainsi s'affranchir d'un étage de compression, pour conditionner les gaz produits à 200 bar.

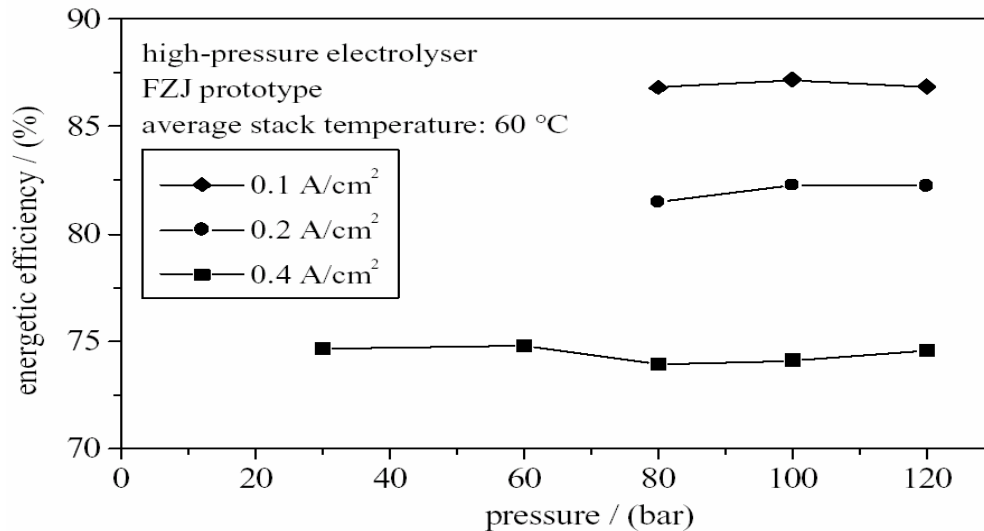


Figure 2-2 -3 : influence de la pression sur la tension de cellule d'un électrolyseur alcalin à technologie 'zero gap'[24] .

En revanche, pour les électrolyseurs à diaphragme, à haute pression, la taille des bulles de gaz produites fait chuter la résistance de l'électrolyte et donc la tension d'électrolyse.

2-2.1.1.3 Effet de la pression sur la pureté des gaz produits

La pureté des gaz (principalement l'oxygène) dépend à la fois de l'intensité et de la pression. La Figure 2-2-4 nous montre que la concentration de l'hydrogène dans l'oxygène augmente avec la pression. A faible intensité et à pression constante, le débit d'hydrogène produit est faible. Du fait de la petite taille des molécules d'H₂, ce gaz diffuse à travers la membrane pour se rendre du côté anodique où est produit l'oxygène. Ce phénomène est constant quelle que soit l'intensité. L'oxygène produit est donc moins pur lorsque l'intensité est faible. Cette diffusion peut entraîner un risque d'explosion (si la concentration d'hydrogène dans l'oxygène atteint la valeur critique de 4% en volume).

C'est pourquoi on équipe habituellement les électrolyseurs de capteurs pour mesurer la concentration d'hydrogène dans l'oxygène produit. Enfin, on limite généralement le fonctionnement de l'électrolyseur à une intensité minimale et donc à une puissance minimale pour éviter la production d'un mélange explosif. Ce régime minimal augmente lui aussi avec la pression.

Bien que l'augmentation de la pression de fonctionnement de l'électrolyseur soit favorable d'un point de vue énergétique (on peut s'affranchir d'une unité de compression pour le stockage des gaz produits, réduisant ainsi la consommation électrique du système), elle pénalise la qualité des gaz produits, à faible régime.

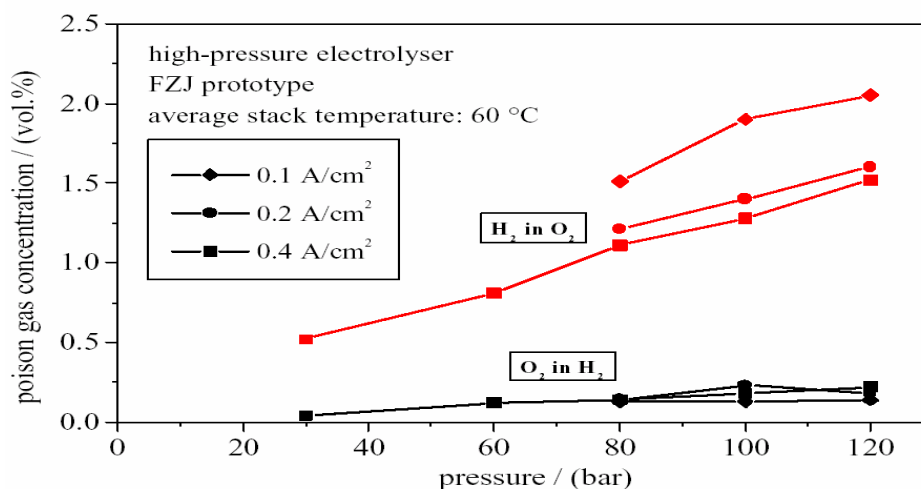


Figure 2-2 -4 : influence de la pression et de l'intensité sur la pureté des gaz produits par électrolyse alcaline [24] .

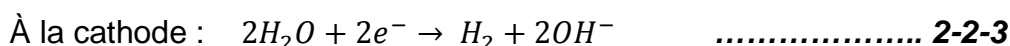
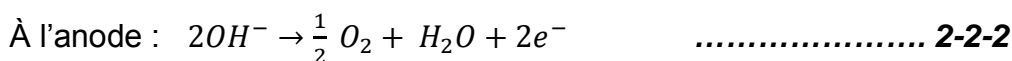
2-2.2 Les différentes technologies d'électrolyseurs

2-2.2.1 Electrolyseurs alcalins.

2-2.2.1.1 Principe

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

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



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

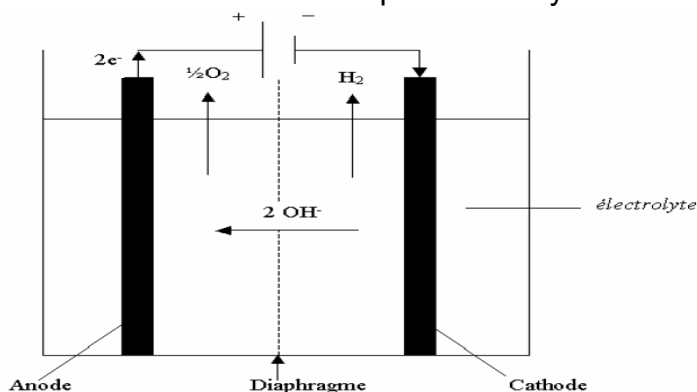


Figure III-5 : principe de l'électrolyse alcaline.

Fig 2-2-5 : Principe de l'électrolyseur Alcalin

2-2.2.1.2 Les matériaux

L'anode est généralement en nickel ou en acier doux [25]. Un dépôt surfacique catalytique est utilisé pour réduire les surtensions cathodiques. Il est constitué d'alliages de Nickel (Nickel, Soufre, Nickel de Raney, Nickel-Zinc) ou d'oxydes métalliques (alliages de Fer,

Cobalt et Tungstène). En 2002, de nombreuses recherches ont encore lieu pour développer de nouveaux alliages de Nickel. Les alliages associés aux métaux de transition tels que Al, Zn, Fe, Co, Cr et Mo sont présentés comme les plus prometteurs. La cathode est en acier nickelé ou en nickel massif. Le dépôt catalytique est un alliage Ni-Co avec une structure spinelle.

Le diaphragme apparaît comme un élément clé des électrolyseurs alcalins au même titre que les électrodes. Jusqu'au milieu des années 90, le matériau le plus utilisé pour constituer le diaphragme est l'amiante. Les problèmes de santé relatifs à l'amiante ont conduit au développement de matériaux de substitution. La Zircone était proposée mais non compatible avec une utilisation industrielle en raison de son coût élevé. Aujourd'hui, le matériau de base des diaphragmes semble être le nickel, sous formes d'oxydes.

On peut également noter l'emploi de membranes alcalines telles que IMET® (Inorganic Membrane Electrolysis Technology) proposées par "Hydrogen Systems". La pression d'utilisation de tels systèmes est de 4 à 30 bar pour une consommation spécifique de 4,2 kWh/Nm³. Les débits d'hydrogène sont dans la gamme 1 à 60 Nm³/h.

L'électrolyte est généralement constitué d'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. On peut ainsi noter les concentrations typiques suivantes :

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

Les solutions de potasse sont préférées aux solutions de soude car elles présentent une meilleure conductivité à une température donnée. L'électrolyte doit présenter des concentrations en chlorures et en sulfates inférieures à 0,01 % en masse car ces composés détruisent la protection par nickelage ou le Nickel massif des anodes.

2-2.2.1.3 Caractéristiques de fonctionnement

Actuellement, les électrolyseurs à technologie alcaline commercialement disponibles ont des températures de fonctionnement comprises entre 80 et 90 °C [25]. Pour des

températures de fonctionnement supérieures, on parle d'électrolyse alcaline dite avancée. Dans les années 90, la technologie alcaline dite avancée avait une température de fonctionnement d'au plus

180°C. Au-delà, la tenue mécanique et chimique des matériaux n'est pas suffisante.

Il faut également noter que de tels niveaux de températures en technologie alcaline avancée nécessitent un fonctionnement sous pression. Cette technologie n'a véritablement pas pu être développée commercialement notamment à cause de la mauvaise tenue des matériaux à ce niveau de température.

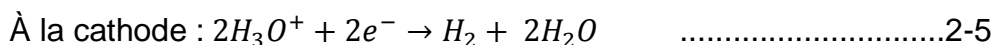
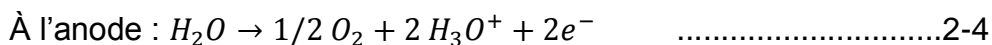
La pression de fonctionnement de la plupart des électrolyseurs industriels à technologie alcaline s'échelonne de 1 jusqu'à environ 30 bar (absolus). Une unité de compression est ainsi nécessaire en sortie d'électrolyseur si l'on veut stocker l'hydrogène produit à plus haute pression. Un fonctionnement à une pression plus élevée permettrait de s'affranchir de cet organe de compression.

Finalement, les électrolyseurs à technologie alcaline présentent une gamme de puissance allant du kW au MW. Les températures de fonctionnement sont généralement incluses dans l'intervalle 80- 90°C pour des pressions inférieures à 30 bar. Les rendements énergétiques de tels électrolyseurs sont de l'ordre de 75 à 90 %, pour une durée de vie supérieure à 80 000 heures de fonctionnement, pouvant même aller jusqu'à 160 000 heures (soit environ 18 ans).

2-2.2.2 Electrolyseurs PEM

2-2.2.2.1 Principe

Le principe de fonctionnement d'un électrolyseur **PEM** (**P**roton **E**xchange **M**embrane) est fondé sur le même concept qu'une pile à combustible PEM. La principale caractéristique de l'électrolyseur PEM est son électrolyte solide, constitué d'une membrane polymère. Il assure ainsi la conduction des ions hydronium (H_3O^+) produits à l'anode et permet la séparation des gaz produits (H_2 et O_2), selon les réactions ci-dessous :



Le principe de l'électrolyse PEM est décrit schématiquement par la Figure 2-2-6.

Les performances de l'électrolyseur PEM dépendent essentiellement des caractéristiques de la membrane et des catalyseurs utilisés. Ces deux composants constituent encore aujourd'hui les principaux verrous technologiques de l'électrolyse PEM.

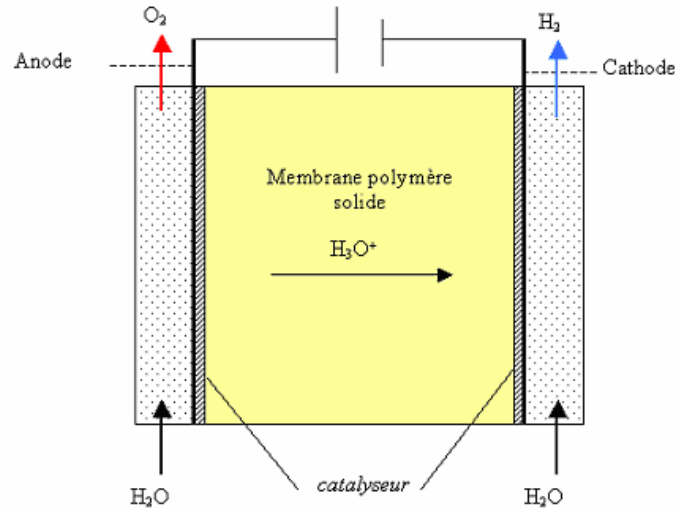


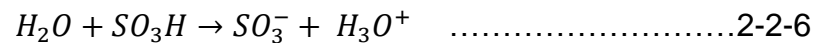
Figure 2-2-6 : principe schématique de l'électrolyse PEM.

2-2.2.2.3 Les matériaux

L'anode est constituée d'un composite graphite-PTFE collé à un treillis métallique en laiton [25], le collecteur de courant étant composé pour sa part de titane. Le catalyseur est constitué d'oxydes de métaux nobles à base de ruthénium (Ru) et d'iridium (Ir).

La cathode est constituée de graphite poreux avec un dépôt catalytique de platine ou d'oxyde métallique. Mais le coût du platine étant élevé, les recherches actuelles visent à remplacer ce catalyseur.

L'électrolyte de l'électrolyseur PEM joue à la fois le rôle de conducteur protonique et de diaphragme. Il est constitué d'une membrane composée de fluoropolymère solide comprenant des groupements acides sulfoniques (SO₃H). Ces groupes se transforment aisément en leur base conjuguée, selon la réaction suivante, sous l'action d'un champ électrique :



La membrane joue donc le rôle d'un conducteur protonique puisque la migration des ions H⁺ est assurée par la transformation des groupements sulfoniques en ions SO₃⁻. Elle nécessite d'être constamment humidifiée sous peine de voir sa conductivité diminuer.

Actuellement, la membrane la plus utilisée est la membrane dite *nafion*® commercialisée par Dupont de Nemours. De nombreuses recherches sont en cours afin de trouver un matériau de substitution au *nafion*® en raison de son prix élevé.

2-2.2.2.3 Caractéristiques de fonctionnement

Les températures pratiques de fonctionnement varient entre 80 et 120°C pour des pressions comprises entre 0,1 et 0,7 MPa (surfaces d'électrodes jusqu'à 2500 cm²). La Figure 2-2-7 montre que des rendements de plus de 90% peuvent être atteints pour un

électrolyseur PEM en développement dans le cadre du programme WE-NET [25]. Les objectifs de développement de ce programme sont d'atteindre les conditions opératoires suivantes :

- Température = 80°C
- Pression = 0,7 MPa
- Surface d'électrode = 2500 cm²
- Rendement \square 90% (par rapport au PCI de l'H₂)
- Densité de courant : 1A/cm²

Travailler à une pression suffisante (> 1 MPa) permettrait de s'affranchir d'au moins un étage (voire de l'unité entière) de compression en sortie d'électrolyseur, ce qui conduirait à diminuer considérablement les coûts des systèmes PEM.

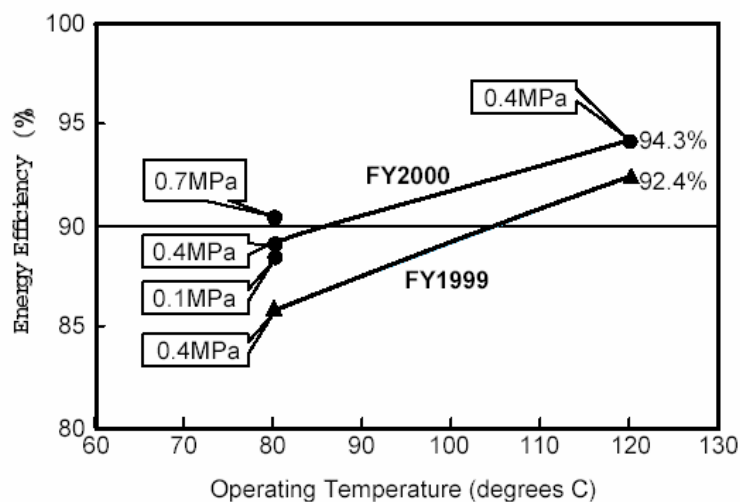


Figure 2-2-7 : évolution du rendement en fonction de la température d'un électrolyseur PEM [25].

Les électrolyseurs PEM commercialisés par Proton Energy Systems présentent des densités de courant de 1,2 A/cm² avec une surface de 929 cm². Les surfaces commercialisées sont de 28, 93 et 929 cm². Des tests de durée de vie de 60 000 heures avec un bon comportement des électrolyseurs PEM sont annoncés [25].

2-2.2.3 Electrolyseurs à haute température

2-2.2.3.1 Principe

Le principe de l'électrolyse à haute température repose sur la décomposition des molécules d'eau sous forme vapeur au niveau de la cathode [24]. Cette décomposition dépend alors de la nature de l'électrolyte. Celui-ci peut assurer soit une conduction protonique soit une conduction d'ions superoxydes O²⁻. Les réactions mises en jeu au niveau des électrodes sont décrites ci-dessous en fonction du type d'électrolyte :

Electrolyte à conduction d'ions superoxydes :

à l'anode : $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ III-7

à la cathode : $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}_2 + 2\text{H}_2$ III-8

Electrolyte à conduction protonique :

à l'anode : $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ 2-9

à la cathode : $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$ 2-10

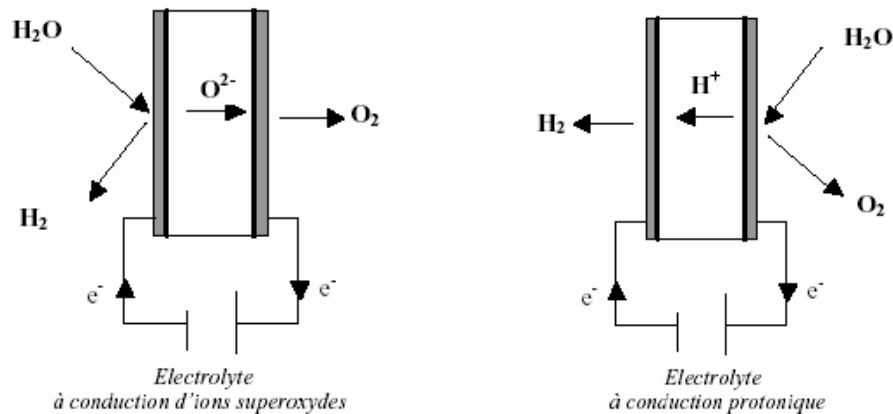


Figure 2-2-8 : principe de l'électrolyse à haute température selon le type d'électrolyte.

D'un point de vue thermodynamique, l'électrolyse de l'eau à haute température est plus intéressante car l'énergie d'électrolyse est apportée à la fois par la chaleur et l'électricité. Le principal avantage de ce type d'électrolyse est que la majeure partie de l'énergie d'électrolyse est apportée par la chaleur qui est beaucoup moins chère que l'électricité. D'un point de vue cinétique, l'augmentation de température permet de diminuer l'ensemble des surtensions d'électrodes et donc de diminuer la consommation d'énergie électrique.

2-2.1.2.3.2 Les matériaux

L'anode est constituée soit de manganites soit de chromites de lanthane, avec comme catalyseur du nickel de Cermet ($\text{Ni}+\text{ZrO}_2$) [24].

La cathode est constituée de billes de nickel cofritté ou de cobalt voire de nickel de Cermet.

L'emploi de cobalt est limité en raison de sa trop grande réactivité. Des oxydes mixtes de structures pérovskites $\text{La-xSr}_x\text{MO}_{3-\delta}$ ($\text{M} : \text{Mn}, \text{Co}$) sont également utilisés. Les catalyseurs employés à la cathode sont à base d'oxyde de cérium.

Il existe deux types d'électrolyte, les électrolytes à conduction d'ions super oxydes et ceux à conduction protonique. Dans le cas de l'électrolyte à conduction d'ions super

oxydes, on utilise une céramique en zircone. Concernant l'électrolyte à conduction protonique, on utilise les oxydes de cérium et de zircone.

L'emploi de matériaux céramiques pour l'électrolyte présente certains avantages tels que l'absence de corrosion mais la fragilité des matériaux céramiques limite la taille des cellules d'électrolyse envisageables.

2-2.2.3.3 Caractéristiques de fonctionnement

L'électrolyse à haute température s'effectue dans une gamme de températures qui varient entre 700 et 1000 °C. La tension d'une cellule varie entre 0,8 et 0,9 V à courant nul, au lieu d'environ 1,25 V (à 70 °C) pour l'électrolyse alcaline.

Au niveau du coeur de l'électrolyseur, l'énergie nécessaire à la production d'1 Nm³ d'hydrogène est comprise entre 3 et 3,5 kWh ; le rendement énergétique est compris entre 80 et 90 %.

2-2. 3 Comparaison des différentes technologies d'électrolyse de l'eau

Depuis 1998, une étude bibliographique est menée sur l'électrolyse de l'eau en technologie alcaline dans le cadre du programme WE-NET_[24]. Cette étude a pour but de comparer cette technologie par rapport à l'électrolyse PEM de l'eau. La Figure 2-2-9 permet ainsi d'esquisser une première comparaison.

On constate que la technologie alcaline à haute température et haute pression (dite technologie avancée) possède actuellement les meilleurs rendements pour des densités de courant inférieures à 1 A/cm².

Quand les objectifs du programme WE-NET concernant l'électrolyseur PEM (rendement de 90% pour une densité de courant de 1 A/cm²) seront atteints, cette technologie sera alors beaucoup plus intéressante que celle citée précédemment, les conditions de température et de pression étant beaucoup moins pénalisantes d'un point de vue énergétique. En outre l'absence de liquides corrosifs (KOH pour l'électrolyse alcaline) favorisera son utilisation.

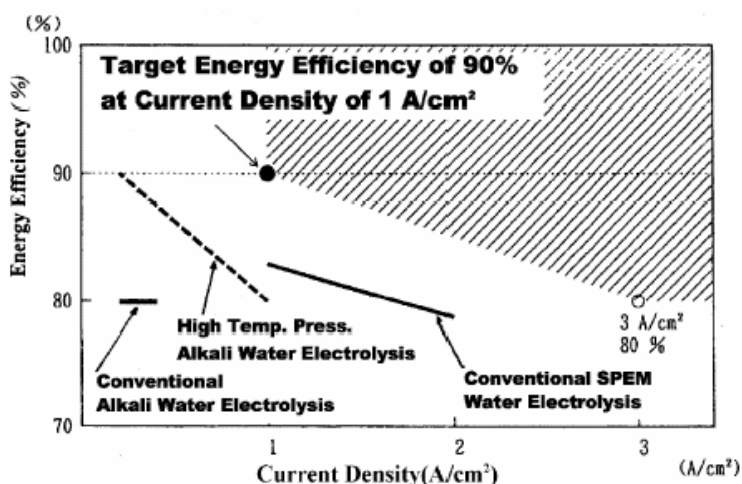


Fig (2-2-9) : comparaison des différentes technologies d'électrolyse de l'eau.

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

2-2.4. Etude de l'utilisation de la géothermie pour la production d'hydrogène

L'étude de l'utilisation de la géothermie pour la production d'hydrogène est représenté par le procédé suivant. En premier temps, la source géothermale est utilisée pour chauffer l'eau à environ 80°C.

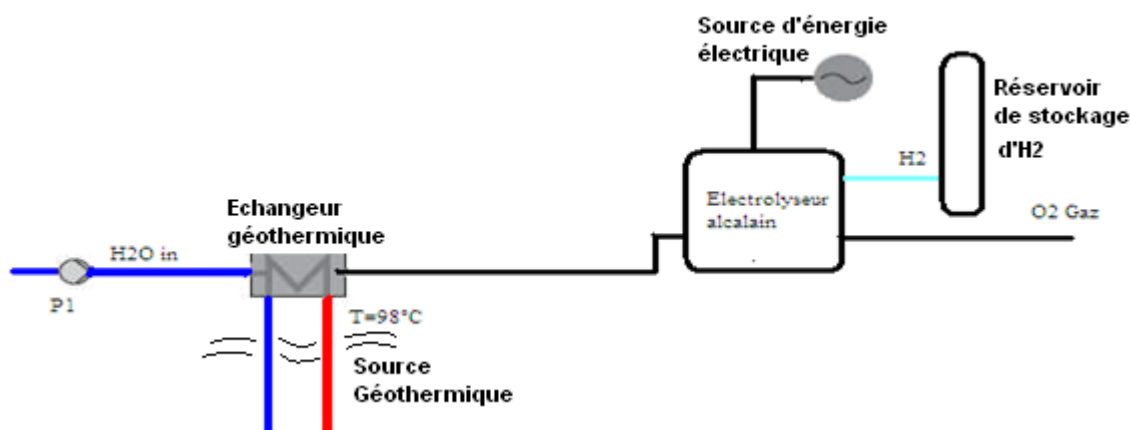


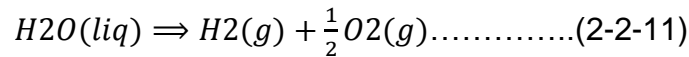
Fig (3-10) : schéma de principe

Pour toute l'étude, on choisit la source thermique la plus chaude en Algérie.

Dans le chapitre II, on a déjà cité quelques sources thermale, ce qui nous donne pour H. HELLALA (Guelma) ; une température de 98°C, et un débit de 100 L/s ; On 1^{ère} temps en étudie un système d'électrolyse Alcalin avec les conditions suivant :

- * T=80°C
- * P= 1 bar

Dans ce partie on va déterminer l'énergie nécessaire fournit a la molécule d'eau pour qu'elle soit décomposer en hydrogène et en oxygène sous l'équation suivante :



2-2.4.1. Bilan d'énergie :

L'énergie Totale nécessaire pour effectuer cette réaction est égale à la variation d'enthalpie ΔH qui est équivalente à la somme de la variation d'énergie libre ΔG et le produit de la variation de l'entropie ΔS par la température de l'eau T:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \dots \dots \dots (2-2-12)$$

Avec : ΔH représente l'enthalpie de la réaction

ΔG représente l'enthalpie libre de la réaction

ΔS représente l'entropie de la réaction

Ou le terme $T \times \Delta S$ représente l'énergie thermique qui est dans ce cas la, assuré par la source géothermale, et ΔG représente l'apport en énergie électrique.

$$\Delta H_{TP} = \Delta G_{TP} + T \Delta S_{TP} \dots \dots \dots (2-2-13)$$

Tref = 298,15 K ; Pref = 0.1 MPa;

Les variations d'enthalpie et d'entropie de l'équation (III-13) et le potentiel de Nernst sont calculées par la relation suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H(T) = \Delta H_{298,15^\circ K}^\circ + \int_{298,15^\circ K}^T \Delta C_P dT \\ \Delta S(T) = S_{298,15^\circ K}^\circ + \int_{298,15^\circ K}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT \dots \dots \dots (2-2-14) \\ E(T) = -\frac{\Delta G(T)}{nF} \end{array} \right.$$

Le Potentiel de Nernst a la température T (équation 2-2-14), est considéré sous la pression standard pour les réactants est les produites. Le tableau suivant (n°2-2-4) donne les paramètres thermodynamique standard pour T=298,15 °K et P=101,325 Kpascale.

Tableau (2-2-1): paramètres thermodynamique standard [07]

Composant	$\Delta G^\circ \left(\frac{KJ}{mol} \right)$	$\Delta H^\circ \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	$S^\circ \left(\frac{kJ}{mol \cdot K} \right)$	$Lv^\circ \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	Chaleur spécifique (Cp) (J /mol/k)
H2	0	0	0,131	-	27,28+0,00326T+5000/T ²
O2	0	0	0,205	-	29,96+0,00418T-16700/T ²
H2O	237,2	285,8	0,07	40,7	75,44
H2O	-	-	-	-	30,00+0,01071T+3300/T ²

Les paramètres thermodynamiques pour la plage de température de 298,15 °K au 373°K sont calculé selon les équations (2-2-13et 2-2-14) (voir **Tableau suivant (2-2-2)**), et sont représenté dans la figure **Fig (2-2-10)**.

Tableau (2-2-2) : Valeurs de ΔH ; ΔS ; ΔG en fonction de la température

Température °C	ΔH (KJ/Mole)	ΔS (J/mole,°K)	ΔG (KJ/Mole)	$T*\Delta S$ (kJ/mole,°K)	Le rapport $\Delta G / \Delta H$ (%)	Le rapport $T*\Delta S / \Delta H$ (%)
25	285,800	212,775	222,361	63,439	77,80%	22,20%
30	284,777	209,570	221,245	63,531	77,69%	22,31%
35	283,842	206,410	220,237	63,605	77,59%	22,41%
40	282,900	203,310	219,233	63,667	77,50%	22,50%
45	281,960	200,265	218,246	63,714	77,40%	22,60%
50	281,023	197,275	217,274	63,749	77,32%	22,68%
60	279,133	191,465	215,347	63,787	77,15%	22,85%
70	277,245	185,850	213,470	63,774	77,00%	23,00%
80	275,358	180,440	211,636	63,722	76,86%	23,14%
90	273,459	175,185	209,840	63,618	76,74%	23,26%
100	271,560	170,090	208,091	63,469	76,63%	23,37%

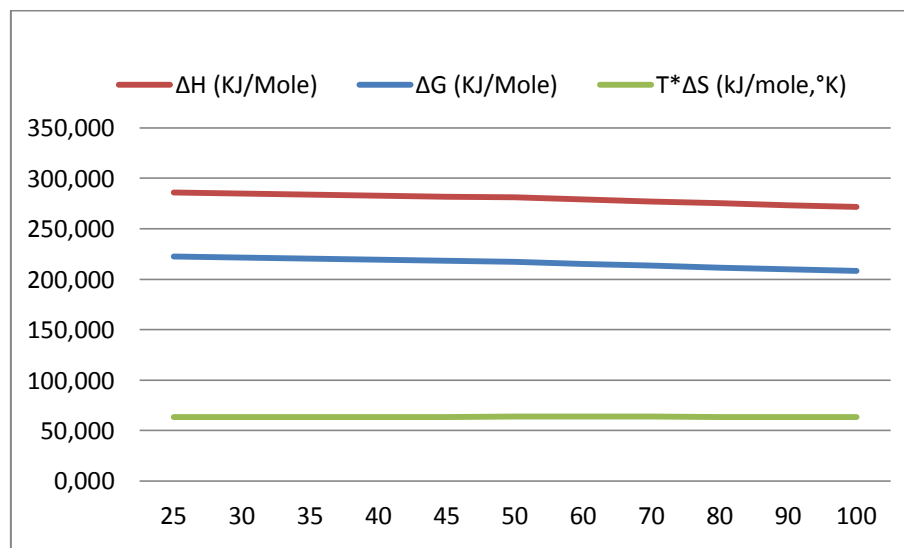


Fig (2-2-11) : Courbe de ΔH ; ΔS ; ΔG en fonction de la température

Dans les conditions réversibles, il existe une relation d'équivalence entre **l'énergie électrique W** absorbée par la cellule d'électrolyse et la variation **d'énergie libre ΔG** . L'énergie électrique W est liée à la tension minimale réversible d'électrolyse UR par la relation :

$$W = n \cdot F \cdot U_R \dots\dots\dots (2-2-15)$$

n : nombre d'électrons mis en jeu (= 2)

F : constante de Faraday (= 96487 C/ mole = 26.8 Ah/mole).

L'équivalence avec l'enthalpie libre ΔG permet d'écrire :

$$-\Delta G = n \cdot F \cdot U_R \dots \dots \dots (2-2-16)$$

Ce qui donne l'expression de la tension minimale réversible exprimée comme suit :

$$U_R = -\Delta G / n \cdot F$$

La tension thermomètre (E_{th}) correspond au fonctionnement isotherme de l'électrolyseur.

Cette tension ne dépend que faiblement de la température. Elle est donnée par la

formule suivante : $E_{th} = \Delta H^\circ / n \cdot f \dots \dots \dots (2-2-17)$

Tab (3-3) : tension termonetre et tension réversible en fonction de la température.

Température °C	UR (v)	Uth (v)
25	1,152	1,481
30	1,147	1,476
35	1,141	1,471
40	1,136	1,466
45	1,131	1,461
50	1,126	1,456
60	1,116	1,446
70	1,106	1,437
80	1,097	1,427
90	1,087	1,417
100	1,078	1,407

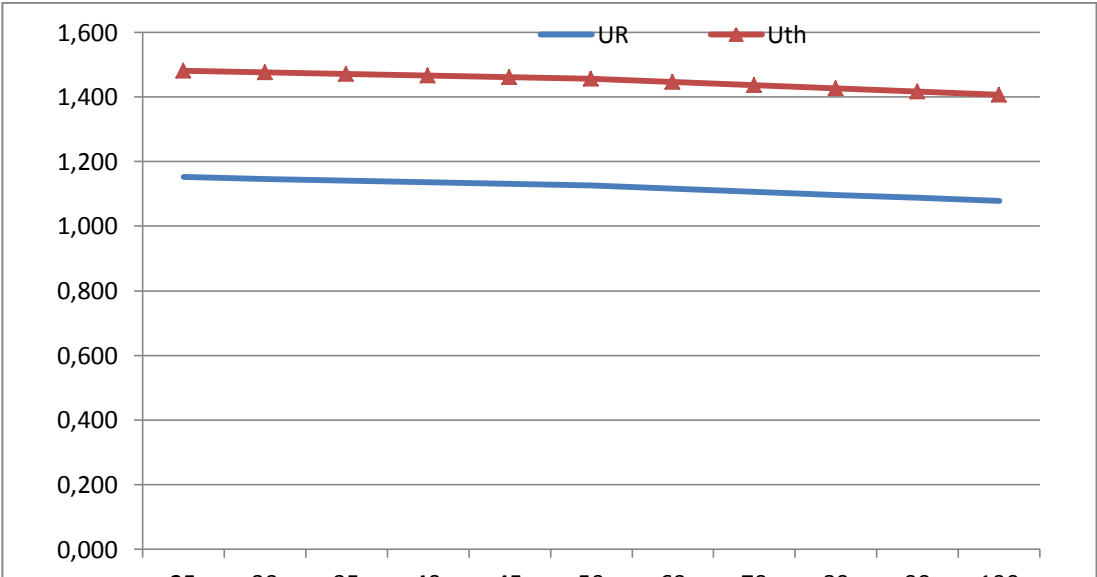


Fig (2-2-12): tension termonetre U_{th} et la tension minimal réversible U_R en fonction la température

2-2.4.2. La quantité massique de production d'hydrogène :

La masse m (kg) du gaz d'hydrogène produite dans le cas idéale est donnée par la

relation suivant [09] : $m_{H_2} = \frac{1}{F} \frac{M}{N} I t \dots \dots \dots (2-2-18)$

Avec : F : constante de farady

M : masse molaire de l'H₂

N : la valence

I : intensité de courant,

t : le temp

La relation qui lie la production dans le cas idéal et celle du cas réel c'est le rendement faradique η_f , il dépend exclusivement de l'importance des réactions secondaires.

L'expression de production d'hydrogène est donc :

$$m_{H_2} = \frac{1}{F} \frac{M}{N} I t \eta_f \dots \dots \dots (2-2-19)$$

Sous forme de débit, cette relation devient :

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{1}{F} \frac{M}{N} I \eta_f \dots \dots \dots (2-2-20)$$

On pose $K = F \frac{N}{m} = 96487000$, pour un débit d'hydrogène donné, l'intensité de courant nécessaire pour cette production est égale :

$$I = 96487000 \frac{\dot{m}}{\eta_f} \dots \dots \dots (2-2-21)$$

L'énergie totale de l'électrolyseur est $W = E \cdot I$

Si les cellules de l'électrolyseur reçoit la un débit d'eau $\dot{m}_{H_2O} \left(\frac{Kg}{h}\right)$, la quantité de production d'hydrogène relative a l'équation (2-2-11) est [06]:

$$\dot{m}_{H_2} = \dot{m}_{H_2O} / 9 \dots \dots \dots (2-2-22)$$

2-2.4.3 La puissance requise de l'Electrolyseur :

La puissance nécessaire (W) pour l'électrolyseur d'eau est :

$$W = 96487000 \cdot E_{th} \cdot \frac{\dot{m}_{H_2O}}{\eta_f} \dots \dots \dots (2-2-23)$$

Selon la fig III-2, et pour une température 80°C , on trouve que la valeur du tension thermo neutre correspond à 80°C $U_{th} = 1,427$ coïncide avec la valeur de la densité de courant $J = 50 \text{ mA/Cm}^2$ d'où la surface des l'électrodes sera calculé comme suite : $A_e = I/J$

2-2.4.4 Efficacité de l'électrolyseur :

L'efficacité de l'électrolyseur est défini par le rapport de la tension thermoneutre sur la

tension réversible $\xi = \frac{U_{th}}{U_r} = \frac{\Delta H}{\Delta G} \dots \dots \dots ; (2-2-24)$

Pour $T = 80^\circ\text{C}$ on trouve que $\xi = 1,30$

Pour $T = 25^\circ\text{C}$ on trouve que $\xi = 1,28$

CONCLUSION :

A l'issue de l'analyse de cette dernière résultat (Efficacité de l'électrolyseur) en remarque bien que le fonctionnement à $T=80^{\circ}\text{C}$ bénéficie que 0,015 d'efficacité soit environ 1,19%, a cette effet on peut dire que L'utilisation d'électrolyseur de type ALCALIN pour la production d'hydrogène à $T=80^{\circ}\text{C}$, n'est pas vraiment important par apport à une température ambiante, donc l'utilisation directe des sources géothermales n'est pas avantageuse que si d'autre technique de couplage par autre source d'énergie renouvelable intervient, afin de menée la température de l'eau à des températures plus élevés.

Dans ce cas la, en se favorise l'utilisation des EHT pour la production d'hydrogène, la vapeur de l'électrolyseur sera généré par une chaudière solaire en utilisant un champ de capteur cylindro-parabolique et l'énergie électrique sera assuré par une générateur photovoltaïque.

CHAPITRE 03 : MODELISATION DE PRODUCTION D'HYDROGENE PAR ELECTROLYSEUR A HAUTE TEMPERATURE

3-1 Description du système

Le système consiste à étudier le couplage de l'électrolyseur à Haute Température, l'énergie solaire et la géothermie. Cette installation est composée d'une source géothermale, d'un champ de capteurs cylindro-paraboliques, d'un électrolyseur a haute température, et des échangeurs de chaleur, Le développement du schéma est basé sur trois idées fondamentales :

- le préchauffage de l'eau par les sources géothermales, avant sa vaporisation en récupérant l'énergie du Pui géothermique,
- la vaporisation de l'eau déjà préchauffée par la source géothermale en utilisant une chaudière solaire.
- la production d'hydrogène en utilisant un électrolyseur à haute température.
- la mise en spécification de l'hydrogène produit (pureté, pression, température).

Les résultats obtenus permettent de déterminer le comportement thermique et électrique pour la conception de l'électrolyseur. Le modèle utilisé pour décrire le fonctionnement de l'électrolyseur permet alors d'approfondir la prise en compte de l'influence de l'électrolyseur haute température dans le procédé et n'a pas pour objectif la description très détaillée des phénomènes à l'intérieur des cellules.

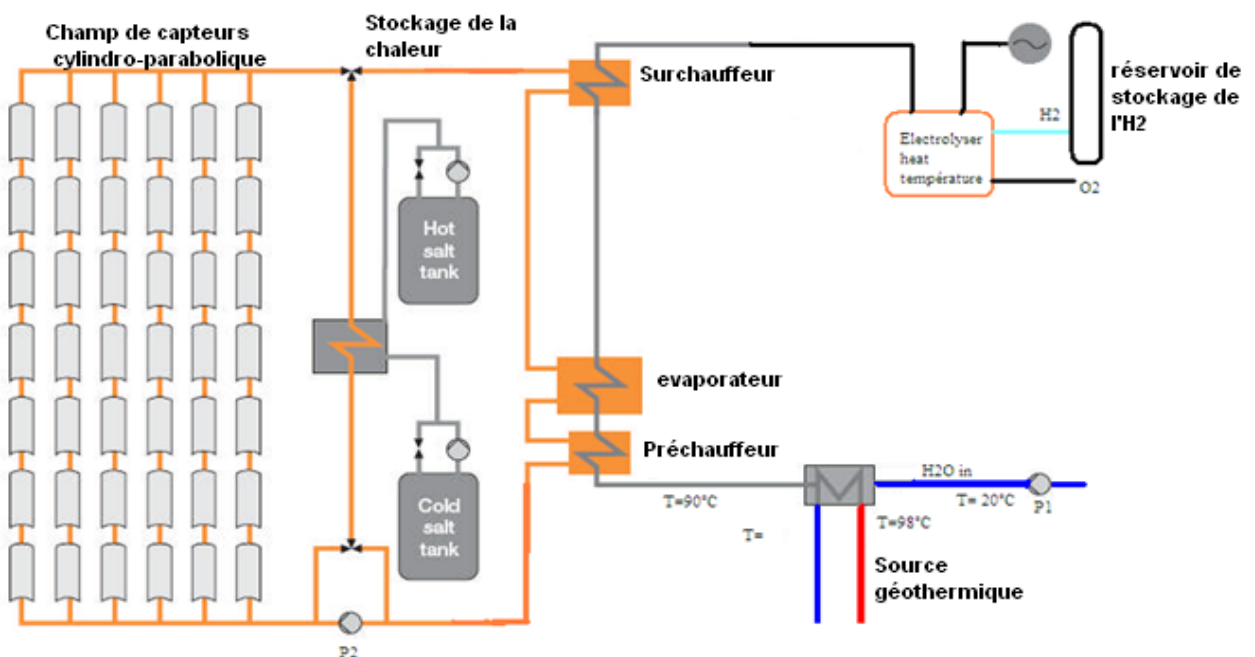


Fig 4. 1 : schéma de l'installation proposée

3-2 Principe de fonctionnement de l'installation

L'eau entre dans le premier échangeur de chaleur (réchauffeur géothermique) pour récupérer la chaleur de la source géothermale, cette dernière est donnée par la relation suivante :

$$Q_{\text{geoth}} = \dot{m}_1 C_{p_{\text{eau}}} (T_2 - T_1) \dots\dots\dots (3-1)$$

Avec : \dot{m}_1 : le débit de l'eau entrant au système.

$C_{p_{\text{eau}}}$ c'est la chaleur spécifique à pression constante de l'eau.

L'eau sort à la température T_2 (état 2) pour passer à la chaudière solaire. A la sortie de la chaudière, la vapeur surchauffé (état 3) est introduite dans les cellules d'électrolyseur haute température avec le débit \dot{m}_3 .

La chaudière solaire est alimentée par le flux de chaleur du fluide caloporteur provenant d'un champ de concentrateurs cylindro-paraboliques. La chaleur cédée par le fluide caloporteur est absorbée par l'eau. On peut écrire alors :

La chaleur nécessaire de vaporisation Q_{23} , pour transformer l'eau de l'état 2 (liquide) à l'état 3(vapeur), est :

$$(\dot{Q}_{23}) = \dot{m}_1 (h_{\text{vap } 3} - h_{\text{liquide } 2}) \dots\dots\dots (3-2)$$

Où : h_2 : Enthalpie spécifique de l'eau à la sortie du réchauffeur géothermique (kJ/kg)

h_3 : Enthalpie de la vapeur d'eau surchauffée aux conditions T_3 et P_3 (kJ/kg)

\dot{m}_1 : Le débit d'eau à la sortie du réservoir (kg/s).

D' autre part, la dernière relation s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{23} &= \dot{m}_1 \cdot [C_{p_{\text{eau}}} (100 - T_2) + Q_{lv} + C_{p_{\text{vap}}} (T_3 - 100)] \\ &= \dot{m}_{fc1} C_{fc1} (T_{fce1} - T_{fcs1}) \dots\dots\dots (3-3) \end{aligned}$$

Où \dot{m}_1 , \dot{m}_{fc1} sont respectivement les débits massiques de vapeur d'eau et du fluide caloporteur (kg/s); $C_{p_{\text{el}}}$ et C_{fc1} les chaleurs massiques de vapeur d'eau et du fluide caloporteur (kJ/kg°C); Q_{lv} : chaleur latente de vaporisation, T_2 et T_3 les températures à l'entrée et à la sortie de la chaudière (°C);

T_{fce1} et T_{fcs1} les températures du fluide caloporteur à l'entrée et à la sortie du générateur de Vapeur (°C).

Cette chaleur (\dot{Q}_{23}), représente la puissance thermique nécessaire qui doit être assurée par la chaudière solaire. Dans notre cas, elle est fournie par un ensemble de concentrateurs cylindro-paraboliques. L'expression de cette puissance est donnée [06] par:

$$\dot{Q}_u = \eta_0 I_b A_c - U_c (T_c - T_a) a \dots\dots\dots (3-4)$$

Où η_0 est le rendement optique de conversion : $\eta_0 = \alpha_c \cdot \rho_c \cdot \tau_c \cdot \chi_c$.

Le terme ' $U_c (T_c - T_a) a$ ' représente les pertes thermiques de l'absorbeur par conduction, convection et rayonnement. Dans notre cas, nous prévoyons des concentrateurs cylindro- paraboliques qui possèdent des absorbeurs sous vide. L'avantage majeur de ces absorbeurs est leur très faible conductance thermique, ce qui nous permet de négliger les pertes thermiques par conduction et par convection [16]. pour le dimensionnement on prenant en considération l'effet de serre produit par l'enveloppe vitrée de l'absorbeur sous vide, opaque aux rayonnements infrarouges de grandes longueurs d'ondes émis par l'absorbeur, les pertes thermiques par rayonnement peuvent être aussi négligées [06] . Ce qui permet d'écrire la relation (3-4) sous la forme :

$$\dot{Q}_{23} = \eta_0 I_b A_C \dots\dots\dots (3-5)$$

La surface totale des concentrateurs cylindro-paraboliques est donc :

$$A_C = \frac{\dot{Q}_{23}}{\eta_0 I_b} \dots\dots\dots (4 - 6)$$

Selon la surface unitaire **AU** choisie, il est possible de déterminer le nombre de concentrateur approprié (**N**) :

$$N = A_C / AU \dots\dots\dots (3-7)$$

La surface de chaque absorbeur (**a**) est donnée par la relation [06] :

$$a = AU/C \dots\dots\dots (3-8)$$

Où **C** est la concentration du rayonnement solaire (Fig. 3), choisie en fonction de la température imposée du fluide de travail et du rendement de conversion η_0 désiré [06]:

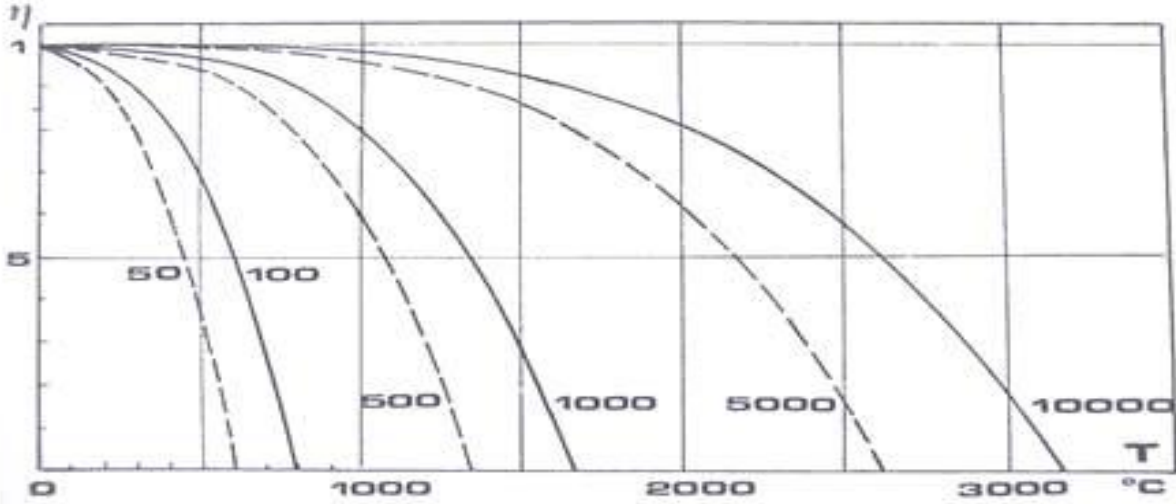


Fig 3-2: Variation de η_0 en fonction de T (°C) et C [06]

3-3 DIMENSIONNEMENT DE L'INSTALLATION

3-3 -1. Dimensionnement de l'échangeur de chaleur

3-3-1.Généralités

Le but de l'échangeur de chaleur est de transférer de la chaleur entre un fluide provenant de la source géothermale (eau chaud) et le fluide à utiliser par l'électrolyseur (eau froid).

3-3-2. Modes de fonctionnement des échangeurs

Pour simplifier, on se place dans le cas d'un échangeur de longueur L avec deux tubes concentriques. Le fluide froid circule dans le tube intérieur et le fluide chaud dans le tube extérieur. Les fluides froid et chaud sont respectivement définis par les grandeurs suivantes: débits massiques (m' et m), chaleurs massiques moyennes (c_P' et c_P) et températures d'entrée (T' et T) et de sortie (T_1' et T_1). Deux types de circulation sont possibles:

- ✓ circulation à courants parallèles ou Co-courant (ou anti méthodique)
- ✓ circulation à contre-courant (ou méthodique)

Le fonctionnement à courants parallèles est possible seulement si $T_1 > T_1'$; dans le cas contraire l'échange n'est pas possible avec ces températures de sortie.

Dans le fonctionnement à contre-courant la différence de température entre les deux fluides est à peu près constante dans l'échangeur. La température de sortie du fluide froid peut parfaitement être supérieure à la température de sortie du fluide chaud.

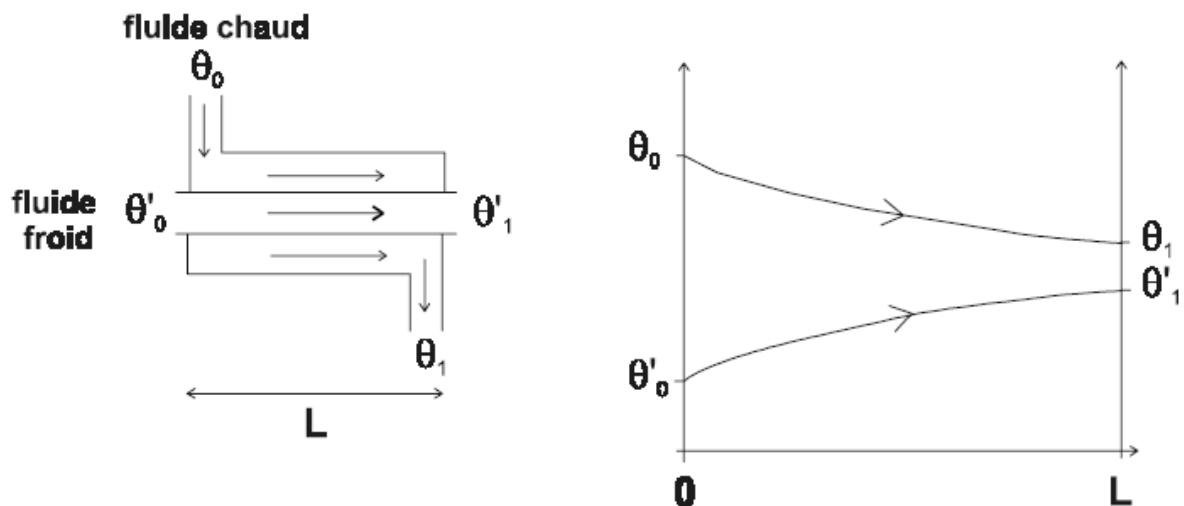


Fig 3. 3 : Echangeur à Co-courant

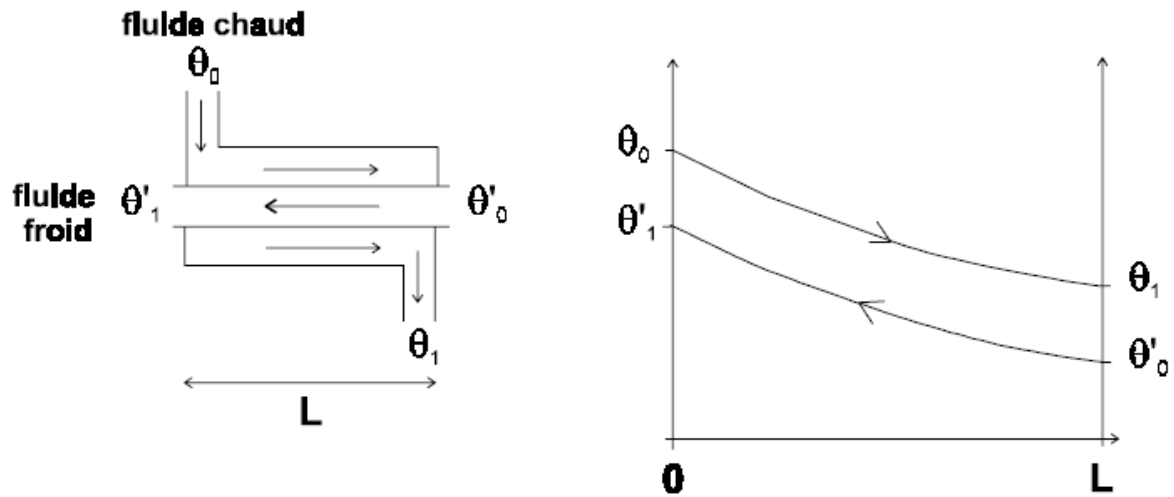


Fig 3. 4 : Echangeur à contre courant.

L'échange à contre-courant permet l'échange d'une plus grande quantité de chaleur qu'à Co-courant: il est donc le plus utilisé. Néanmoins dans le cas de produits thermosensibles la circulation à Co-courant est préférable: en effet la température de paroi du fluide à réchauffer est toujours plus éloignée de la température du fluide de service ce qui diminue les risques de surchauffe locale dues à des températures de paroi élevées.

3-3-3.Calcul des échangeurs

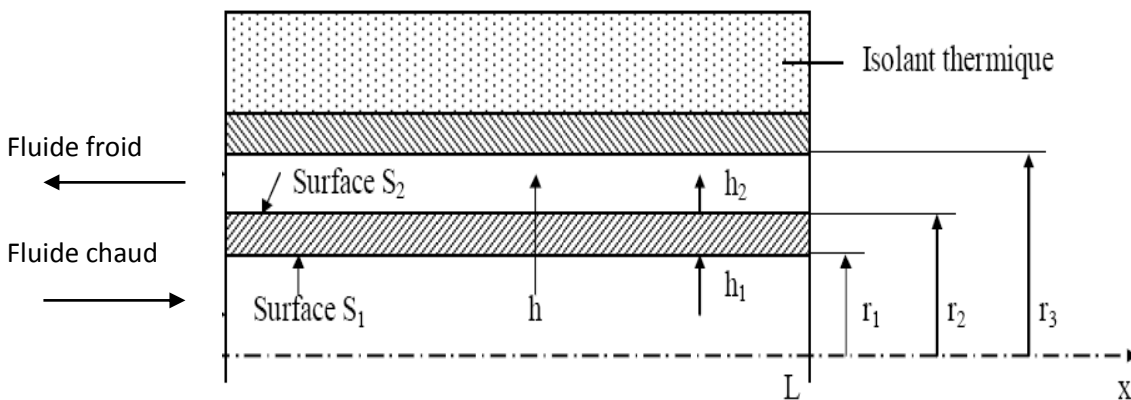


Figure 3. 5. : Schéma d'un échangeur tubulaire simple

On prend l'exemple d'un échangeur à contre courants.et on écrit le bilan thermique en prenant comme système les deux fluides et en considérant qu'il n'y a pas de pertes thermiques.

On note Φ et Φ' les flux de chaleur perdu par le fluide chaud et gagné par le fluide froid:
 $\Phi + \Phi' = 0$ donc $m \cdot C_p \cdot (T_1 - T_0) = m' \cdot C_p' \cdot (T_1' - T_0')$ (3-9)

Il faut alors remarquer que les températures des deux fluides varient le long de l'échangeur. Il n'est donc plus possible de considérer la différence de températures entre

les deux fluides comme une constante (comme dans le cas des calculs de transfert thermique où cette hypothèse est toujours sous-jacente). On définit donc ΔT_m , la moyenne logarithmique des différences de températures des fluides aux deux extrémités :

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T - \Delta t}{\ln \frac{\Delta T}{\Delta t}} \dots \dots \dots (3-10)$$

Où $\Delta T = T_0 - T_0'$ et $\Delta t = T_1 - T_1'$

On considère toujours la valeur absolue des différences mais on peut inter changer les extrémités. Le raisonnement est identique à contre-courant. Cette définition correspond en fait à un calcul rigoureux du flux de chaleur transféré entre les deux fluides.

Il est possible d'utiliser la moyenne arithmétique si $\Delta T < 2 \times \Delta t$ (si on considère toujours ΔT comme la plus grande des différences de température):

$$\Delta T = \frac{\Delta T + \Delta t}{2}$$

Le flux de chaleur échangé entre les deux fluides s'écrit comme suite:

$$|\varphi| = |\varphi'| = H.A.\Delta T_m \dots \dots \dots (3-11)$$

Avec : H est le coefficient de transfert thermique global (résultat de deux échanges par convection et d'un échange par conduction dans la paroi du tube intérieur). Il est bien entendu défini par rapport à une surface d'échange déterminée.

3.3.4 Coefficient globale de transfert H :

Une première approximation du flux de chaleur transféré dans un échangeur peut être déterminée en écrivant qu'il est égal au flux de chaleur perdu par le fluide chaud au flux de chaleur gagné par le fluide froid pendant leur traversé de l'échangeur [19] :

$$|\varphi| = m \cdot C_p \cdot (T_1 - T_0) = m' \cdot C_p' \cdot (T_1' - T_0')$$

Les produit $q_c = m \cdot C_p$ et $q_c' = m' \cdot C_p'$ sont appelés les débits calorifiques des deux fluides.

Le flux de chaleur peut donc finalement être écrit comme :

$$|\varphi| = q_c \cdot (T_1 - T_0) = q_c' \cdot (T_1' - T_0') ;$$

Par ailleurs le flux de chaleur φ transmit d'un fluide 1 à un fluide 2 à travers la paroi d'un tube cylindrique s'écrit comme : [19]

$$\varphi = \frac{\Delta T}{\frac{1}{2\pi \cdot h_1 \cdot r_1 \cdot L} + \frac{\ln(\frac{r_2}{r_1})}{2\pi \cdot \lambda \cdot L} + \frac{1}{2\pi \cdot h_2 \cdot r_2 \cdot L}} \dots \dots \dots (3-12)$$

Dans les échangeurs de chaleurs, on choisit de rapporter le flux de chaleur échangé à la surface $S_2 = 2\pi \cdot r_2 \cdot L$, soit d'écrire $\varphi = h \cdot S_2 \cdot \Delta T$. le coefficient globale h d'un échangeur de chaleur s'écrit donc :

$$h = \left\{ \frac{r_2}{h_1 \cdot r_1} + \frac{r_2 \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{\lambda} + \frac{1}{h_2} + Ren \right\}^{-1} \dots \dots \dots (4 - 13)$$

Ou Ren : résistance thermique due à l'encrassement des surface d'échange, il faut en tenir compte après quelques mois de fonctionnement (entartage, dépôt, corrosion...).

Le tableau suivant donne quelques valeurs de coefficient h pour quelques échangeurs de chaleurs tubulaires en verre et métallique :

Tableau (3-1) : coefficient globale d'échange de quelque échangeur de chaleurs tubulaire

	h (w/m ² . °C)
Liquide-liquide	1000-2000
Liquide – gaz	30-300
Condenseur	500-5000

Remarque: Il est possible de définir l'efficacité d'un échangeur: cela permet de comparer deux modes de fonctionnement différents. Si le fluide est froid, on cherche alors à le réchauffer. On définira l'efficacité η de l'échangeur par rapport au fluide froid de la manière suivante:

$$\eta = \frac{T_1' - T_0'}{T_1 - T_0} \dots \dots \dots (3-14)$$

Le dénominateur représente l'écart des températures des deux fluides à leur entrée dans l'échangeur.

Application :

Hypothèses:

- régime permanent
- les pertes thermiques de l'échangeur de chaleur vers l'extérieur sont négligeables et tout le flux de chaleur de l'eau chaude (eau géothermale) est transféré vers le fluide froid.
- les propriétés physiques sont constantes.

le tube intérieur étant de cuivre $\lambda = 386 \text{ w/m} \cdot \text{°C}$

Le débit de l'eau froid $\dot{m} = 1,2 \text{ Kg /s}$; Le débit d'eau chaud (géothermique) $\dot{m}' = 2 \text{ Kg/s}$.
 $r_1 = 0,0122\text{m}$; $r_2 = 0,0127\text{m}$; $r_3 = 0,0254\text{m}$.

La température de l'entrée de l'eau froid : $T_0 = 20\text{°C}$; La température de sortie $T_1 = 90\text{°C}$

La température de l'entrée de l'eau géothermique (chaud) : $T_1' = 98\text{°C}$;

A partir des tables thermodynamique de l'eau (voir annexe), on tire les propriétés physiques suivantes [19]:

Tableau (3-2) : propriétés physiques de l'eau

T (°C)	Cp (Kj/Kg. °C)	Pr	10⁴ μ (Pa/s)	λ (w/m.°C)	ρ (Kg /m ³)
20	4,182	7,02	10,10	0,597	1001
60	4,184	3,02	4,71	0,651	985
80	4,196	2,22	3,55	0,668	974
90	4,206	1,98	3,18	0,674	971,5
100	4,216	1,74	2,82	0,680	960

Les caractéristiques du fluide :

- λ : coefficient de conductivité thermique.
- C_p chaleur massique
- ρ : masse volumique
- μ : viscosité dynamique

Les caractéristiques de l'écoulement

- u vitesse moyenne du fluide
- A La géométrie de la surface d'échange
- D diamètre de la conduite
- L'écart de température paroi-fluide ΔT

$$Nu = \frac{h.D}{\lambda} = ; Re = \frac{\rho.u.D}{\mu}$$

Pour calculer le nombre de Reynolds, on prend les propriétés physiques qui correspondent à la température moyenne ($T_m = \frac{T_s - T_i}{2}$) c-à-dire : $T_m = \frac{80+20}{2} = 50^\circ\text{C}$ et on utilise les propriétés physiques pour $T = 50^\circ\text{C}$

$$\text{Le débit } \dot{m} = u \cdot A \cdot \rho \rightarrow u = \frac{\dot{m}}{A \cdot \rho} = \frac{1,2}{2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \rho} = 1,30 \text{ m/s}$$

$Re_1 = 66\,473,81 > 2100$ le régime est turbulent :

Le nombre de nusselt est donné par la relation suivante :

$$Nu_1 = 0,664 Re^{1/2} Pr^{1/3} \dots \dots \dots (3-15)$$

$Nu_1 = 247,45$ ce qui donne $h_1 = 6602,17 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$

$$\dot{\phi}_1 = \dot{m}_1 \cdot C_{p1} \cdot (T_1 - T_0) = 1 \times 4,18 \times (80 - 20) = 300,98 \text{ kw}$$

$$\sum \dot{\phi} = 0 \Leftrightarrow \dot{m}_1 \cdot C_{p1} \cdot (T_1 - T_0) = \dot{m}' \cdot C_{p'} \cdot (T_0' - T_1') \dots \dots \dots (4 - 16)$$

$$T_0' = T_1' - \frac{\dot{\phi}}{\dot{m}' \cdot C_{p'}} = 98 - \frac{300,98}{2,4 \cdot 18}$$

$$T_0' = 62^\circ\text{C}$$

$T_{m2} = (98 + 62)/2 = 80^\circ\text{C}$ on utilise les propriétés physiques qui correspondent à 80°C

$$u_2 = \frac{\dot{m}_2}{A_2 \cdot \rho_2} = \frac{\dot{m}_2}{(\pi \cdot \frac{D_3^2 - D_2^2}{4}) \cdot \rho_2} = \frac{2}{(\pi \cdot 10^{-4} \cdot \frac{5,08^2 - 2,54^2}{4}) \cdot \rho_2} = 2,7 \text{ m/s}$$

$Re_2 = 188272,45 > 2100$ ce qui indique que le régime d'écoulement est turbulent :

Le nombre de nusselt est donné par la relation (3-15)

$$Nu_2 = 375,84 \quad h_2 = 9884,51 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$$

Le coefficient globale de transfert thermique est calculer par :

$$h = \left\{ \frac{r_2}{h_1 \cdot r_1} + \frac{r_2 \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{\lambda} + \frac{1}{h_2} + Ren \right\}^{-1} \dots \dots \dots (3-17)$$

$$h = \left\{ \frac{0,0127}{6602,17 \cdot 0,0122} + \frac{0,0127 \ln\left(\frac{0,0127}{0,0122}\right)}{386} + \frac{1}{9884,51} + 0 \right\}^{-1}$$

$$h = 3842,94 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}}$$

$$\Delta T = T_0 - T_0' = 98 - 80 = 18^\circ\text{C} \text{ et } \Delta t = T_1 - T_1' = 62 - 20 = 42^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T - \Delta t}{\ln \frac{\Delta T}{\Delta t}} = \frac{18 - 42}{\ln \frac{18}{42}} = 28,32^\circ\text{C}$$

$$\phi = h \cdot A \cdot \Delta T_m \dots \dots \dots (3-18)$$

$$\rightarrow A = \frac{\phi}{h \cdot \Delta T_m} = \frac{300980}{3842,94 \cdot 28,32} = 2,76 \text{ m}^2.$$

$$\rightarrow L = \frac{A}{\pi \cdot D} = \frac{2,76}{3,14 \times 0,0254} = 34,66 \text{ m}.$$

$$\eta = \frac{T_1' - T_0'}{T_1 - T_0} = \frac{98 - 62}{80 - 20} = \frac{36}{60} = 60\% , \text{ l'efficacité de l'échangeur est de } 60\%.$$

3-3-5). Dimensionnement du champ des capteurs cylindro-parabolique :

Généralement les concentrateurs cylindro-parabolique, peuvent produire la vapeur à une température de 400°C , ce qui permet d'obtenir un gain de 10% de d'énergie pour cette température (sans compression).

$$\dot{Q}_{23} = \dot{m}_1 \cdot [C_{p \text{ eau}} (100 - T_2) + Q_{IV} + C_{p \text{ vap}} (T_3 - 100)] = \dot{m}_{fc1} C_{fc1} (T_{fce1} - T_{fcs1})$$

$$\dot{Q}_{23} = \dot{m}_1 \cdot [C_{p \text{ eau}} (100 - 80) + Q_{IV} + C_{p \text{ vap}} (400 - 100)] = \dot{m}_{fc1} C_{fc1} (T_{fce1} - T_{fcs1})$$

AVEC la chaleur latente de vaporisation $Q_{LV} = 2260,4 \text{ J/Kg}$

$$\dot{Q}_{23} = \dot{m}_1 [4,18 \times (100 - 80) + 2,26 + 4,18 \times (400 - 100)] = 1607,832 \text{ KJ/s}$$

$$\dot{Q}_{23} = 1.6 \text{ MW}$$

Le champ cylindro-parabolique doit fournir au moins 1,6 MW de chaleur pour atteindre les conditions désirées ($T=400^\circ\text{C}$, $\dot{m}_1 = 1,2 \text{ KG/S}$).

En se référant à la figure N°3-2, nous pouvons constater que pour une concentration de 50 le rendement de l'installation est de 60%, aussi pour concentration de 100 le rendement atteint 85%, et pour $C=300$ le rendement est de l'ordre de 90%.

Dans notre étude on opte pour une concentration de 100 avec un rendement de 85%, ce qui semble être satisfaisant.

La surface totale des concentrateurs A_C , nécessaire pour produire une puissance \dot{Q}_{23} est égale à $A_C = \dot{Q}_{23} / \eta_o I_c$

En se basant sur l'équation ci-dessus, et en optant pour un rendement optique $\eta_o=85\%$ avec une valeur de rayonnement **direct** par ciel claire de **500W/m²** (valeur moyenne enregistrée valable pour plusieurs sites sur le territoire national) on trouve :

$$A_C = 1,6 \cdot 10^6 / (0,85 \cdot 500) = 3783,13 \text{ m}^2.$$

Pour les concentrateurs utilisés dans le simulateur Transys ($L=14,37\text{m}$ et $W= 1,52\text{m}$) la surface unitaire est de l'ordre de **21,84m² donc** :

Le nombre de concentrateur à installer est **$N=A_C/A_U= 173$ unité.**

Les caractéristiques physiques du fluide caloporteur sont données par le tableau suivant :

Tableau (3-3) : caractéristiques physique du fluide caloporteur [10]

	H.T.S	
	250 °C	450°C
Masse volumique Kg /m ³	1895	1748
Chaleur spécifique Kj /Kg.K	1,56	1,56
Conductivité thermique W/m.K	0,43	0,30
Viscosité dynamique N .S/m ²	4,57 x10 ⁻³	1,53 x10 ⁻³
Nombre de Prandtl	15,3	7,3
Température de fusion °C	146	

Selon le tableau (3-3) : il faut limiter la température $T=146^\circ\text{C}$ au fluide caloporteur pour qu'il ne solidifie pas.

3-3-6)- Dimensionnement de l'électrolyseur à haute température EHT:

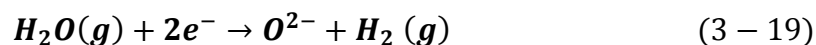
Cet équipement est le cœur du procédé, car c'est lui qui réalise la conversion de la vapeur d'eau en hydrogène et oxygène via une réaction d'électrolyse. L'électrolyseur proposé est composé de cellules à oxydes solides, en anglais **Solid Oxide Electrolysis Cells (SOEC)**, utilisées dans la production d'hydrogène à très haute température.

le comportement thermique et électrique du cellules d'électrolyse de type **SOEC** à été étudié en détail par **Rodrigo RIVERA-TINOCO [13]** .

3-3-6-1.- Caractéristiques de la cellule SOEC [23].

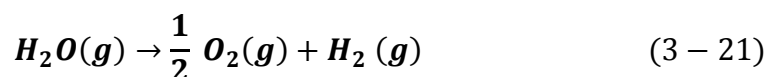
<u>Cellule</u>	<u>Valeur</u>	<u>Unité</u>
Largeur de la cellule (l),	0,1	m
Longueur (L),	0,4	M
Hauteur du canal (hc),	1 x 10 ⁻³	M
Epaisseur de la cathode (t cathode),	100 x 10 ⁻⁶	m
Porosité de la cathode	0,3	
Epaisseur de l'anode (t anode),	100 x 10 ⁻⁶	m
Porosité de l'anode	0,3	
Epaisseur de l'électrolyte (t électrolyte),	1000 x 10 ⁻⁶	m
Pression d'opération,	0,1	MPa
Température à l'entrée de la cellule,	873 à 1273 (600°C à 1000°C)	K
Fraction molaire d'hydrogène en entrée de cellule	0,1	
Densités de courant étudiées (j),	1000 – 4000	A/m ²

La (fig :3-06), illustre le schéma de principe du processus électrochimique, une paroi étanche d'oxyde électrolyte solide **SOE (Solide Oxide Electrolyte)** conducteur (céramique) par ions O^{2-} est recouverte de deux conducteurs électroniques assurant respectivement la fonction d'anode et de cathode. Cette paroi sépare deux atmosphères en circulation contenant un mélange H_2 - H_2O d'une part et l'oxygène pur d'autre part. sous la tension appliquée U , les molécule de vapeur d'eau sont dissociées à la cathode en ions O^{2-} et en hydrogène selon la réaction :



Les ions O^{2-} migrent à travers la paroi **SOE**, à l'anode se produit l'oxydation des ions O^{2-} en oxygène selon la réaction : $O^{2-} \rightarrow + 2e^-$ (3 - 20)

La réaction globale de cette décomposition est :



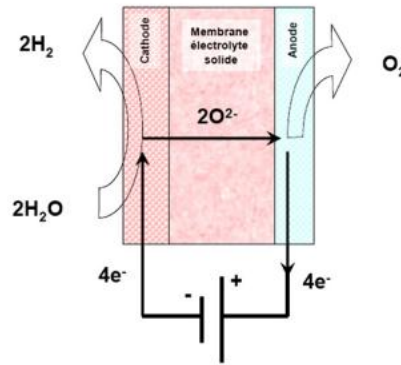


Fig : 3-6 principe de fonctionnement d'électrolyse de vapeur d'eau [09]

3-3-6-2. Bilan énergétique de l'EHT :

L'énergie Totale nécessaire pour effectuer la réaction d'électrolyse est égale à la variation d'enthalpie ΔH de cette réaction (équation 3 – 21) qui est équivalente à la somme de la variation d'énergie libre ΔG et le produit de la variation de l'entropie de la réaction ΔS par la température T .

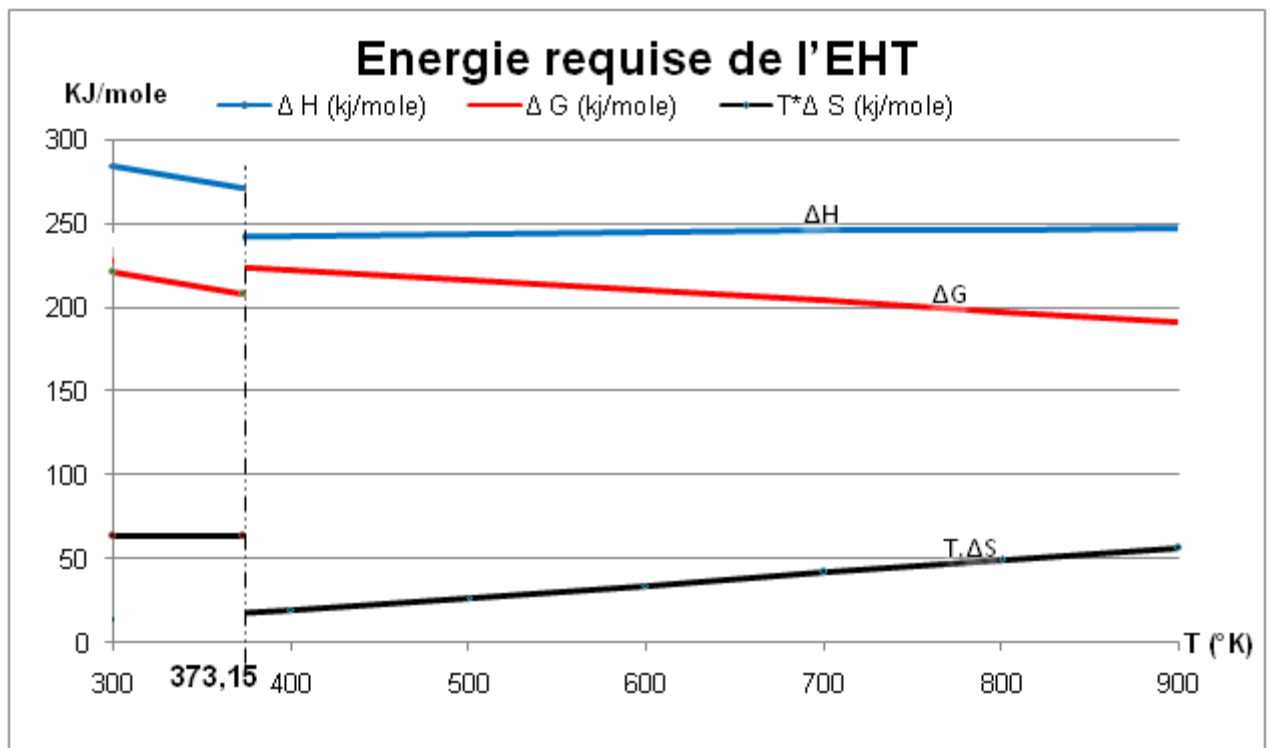


Figure 3-7 : courbe énergétique de l'électrolyseur

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \dots\dots\dots (3-22)$$

3-3-6-3. Paramètres thermodynamique standard de l'EHT :

On peut calculer les paramètres thermodynamique standards pour différentes températures ($\Delta H(T)$, $\Delta G(T)$, $\Delta S(T)$, $E(T)$), ces paramètres sont calculés [07] comme suite :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H(T) = \Delta H_{298,15^\circ\text{K}}^\circ + \int_{298,15^\circ\text{K}}^T \Delta C_P dT \\ \Delta S(T) = S_{298,15^\circ\text{K}}^\circ + \int_{298,15^\circ\text{K}}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT \dots\dots\dots(3-23) \\ E(T) = -\frac{\Delta G(T)}{nF} \end{array} \right.$$

Le Potentiel de Nernst a la température T (équation 3-23), est considéré sous la pression standard pour les réactants est les produits.

Le tableau suivant (n°3-4) donne les paramètres thermodynamique standard pour T=298,15 °K et P=101,325 Kpascale.

Tableau (3-4): paramètres thermodynamique standard [07]

Composant	$\Delta G^\circ \left(\frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \right)$	$\Delta H^\circ \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$	$S^\circ \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol. K}} \right)$	$L_v^\circ \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$	Chaleur spécifique (Cp) (J /mol/k)
H2	0	0	0,131	-	27,28+0,00326T+5000/T ²
O2	0	0	0,205	-	29,96+0,00418T-16700/T ²
H2O	237,2	285,8	0,07	40,7	75,44
H2O	-	-	-	-	30,00+0,01071T+3300/T ²

Les paramètres thermodynamiques, reportés au Tableau 3-5 et relatifs a la plage de température de 298,15 °K à 900°K, sont calculé en utilisant les équations (3-22 et (3-23) et sur la base des propriétés physiques reportées en annexe 01. Les résultats sont reportés en Figure (3-8).

D'après les résultats obtenus, on remarque qu'avec l'augmentation de la température $\Delta H(T)$ augmente légèrement, par contre $\Delta G(T)$ diminue d'une façon significative. Ceci est du à la compensation de l'énergie totale $\Delta H(T)$ par le terme $T \cdot \Delta S(T)$.

Le taux du rapport $\Delta G(T)/\Delta H(T)$ est autour de 92% pour T= 400 °K et vaut 77% pour T=900°K .

L'énergie électrique W est donnée [06] par :

$$W = Z \cdot F \cdot UR \dots\dots\dots(3-24)$$

Avec Z : nombre d'électrons mis en jeu (ici Z= 2)

F : constante de Faraday (F = 96487 C/ mole = 26.8 Ah/mole).

UR : Tension minimale réversible (V) .

L'équivalence avec l'enthalpie libre ΔG permet d'écrire :

$$-\Delta G = Z \cdot F \cdot UR \dots\dots\dots(3-26)$$

Ce qui donne l'expression de la tension minimale réversible exprimée comme suit :

$$UR = -\Delta G / Z \cdot F \dots\dots\dots(3-27)$$

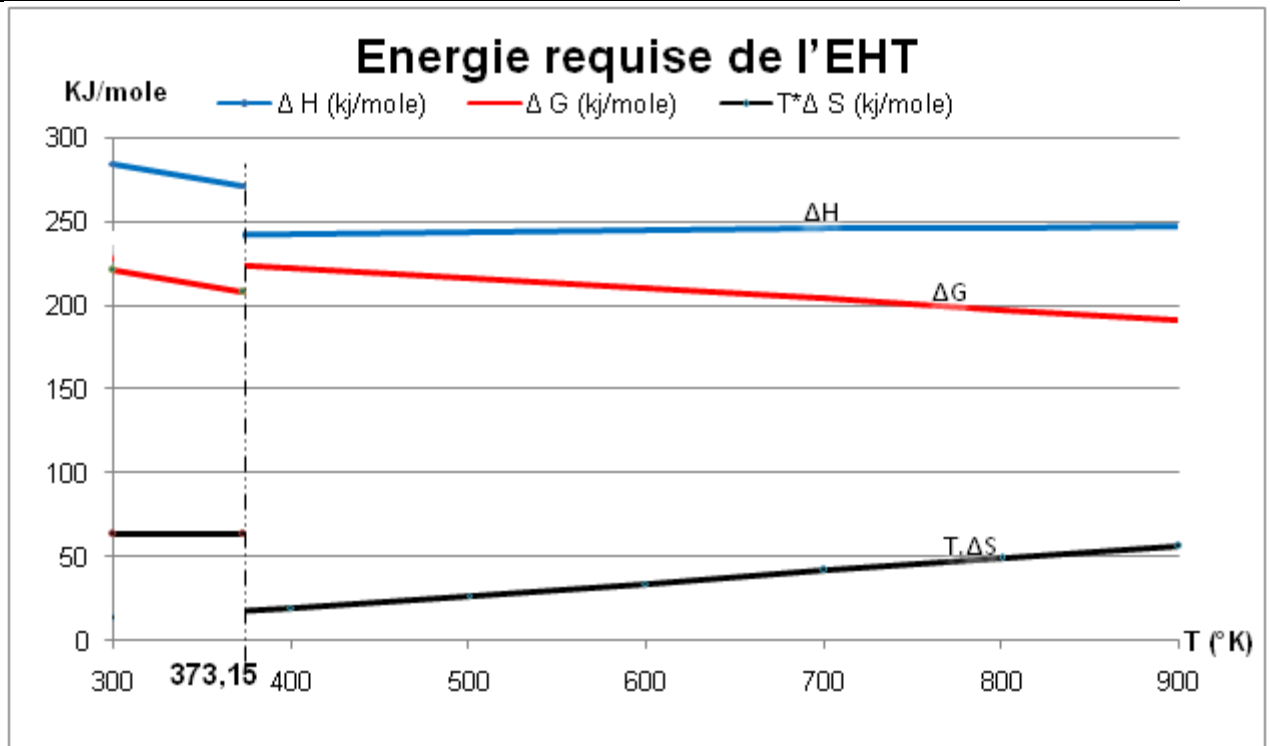
$$Eth = \Delta H^\circ / ZF \dots\dots\dots(3-28)$$

Eth: Tension thermoneutre (V)

Le tableau suivant récapitule tout le calculé qu'on a fait et donne les valeurs de ΔH ; ΔS ; ΔG en fonction de la température :

Tableau (3-5) : Valeurs de ΔH ; ΔS ; ΔG en fonction de la température

T(°K)	ΔG (kj/mole)	$T^*\Delta S$ (kj/mole)	ΔH (kj/mole)	ΔS (j/mole.°K)	le rapport $\Delta G/\Delta H$ (%)	le rapport $T^*\Delta S/\Delta H$ (%)	Tension réversible Erev (Volt)	Tension théorique Eth(Volt)	énergie gagné %
298,15	222,361	63,439	285,8	212,775	77,80%	22,19%	1,152284764	1,481028532	
300	221,245	63,531	284,77	209,570	77,69%	22,30%	1,146501601	1,475691026	
373,15	208,091	63,469	271,56	170,090	76,76%	23,37%	1,078336978	1,407236208	
400	222,746	20,10194	242,848	50,25486	91,72%	8,28%	1,154518732	1,258578876	2,54%
500	216,559	27,24036	243,799	54,48072	88,83%	11,17%	1,122501604	1,263507001	5,24%
600	210,213	34,51788	244,731	57,5298	85,90%	14,10%	1,089398211	1,268336667	8,04%
700	203,807	41,83246	245,639	59,76066	82,97%	17,03%	1,055849409	1,273041964	10,87%
800	197,462	48,99371	246,456	61,24213	80,12%	19,88%	1,02279069	1,277275695	13,66%
900	191,173	56,02591	247,199	62,25101	77,34%	22,66%	0,990390116	1,281125955	16,40%



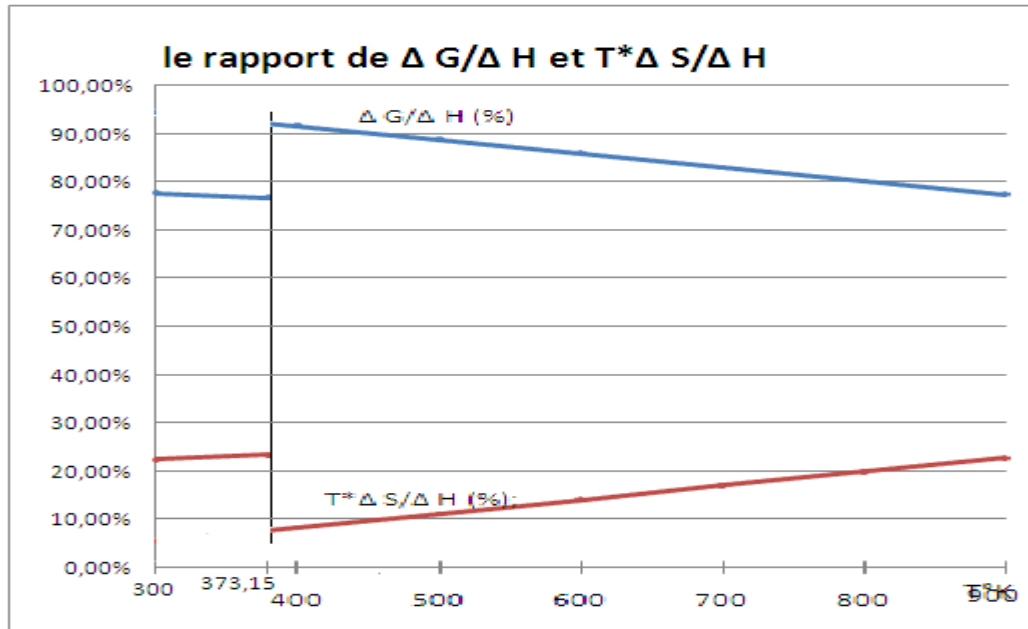


Fig : 3-9 : Rapport d'énergie thermique et électrique en fonction de Température

Pour les électrolyseurs HT fonctionnant à des températures de 900°K (626°C), le gain d'énergie électrique ΔG est de l'ordre 16,40 %.

Il est possible d'avoir cette température (626°C) par compression de la vapeur produite avec le champ de concentrateurs cylindro-paraboliques.

3-3-6-4. La quantité massique de l'Hydrogène produit :

La masse m (kg) d'hydrogène produite dans le cas idéal est donnée [09] par la relation suivant:

$$m_{H_2} = \frac{1}{F} \frac{M}{n} I t \dots \dots \dots (3-29)$$

avec :

- F : constante de Faraday
- M : masse molaire de l'hydrogène
- n : le nombre de valence
- I : intensité de courant,
- t : le temps

La relation qui lie la production dans le cas idéal et à celle du cas réel est le rendement faradique η_f . Cela dépend exclusivement de l'importance des réactions secondaires.

L'expression de production d'hydrogène est donc :

$$m_{H_2} = \frac{1}{F} \frac{M}{n} I t \eta_f \dots \dots \dots (3-30)$$

Sous forme de débit, cette relation devient :

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{1}{F} \frac{M}{n} I \eta_f \dots \dots \dots (3-31)$$

On pose $K = F \frac{n}{M} = 96487000$.

3-3-6-5. Le courant requise de l'EHT

Pour un débit d'hydrogène donné, l'intensité de courant nécessaire pour cette production est égale :

$$I = 96487000 \frac{\dot{m}_{H_2}}{\eta_f} \dots \dots \dots (3-32)$$

3-3-6-6. L'énergie requise pour l'EHT

L'énergie totale de l'électrolyseur est alors :

$$W = E \cdot I \dots \dots \dots (3-33)$$

Si les cellules de l'électrolyseur reçoivent un débit de vapeur d'eau $\dot{m}_{H_2O} \left(\frac{Kg}{h} \right)$, la quantité de production d'hydrogène relative à l'équation (3-21) est donnée [06] par :

$$\dot{m}_{H_2} = \dot{m}_{H_2O} / 9 \dots \dots \dots (3-34)$$

3-3-6-7. La puissance consommée par l'EHT

La puissance nécessaire (W) pour l'électrolyseur du vapeur d'eau est :

$$P = 10720777,78 \cdot \text{Eth} \cdot \frac{\dot{m}_{H_2O}}{\eta_f} \dots \dots \dots (3-35)$$

3-3-7. Modélisation de L'EHT

La cinétique de l'électrolyseur à haute température peut être modélisée par l'emploi de relations empiriques courant-tension. Faisant partie de nouvelle technologie, la documentation sur la modélisation des électrolyseurs de vapeur à haute température est difficilement accessible. Nous avons cependant trouvé dans la littérature [05] différents courbes caractéristiques $U = f(I)$ en fonction de la température de fonctionnement.

A partir de la courbe courant tension de l'électrolyseur de type Solide Oxide proton conduction [05], on peut déterminer la valeur de la densité de courant J (A /cm²) correspondre à la tension thermoneutre pour la température 600°C.

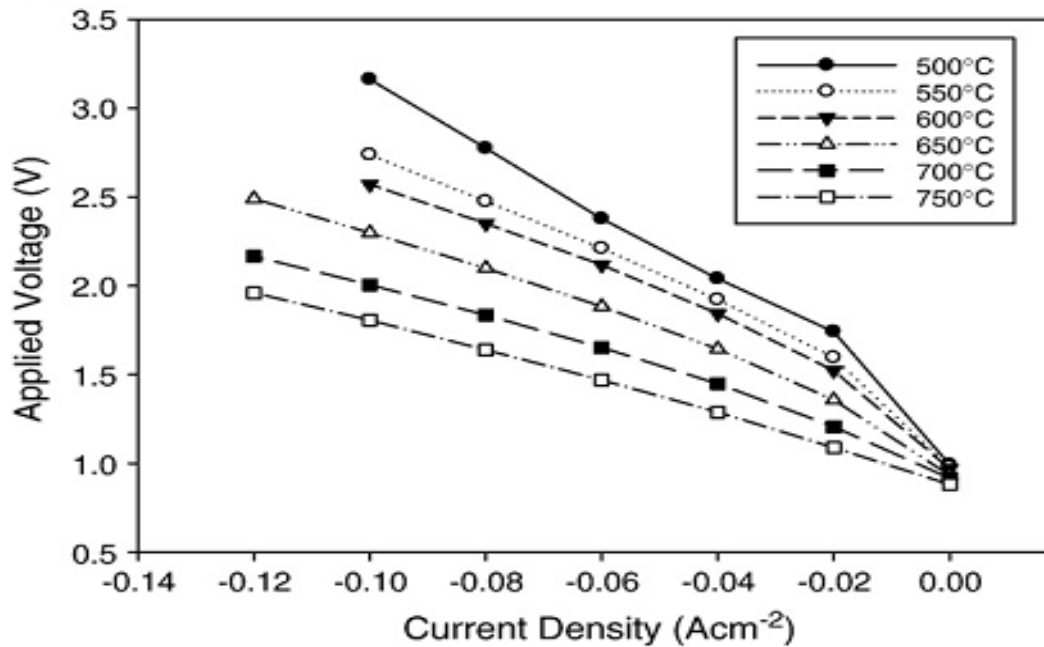


Fig 3-10 : courbe courant tension pour une cellule d'EHT à une température comprise entre 500 et 750 °C.

Comme le montre la figure 3-10, une tension de valeur plus importante doit être appliquée pour pouvoir générer l'hydrogène. Cette tension U_{th} est la tension thermoneutre équivalente à $\Delta H/nF$.

3-3-7-1 Le courant Total:

A partir des équations (3-32), et en imposant un débit de vapeur \dot{m}_{H_2O} on peut déterminer la valeur de courant total I nécessaires pour produire de l'hydrogène à débit \dot{m}_{H_2O} .

$$I = 96487000 \cdot \frac{\dot{m}_{H_2}}{\eta_f}$$

Avec $\dot{m}_{H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2O}}{9}$ ce qui donne le courant total par la relation suivante :

$$I = 10720777.77 \cdot \frac{\dot{m}_{H_2O}}{\eta_f}$$

Avec η_f : le rendement faradique = 96%.

Baurens [31], a étudié un cas de production d'hydrogène d'un débit de 7200 Kg /h, avec un EVHT (electrolyse de vapeur a haute température) fonction a 0,3 A/CM² et avec une tension 1,3 V, et pour 2 757 000 cellules de superficie égale à 200 Cm² / cellule.

Pour comparé les résultats, on va opter à une configuration d'EHT similaire à celle étudié par **Baurens** [04].

3-3-7- 2 La densité de courants :

A partir de la courbe 3-10, sachant que $T = 600^\circ\text{C}$ et la densité de courant J , on détermine la valeur de la tension appliqué E .

3-3-7-3 L'énergie Totale W :

En utilisant l'équation (3-33), l'énergie Totale est égale $W=E.I$

3-3-7-4. Résultats obtenues :

Dans le tableau (3-6) le récapitulatif des paramètres de l'EHT pour $T=600^{\circ}\text{C}$.

Tableau (3- 6) : le courant total (I), densité de courant J, tension thermoneutre E et la Puissance (W) en fonction de débit d'hydrogène

\dot{m}_{H_2O} (Kg /s)	\dot{m}_{H_2} (Kg /s)	I (A)	J (A/Cm ²)	E (Volts)	W=E.I (Watts)
1,00	0,11	11,17E+06	0,0203	1,58	17,64E+06
2,00	0,22	22,33E+06	0,0405	1,90	42,44E+06
3,00	0,33	33,50E+06	0,0608	2,15	72,03E+06
4,00	0,44	44,67E+06	0,0810	2,40	107,21E+06
5,00	0,56	55,84E+06	0,1013	2,60	145,18E+06

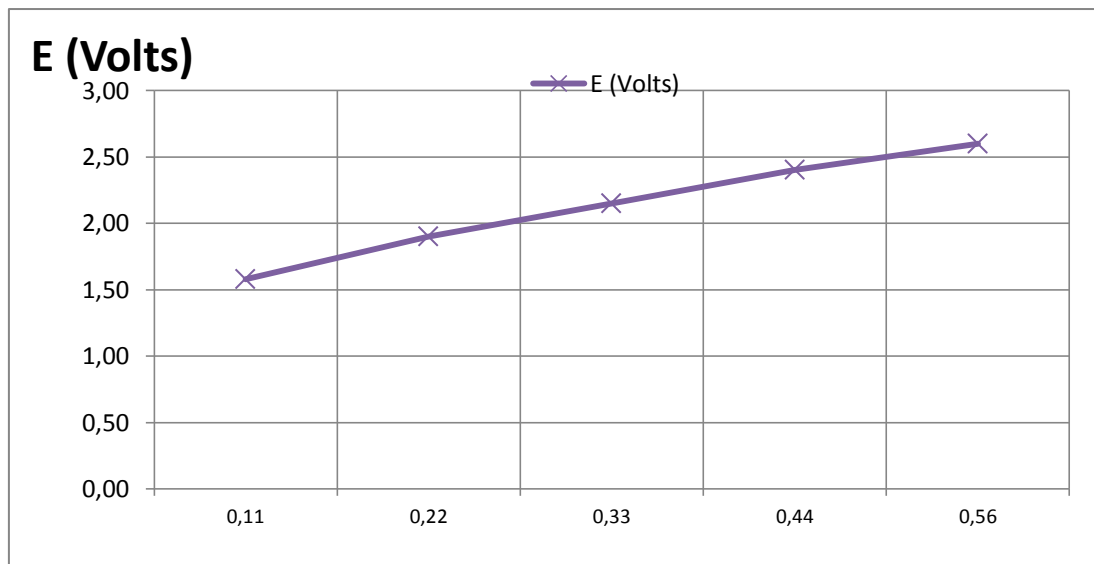
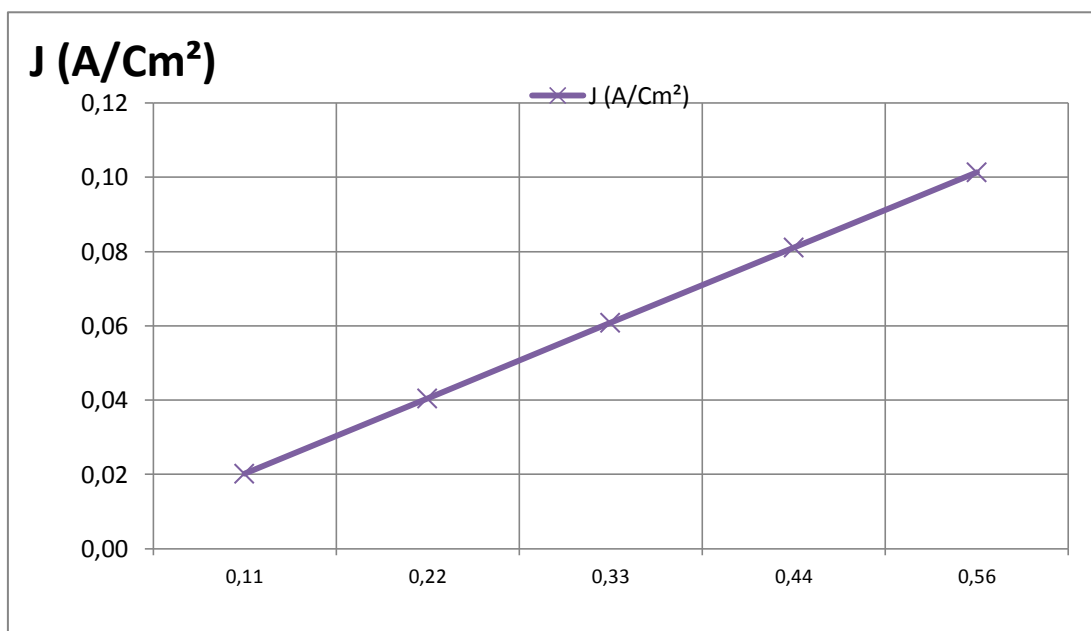
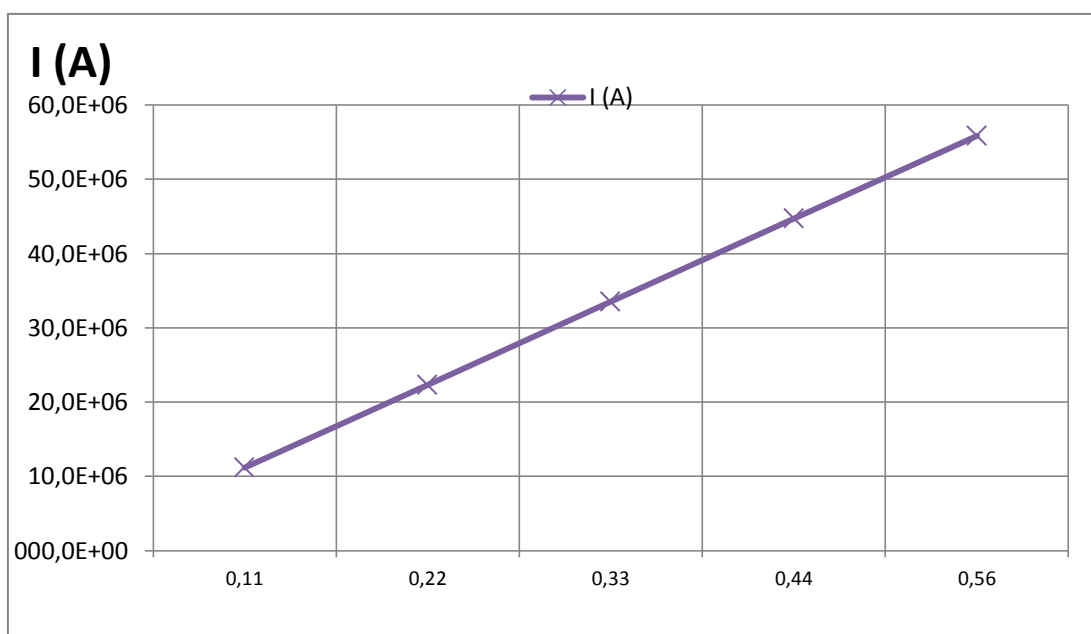


Fig 3-11: tension thermoneutre en fonction de débit d' H_2

Fig 3-12: Densité de courant en fonction de débit d' H_2 Fig 3-13: le courant total en fonction de débit d' H_2

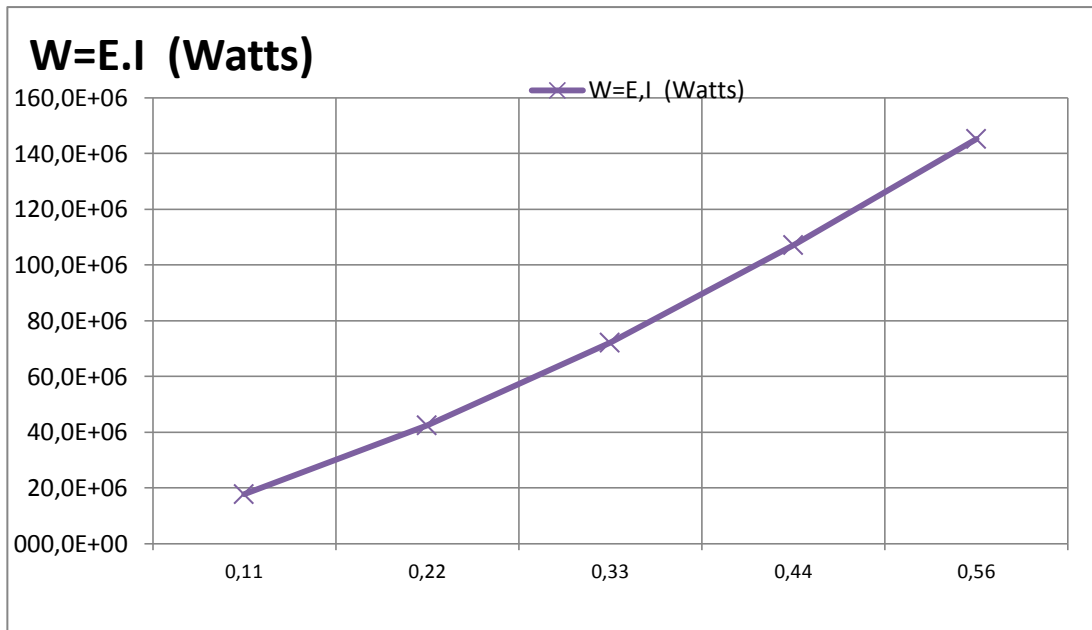


Fig 3-14: l'énergie totale en fonction de débit d'H₂

3-3-7-5. Dimensionnement du générateur PV

Pour avoir l'hydrogène 100% renouvelable, l'utilisation de l'énergie électrique d'origine renouvelable est envisagée. A cet effet on propose l'utilisation d'un générateur photovoltaïque

Le générateur PV est constitué de nombreuses cellules photovoltaïques connectées en série pour augmenter la tension et en parallèle pour augmenter le courant à débiter.

Le modèle électrique d'une cellule photovoltaïque utilisé est un modèle mono-diode [03]. Il correspond à une source de courant en parallèle avec une diode (Figure 3- 15). Nous modélisons également les chutes ohmiques et les courants de fuites par deux résistances :

- Une résistance « shunt » en parallèle (R_{hs}) modélise les courants de fuite dus aux effets de bord de la jonction PN.
- Une résistance en série (R_s) modélise les pertes aux contacts et aux connections. Elle est normalement très petite.

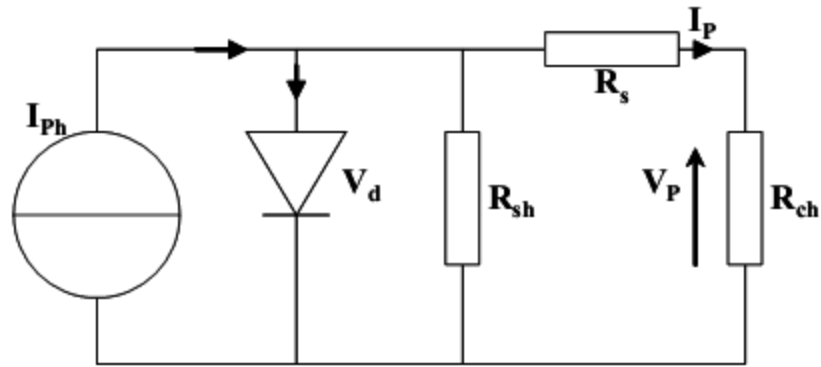


Figure (3- 15):Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle

Les générateurs photovoltaïques sont modulaires et le choix de la caractéristique globale du générateur photovoltaïque dépend du point de fonctionnement requis par les composants associés (batterie, convertisseur, électrolyseur, etc.).

La caractéristique courant- tension d'une cellule est donnée [03] par la relation :

$$I_p = I_{ph} - I_s \left(\left(\exp \frac{V_p + R_s I_p}{V_T} \right) - 1 \right) - \frac{V_p + R_s I_p}{R_{sh}} \dots \dots \dots (3-36)$$

$$V_T = \frac{n k_B T}{q} \dots \dots \dots (3-37)$$

Avec :

I_p : Courant de saturation f

I_s : Courant d'obscurité des porteurs minoritaires f

I_{ph} : Courant de photons

R_s : Résistance série f

R_{sh} : Résistance shunt

V_T : Potentiel thermodynamique

T : Température de la jonction (K)

n : Facteur d'idéalité f

K_B : Constante de BOLTZMAN ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

q : la charge de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

Les caractéristiques du générateur photovoltaïque sont obtenues à partir de celle d'une cellule, pour N_s cellules montées en série et N_p montées en parallèle, la relation du courant lié à la tension [03] est la suivante:

$$I_p = N_p \left[I_{ph} - I_s \left(\left(\exp \frac{1}{V_T} \left(\frac{V_p}{N_s} + \frac{R_s I_p}{N_p} \right) \right) - 1 \right) \right] - \frac{N_p V_p}{N_s R_{sh}} - \frac{R_s I_p}{R_{sh}} \dots \dots \dots (3-38)$$

La puissance produite par le générateur photovoltaïque est donnée par :

$$P_p = I_p \cdot V_p \dots\dots\dots(3-39)$$

3-3-7-5-1 les cellules Photovoltaïques :

On trouve dans la littérature [02] les caractéristiques courant-tension et puissance-tension pour une cellule Photovoltaïque au silicium , $T=25^\circ\text{C}$, $R_p=1\text{M}\Omega$, $R_{Sf}= 12\text{m}\Omega$

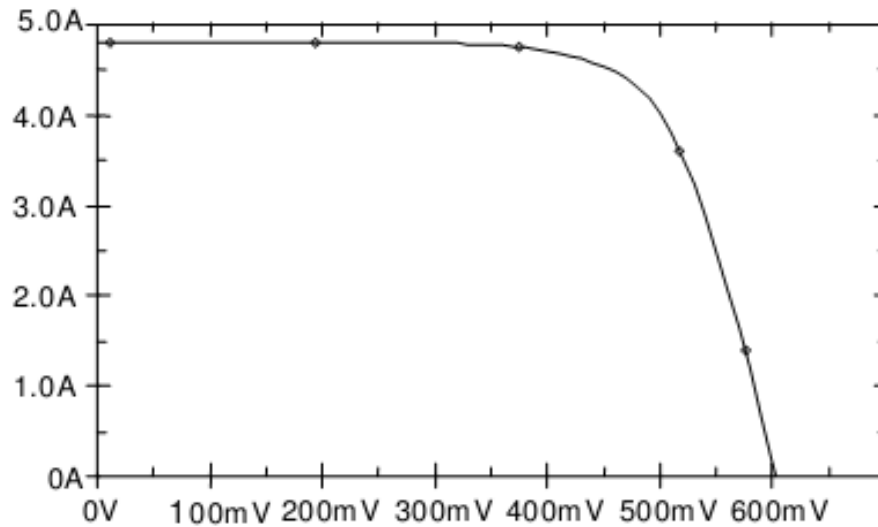


Fig (3-16) : Courbe courant tension d'une cellule PV [02]

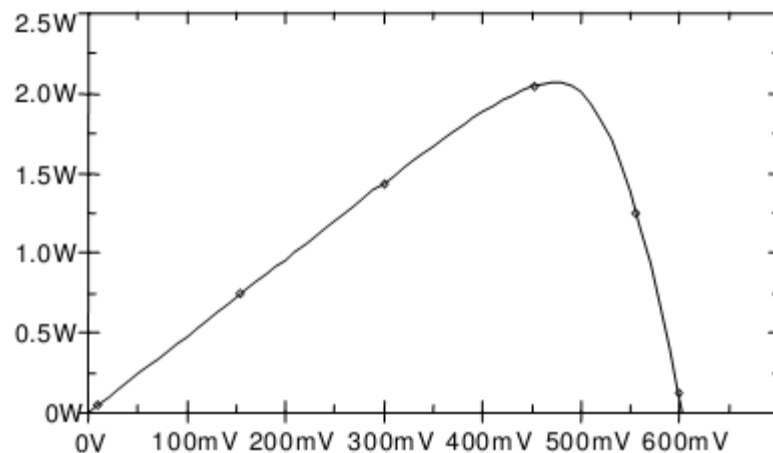


Fig (3-17) : Courbe puissance tension d'une cellule PV [02]

A partir de ces deux figures (3-16 et 3-17), on tire les données suivantes:

$P_{max} = 2,0 \text{ watt}$; $V_m = 0,5 \text{ Volts}$.

Le nombre de cellules photovoltaïques nécessaire est donné [06] par la relation suivante:

$$N_{cellules} = \frac{W}{P_{max} \cdot Ff} \dots\dots\dots(3-40)$$

Avec :

Ff : le taux de remplissage des cellules (Filling factor) qui est de l'ordre de 0,96 .

Le nombre de branches monté en série est donnée [06] par:

$$N_{\text{cellules/série}} = \frac{U_{th}}{V_m} \dots\dots\dots(3-41)$$

Le nombre de branche monté en parallèle est donnée [06] par:

$$N_{\text{Branche /parallele}} = \frac{N_{\text{cellules}}}{N_{\text{cellules/série}}} \dots\dots\dots(3-42)$$

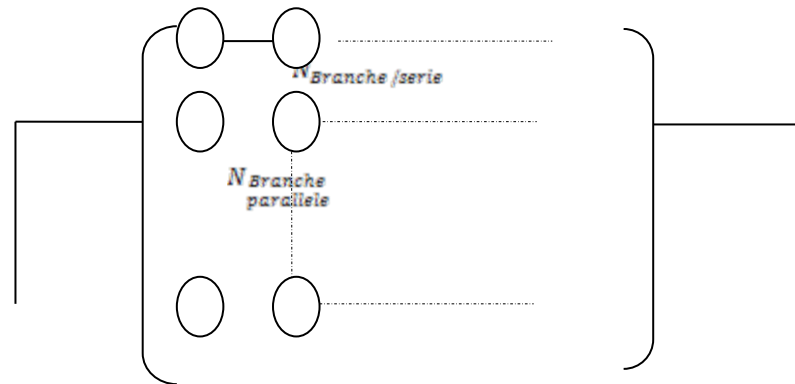


Fig (3-18) : connection des cellules PV

3-3-7- 6. Calcul du débit d'hydrogène produit:

D'après l'équation (3-32) $\dot{m}_{H_2} = \dot{m}_{H_2O} / 9$; et sachant que $\dot{m}_{H_2O} = 3600 \text{ KG/Hr}$ on trouve que : $\dot{m}_{H_2} = 400 \text{ Kg/hr}$

$$\dot{m}_{H_2} = 0,11 \frac{\text{Kg}}{\text{s}} ;$$

A partir du tableau (3- 6) cette valeur nécessite un apport d'énergie électrique égale à 17,64 Mwe ; Les cellules d'électrolyseur de la vapeur d'eau à haute température fonctionnent à 600°C sous une tension thermoneutre de 1,58 V avec une densité de courant $J = 0,0203 \text{ (A/Cm}^2\text{)}$.

$$\text{Donc } N_{\text{cellules}} = \frac{17 \text{ E}+06}{2,0 \cdot 0,96} = 8,85 \cdot 10^6 \text{ cellules.}$$

Pour $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ la tension thermoneutre $U_{th} = 1,56 \text{ V}$ donc le nombre de cellule montées en série égale

$$N_{\text{cellules/série}} = \frac{1,56}{0,5} = 3,16$$

$$N_{\text{cellules/série}} \approx 3 \text{ cellules}$$

$$N_{\text{Branche /parallele}} = \frac{8,85 \text{ E}+06}{3} = 2,95 \text{ E}+06$$

Si la surface d'une cellule (13 cm x 13 cm) est égale à 0,0172222 m² , la surface nécessaire des panneaux photovoltaïque est approximativement égale à

$$152416 \text{ M}^2 \approx 15 \text{ hectares}$$

CHAPITRE 4: RESULTATS ET DISCUSSIONS

4-1.CARACTERISTIQUES TECHNIQUE DU SITE :

4-1-1. PRESENTATION DU SITE :

Le site étudié est celui de Hammam Debagh (Latitude = 36,280°, Longitude = 7,280°). Situé sur la route nationale de Constantine-Annaba, il se trouve à 19 km au nord-ouest de Guelma et à 111km au nord-est de Constantine. Le site est choisi sur la base du potentiel géothermique qui est le plus important dans le nord Est de l'Algérie.

4-1 -2. DONNEES CLIMATIQUES DU SITE :

Les caractéristiques météorologiques du site sont données par le programme METEONORME

4-1 - 2-1 L'irradiance solaire globale dans le site

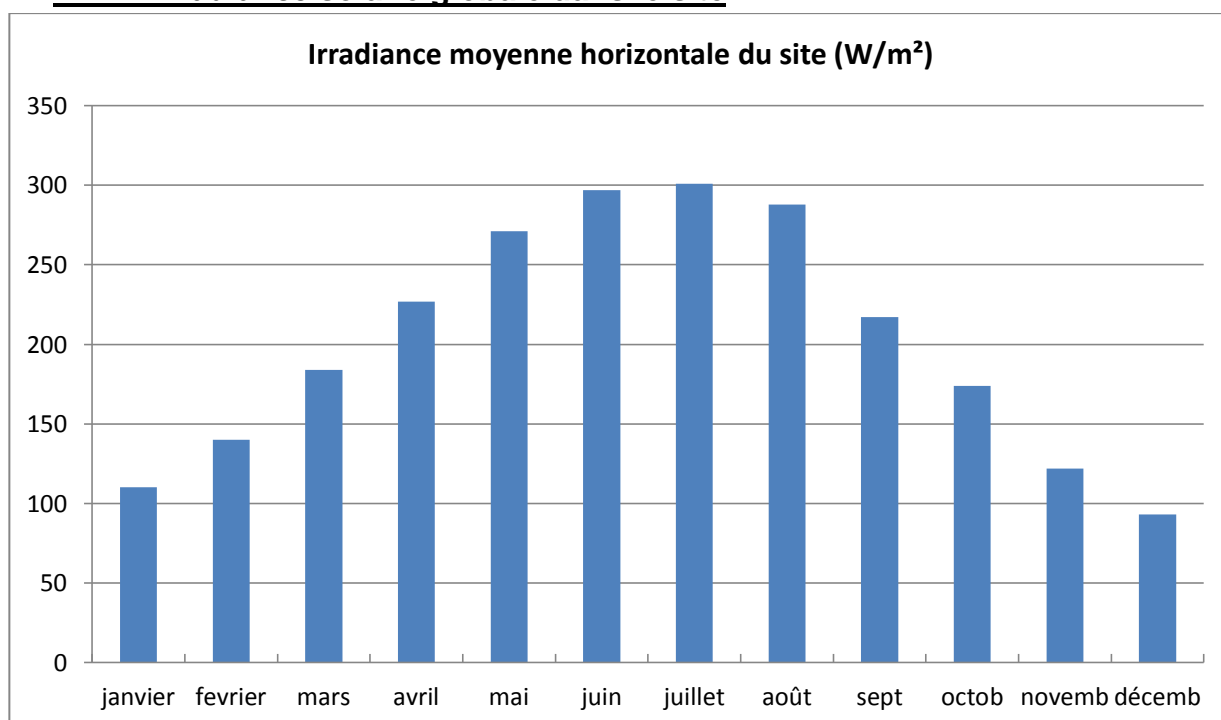


Figure 4-1 : Irradiance solaire dans le site

4-1-2-2 L'Humidité relative

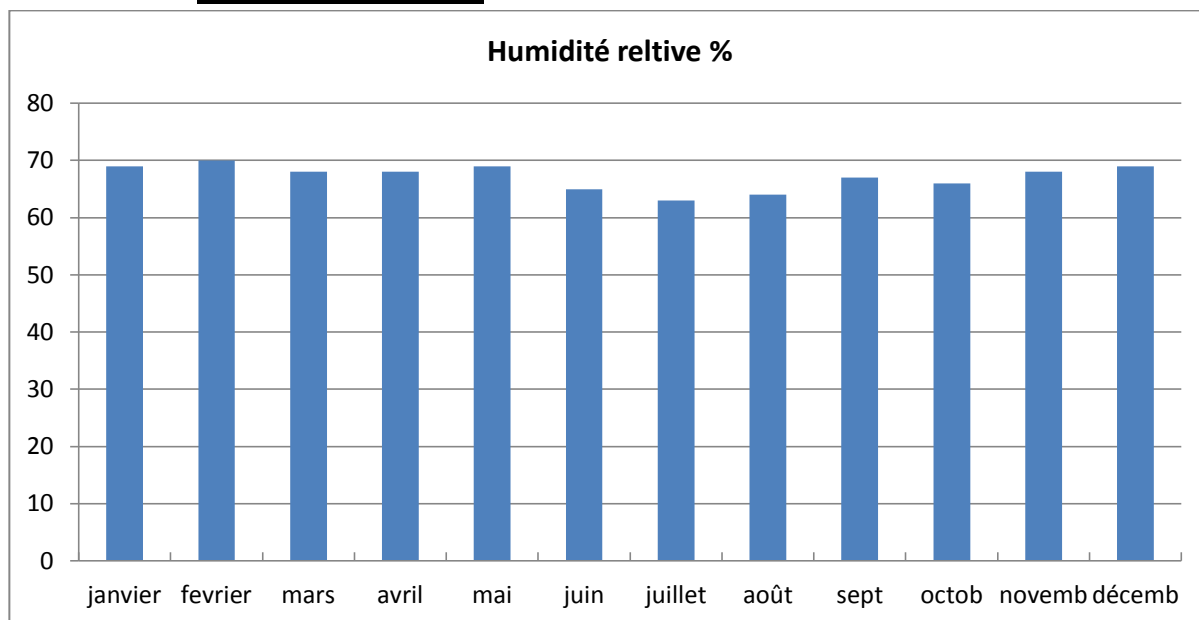


Figure 4-2 : Hmidité relative

4-1-2-3 Vitesse de vent

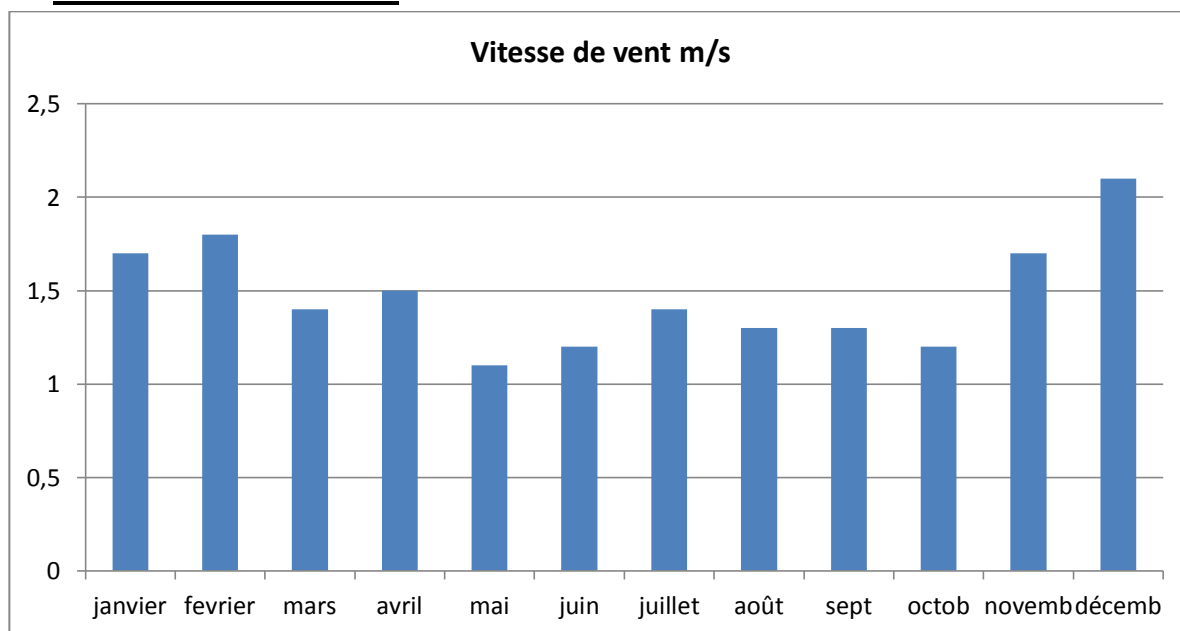


Figure 4-3 : vitesse de vent

4-1-2-3 Température moyenne ambiante °C

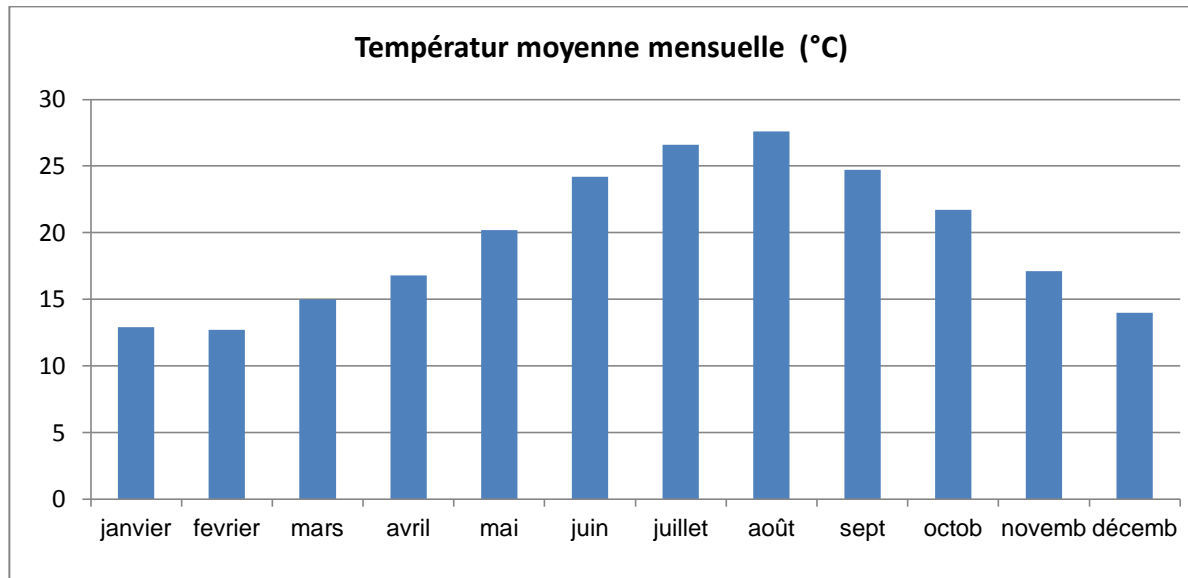


Figure 4-4 : température moyenne mensuelle

D'après les données météorologiques du site étudié on note pour le rayonnement solaire moyen sur le plan horizontal varie entre 100 W/m^2 au 300 W/m^2 (figure (4-1)), le maximum est enregistré pendant les mois de mai, juin, juillet et Aout.

L'humidité relative (Figure 4-2), varie entre 60% et 70% se qui caractérise le site par un climat méditerranéen.

La figure 4-3, montre que la vitesse de vent ne dépasse pas 2 m/s donc le potentielle de vent dans le site est faible.

La figure 4-4, montre que la température moyenne du site varie entre 13°C et 27°C , ce qui représente un avantage pour l'installation des panneaux photovoltaïques, également le rendement des panneaux photovoltaïques est inversement proportionnel avec la température.

4-2) SIMULATION DE LA PRODUCTION D'HYDROGENE PAR ELECTROLYSEUR A HAUTE TEMPERATURE

L'installation consiste à produire l'hydrogène avec un EHT, le principe est de produire de la vapeur par un système à concentration solaire « CSP » en utilisant les concentrateurs cylindro-paraboliques avec un stockage thermique.

L'eau et déjà préchauffée par un réchauffeur géothermique ($T=80^\circ\text{C}$). Ensuite, il entre dans la chaudière solaire pour passer de l'état liquide à l'état vapeur surchauffée. En général, les systèmes CSP produisent de la vapeur à une température ne dépassant pas les 400°C . Pour cela, on utilise un compresseur afin d'augmenter la température à la valeur 600°C .

L'énergie électrique est assurée par un générateur photovoltaïques ce dernier, doit fournir une puissance de 17,64 MWc pour assuré un débit de 0,11KG/S d'h₂ .

En prend les caractéristiques techniques d'un module Photovoltaïque de 36 cellules montées en série ayant chacune une puissance crête 100Wc .

$$N_{\text{Panneaux nécessaires}} = P_{\text{totale}} / P_{\text{CPanneau}}$$

N= 176400 Panneaux.

4-2-1. Principe de fonctionnement de l'installation :

L'aidé principale du système est de produire la vapeur d'eau à des températures plus élevés, pour cela on a opté d'utilisé la technique de la concentration solaire, cette dernière ne dépasse pas les 400°C, on peut avoir les 600°C par compression de la vapeur produites.

4-2-1-1. Première cas (Sans compression) : l'eau déjà préchauffé par la source géothermale et entre dans la pompe à l'état 01 et un débit m01 avec la température T1=80°C, puis il entre dans le premier échangeur de la chaudière solaire à l'état 02, à prés l'eau entre dans le deuxième échangeur (évaporateur) à l'état 03, ensuite la vapeur produite entre dans le troisième échangeur (le surchauffeur) à l'état 04 et sorte à l'état 05 pour être utilisé à l'électrolyseur Haute température.

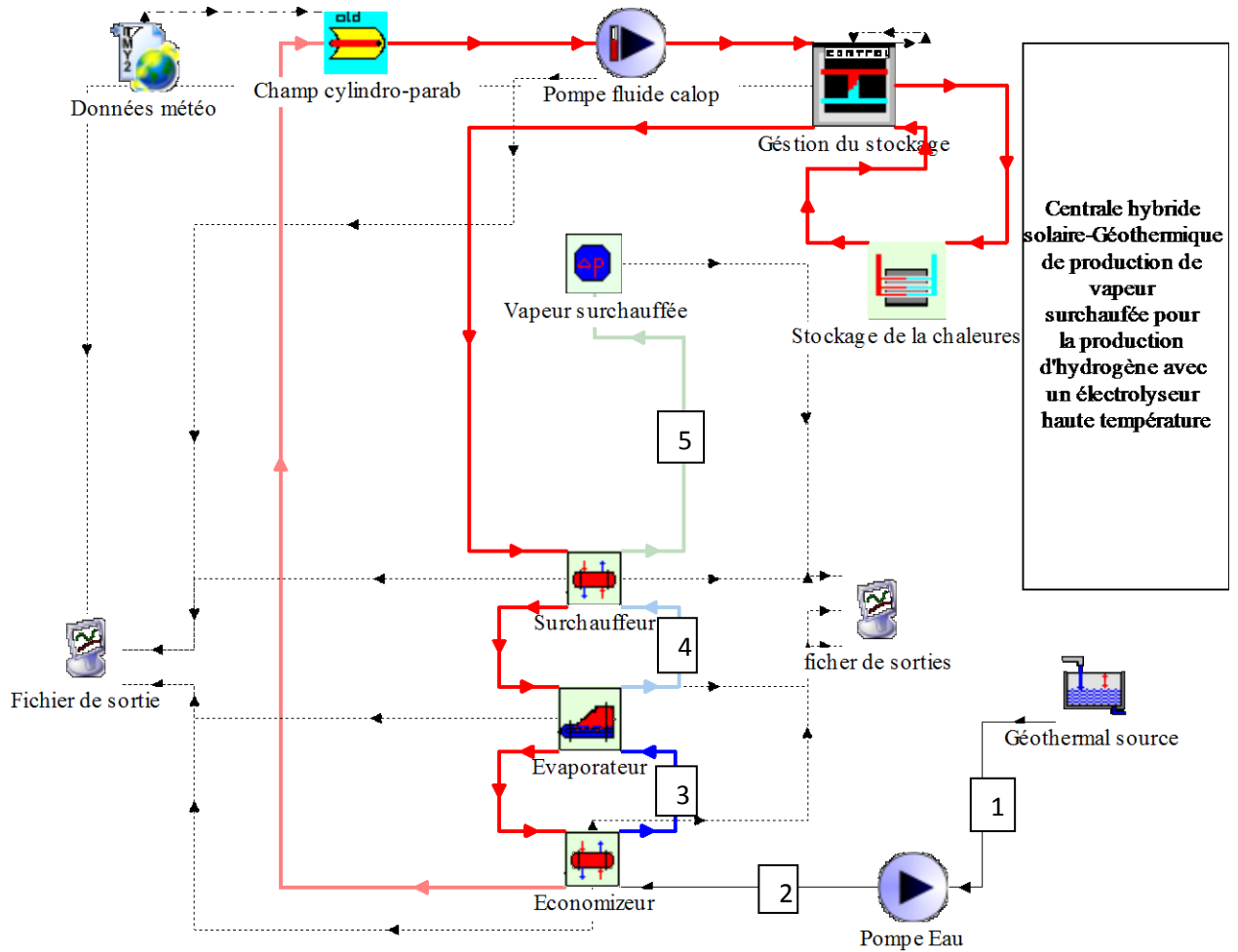


Figure 4-5 : schéma de principe sans compression de vapeur

4-2-1-2 Deuxième cas (avec compression) : l'installation est similaire à celle du cas (a), sauf, qu'après passage par la chaudière solaire la vapeur entre dans le compresseur pour augmenter la température à la valeur de 600°C.

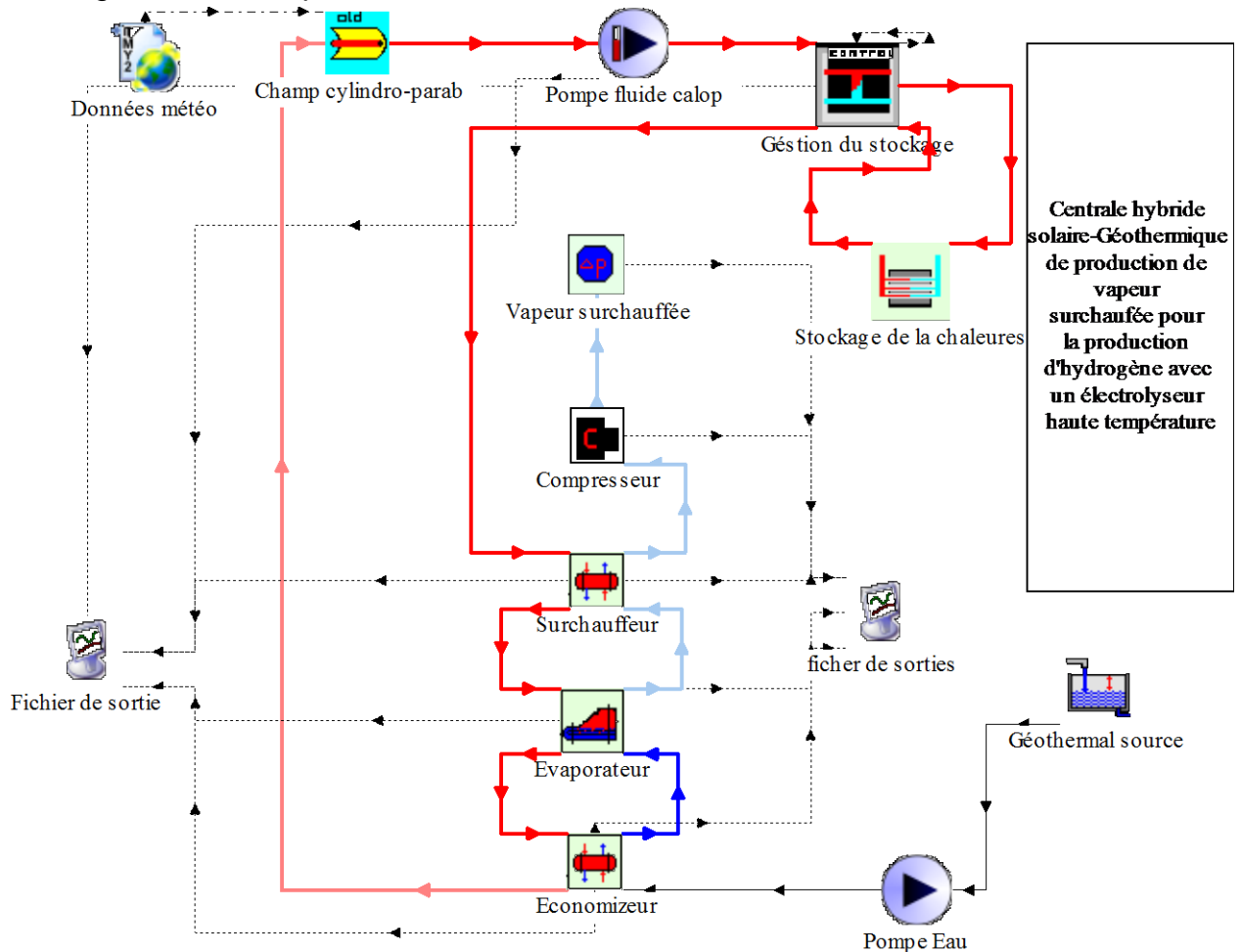


Figure 4-6 : schéma de principe avec compression de vapeur

4-2-2. Résultats de simulation:

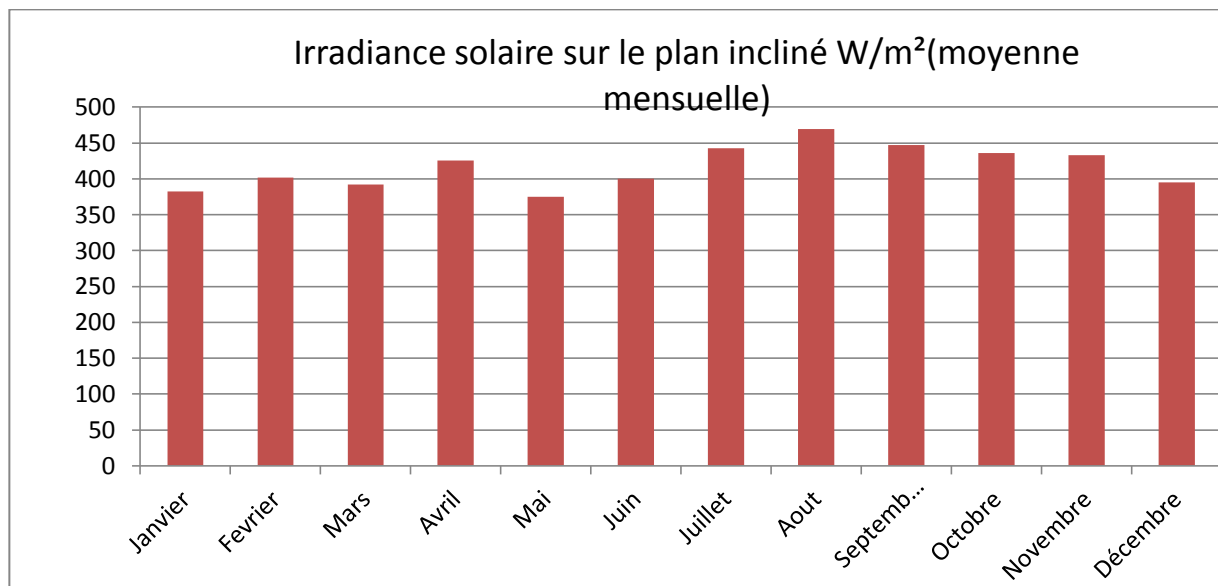
Dans le tableau suivant (4-1), sont représentés les différentes températures et différentes caractéristiques technique des équipements pour l'installation. On note que pour avoir un débit de vapeur égale 1 kg/s, l'installation nécessite une puissance de 0,7455 KW pour actionner la pompe du fluide caloporteur la vapeur produite avec une température de 283°C, or pour avoir le même débit de vapeur à une température de 600°C, le système nécessite une puissance supplémentaire de l'ordre de 305 KW pour actionné un compresseur de la vapeur .

Tableau 4-1 : résultats de simulation

	Sans compresseur		Avec compresseur	
	Côté électrolyseur	Côté chaudière solaire	Côté électrolyseur	Côté chaudière solaire
T économiseur (°C) sortie	90	162	90	162
T évaporateur (°C) sortie	120	173	120	173
T surchauffeur (°C) sortie	300	283	300	283
T électrolyseur (°C) sortie	300	-	600	-
Débit de vapeur (KG /hr)	3600	-	3600	-
Débit de fluide caloporteur (KG /s)	-	13.5	-	13.5
Puissance consommé par le compresseur (KW)	0	-	305	-
Pression de Vapeur (Bar)	1	-	4.5	-
Puissance consommé par la pompe de fluide caloporteur (KW)	-	0,7455	-	0,7455

4-5-3) l'éclairement ou irradiance solaire (moyenne mensuelle) pour le site de Guelma (angle d'inclinaison =36°)

Les valeurs présentées dans la figure (4-5) nous donne une idée sur l'ensoleillement pour le site de GUELMA, les valeurs ensoleillement maximale sont observées pendant les mois de juin, juillet et Aout, la moyenne anuelle est d'environ 400 W/m². l'angle d'inclinaison est fixé à $\theta=36^\circ$ (angle d'iclinaison correspond au Latitude de lieu)

Figure 4-7 : Irradiation solaire sur le plan incliné ($\theta=36^\circ$)

4-2-4. Puissance du générateur PV sur le plan incliné $\theta=36^\circ$ (Latitude de lieu)

La figure (4-8) montre la puissance maximale fournie par le générateur Photovoltaïque, pour le site de Guelma. L'angle d'inclinaison est égale à la latitude de lieu ($36,28^\circ$). On note qu'elle est proportionnelle au rayonnement solaire. Les valeurs maximales sont obtenues pendant les mois d'avril au mois d'octobre.

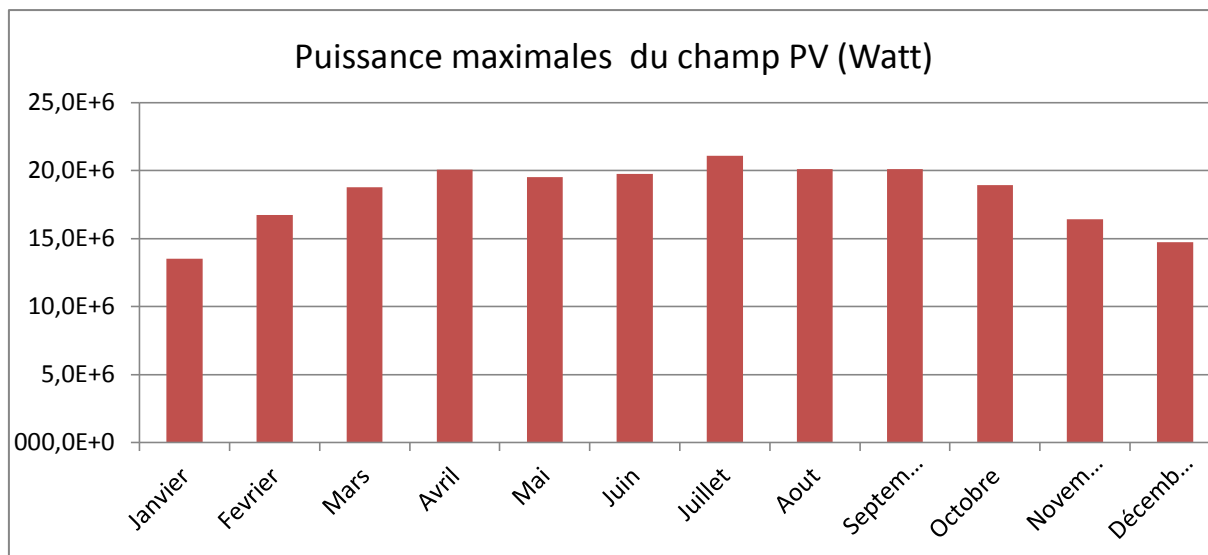


Figure 4-8 : puissance maximale du générateur photovoltaïque

4-2-5. la puissance moyenne fournie par le générateur Photovoltaïque

La figure (4-9) montre la puissance moyenne fournie par le générateur Photovoltaïque. Elle est de l'ordre de 8 MWc au moyenne, elle tient la valeur moyenne mensuelle durant le mois d'aout (9MWc).

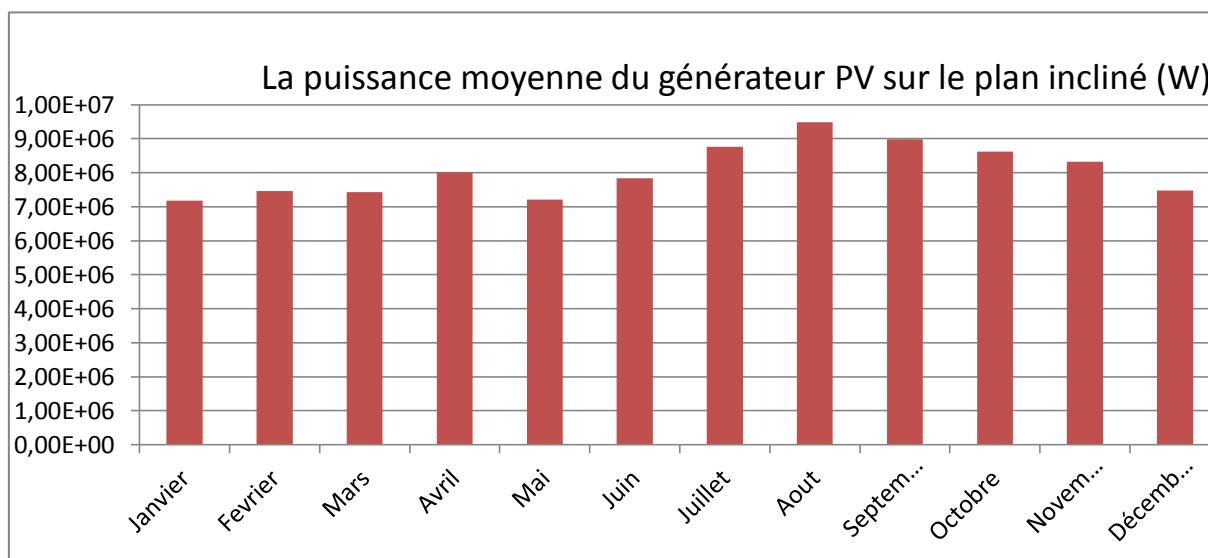


Figure 4-9 : Puissance moyenne du générateur Photovoltaïque

4-2-6. Quantité d'hydrogène produite (kg)

La production mensuelle d'hydrogène pour le site de Guelma est représentée par la figure suivante (4-10). Les valeurs sont proportionnelles au rayonnement solaire du site, et elles sont maximales pendant les mois de Mai, Juin, Juillet et Aout. La quantité maximale est de 141 tons pour le mois de Juillet. La production annuelle est de l'ordre de $1,18 \cdot 10^6$ Kg.

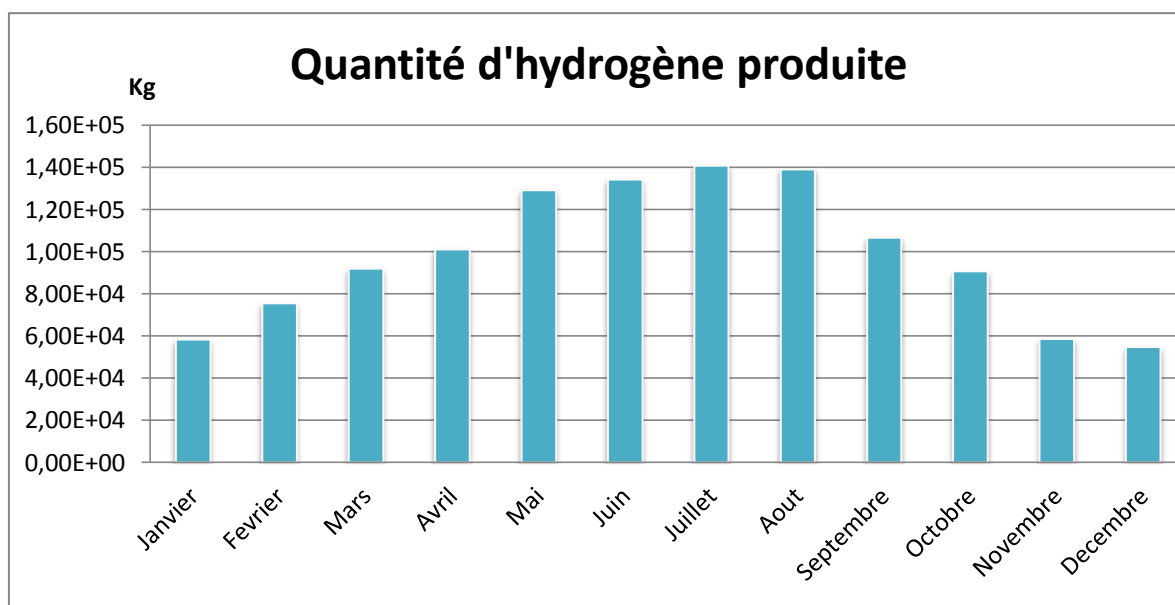


Figure 4-10 : quantité d'hydrogène produit

4-2-7. Tableau récapitulatif des résultats

Tableau (4-2) : récapitulatif des résultats

Mois	E (W/m ²)	P _{pv max} (W)	P _{pv moyenne} (W)	Qtte d'H2 (Kg)
Janvier	382,7279	13,5E+6	7,17 E+06	5,83E+04
Février	401,797838	16,7E+6	7,46 E+06	7,57E+04
Mars	392,207714	18,8E+6	7,43 E+06	9,20E+04
Avril	425,596071	20,1E+6	8,01 E+06	1,01E+05
Mai	375,124251	19,5E+6	7,21 E+06	1,29E+05
Juin	400,21748	19,7E+6	7,84 E+06	1,34E+05
Juillet	442,466919	21,1E+6	8,77 E+06	1,41E+05
Aout	469,138574	20,1E+6	9,48 E+06	1,39E+05
Septembre	447,374912	20,1E+6	8,98 E+06	1,07E+05
Octobre	435,844492	18,9E+6	8,62 E+06	9,06E+04
Novembre	432,662883	16,4E+6	8,33 E+06	5,85E+04
Décembre	395,396123	14,7E+6	7,48 E+06	5,49E+04
Total annuelle			96,78 E+06	1,18 E+06

CONCLUSION GENERALE

La croissance de la consommation énergétique et les risques environnementaux associés ont pris une importance tout à fait particulière. L'évolution de la situation environnementale de notre Terre conduit la quasi-totalité des futurologues au même constat, à savoir l'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère et corrélativement une augmentation progressive et inéluctable de la température moyenne au sol avec ses conséquences prévisibles et dramatiques. A cette préoccupation environnementale, il faut ajouter celle posée par le niveau des réserves mondiales de combustibles fossiles, même si elle est peut être mise au second plan aujourd'hui.

Notre avenir énergétique doit être basé sur des énergies non polluantes ayant des ressources importantes. Il faut trouver des solutions énergétiques alternatives et durables répondant à la diminution de la consommation des énergies fossiles, ne participant pas à l'effet de serre et permettant de généraliser l'accès à l'électricité, notamment dans les pays en voie de développement.

Compte tenu des perspectives vers lesquelles nos sociétés se dirigent, pour la satisfaction de ses besoins énergétiques, l'hydrogène est une des alternatives fréquemment évoquées, avec la capacité de jouer un rôle important dans les prochaines décennies.

La décomposition catalytique du gaz naturel, l'oxydation partielle des huiles lourdes, la gazéification du charbon et l'électrolyse de l'eau, sont parmi les procédés de production d'hydrogène.

Aussi, la géothermie représente un axe important dans le domaine des énergies renouvelables qu'il faut l'exploité dans notre pays, notre potentiel en géothermie est tellement important qu'il peut remplacer un grande partie des énergies conventionnelles.

Le travail présenté dans ce mémoire entre dans le cadre de la production d'hydrogène par électrolyse de vapeur d'eau à haute température en utilisant le solaire et la géothermie.

Le système proposé conçu principalement sur la production d'hydrogène en utilisant les sources d'énergies renouvelables (le solaire et la géothermie). La partie solaire représentée par le générateur photovoltaïque et le champ de capteur cylindro-parabolique. La géothermie à été utilisée pour le préchauffage.

Le dimensionnement des différents équipements de l'installation donne les résultats suivants :

- L'échangeur de chaleur :
 - o La surface d'échange est $A=2,76\text{m}^2$
 - o L'Efficacité de l'échangeur est $\eta=60\%$
 - o Le coefficient globale de transfère thermique est $h=3842,94\text{ W/m}^2\text{°C}$

- Le champ de capteurs cylindro-parabolique :
 - o La superficie totale des concentrateurs cylindro-parabolique est $A_c=3783,13 \text{ m}^2$.
 - o La puissance thermique de la chaudière solaire est 1,6 Mw
- L'électrolyseur haute température de type SOEC :
 - o Superficie de la cellule 200cm^2 , Nombre de cellule 2757000 unité
 - o Densité de courant $J=0,0203 \text{ A/m}^2$
 - o La tension de la cellule $E=1,58 \text{ V}$
 - o La puissance électrique $w=17,64 \text{ Mw}$
- Générateur photovoltaïque :
 - o Nombre de cellule photovoltaïque $N_{\text{cellule}}=2,95 \text{ E}+06$
 - o Superficie du champ Photovoltaïque $St=17 \text{ Hectare}$

L'étude de l'électrolyseur a haute température avec cellules de type SOEC nous à permis de définir quelle que courbes utiles notamment celle du courant, tension et l'énergie électrique nécessaire en fonction de débit d'hydrogène pour une température de la vapeur d'eau égale à 600°C .

D'après les résultats obtenus, on note les constatations suivantes :

- Pour minimisé la demande en énergie électrique (ΔG) il faut utiliser la vapeur d'eau a des températures plus élevé, mais cella exige que les matériaux de constitution des équipements telle que l'EHT et les échangeurs de chaleurs résistent à la haute température.
- Pour produire un débit d'hydrogène plus important, non seulement le courant qui est proportionnel au débit, mais aussi la tension thermo neutre.
- Pour pouvoir produire la vapeur d'eau à des températures désirées, le système nécessite d'une puissance supplémentaire pour actionner la pompe du fluide caloporteur et le compresseur de vapeur d'eau, le dimensionnement de la source électrique (générateur PV) doit être tenir en compte cette puissance pour assuré cette demande.
- La production annuel est de l'ordre de $1,18 \cdot 10^6 \text{ KG}$, elle est équivalent à un débit d'hydrogène continue de $0,037 \text{ KG/s}$.
- Le pic de production est enregistré pendant les mois de Mai, Juin, Juillet et Aout est cella est proportionnel a l'irradiation solaire qui est maximales pour cette période.

NOMENCLATURE

ΔH	Enthalpie totale de la réaction	KJ/Kg
ΔS	Entropie Totale de la réaction	KJ/Kg.°K
ΔG	Enthalpie libre de la réaction	KJ/Kg
ΔH°	Enthalpie standard de la réaction	KJ/Kg
ΔS°	Entropie standard de la réaction	KJ/Kg.°K
ΔG°	Enthalpie libre Standard de la réaction	KJ/Kg
E_{rev}	voltage réversible pour électrolyser l'eau	V
E_{th}	tension thermo-neutre	V
E_{rev}	tension réversible	V
η_c	Surtension cathodique	V
η_a	surtension anodique	V
R_o	résistance électronique et ionique de l'ensemble électrodes-membranes-	Ω
W	L'énergie électrique	W
I	Intensité de cellules	A
m_{H_2}	La masse m d'hydrogène produite	Kg
M	masse molaire de l'H ₂	mole
N	la valence	
t	le temp	S
η_f	rendement faradique	cm ²
A_e	la surface des l'électrode	
Q_{geoth}	la chaleur de la source géothermale	Kj/Kg.°K
h_i	Enthalpie spécifique	kJ/kg
\dot{Q}_{23}	la puissance thermique necessaire	KW
\dot{Q}_u	la puissance thermique utile	Kw
η_0	le rendement optique de conversion	
I_b	rayonnement solaire directe	W/m ²
C	le facteur de concentration du rayonnement solaire	
Φ	flux de chaleur perdu par le fluide chaud	W
Φ'	flux de chaleur gagné par le fluide froid	W
ΔT_m	la moyenne logarithmique de température	°K ou °C
H	le coefficient de transfert thermique global	w/m ² .°C
q_c	le débit calorifique	Kj/°c
Ren	résistance thermique du à l'encrassement des surface d'échange	

η :	l'efficacité de l'échangeur	%
λ :	conductivité thermique du tube	W/m°K
Q_{LV} :	la chaleur latente de vaporisation	Kj/Kg
Z :	nombre d'électrons mis en jeu	
F :	constante de Faraday (= 96487 C/ mole = 26.8 Ah/mole).	C/ mole
UR :	Tension minimale réversible	V
W :	La puissance totale de l'électrolyseur	W
J :	la densité de courant	A /cm ²
I_p :	Courant de saturation f	A
I_s :	Courant d'obscurité des porteurs minoritaires f	A
I_{ph} :	Courant de photons	A
R_s :	Résistance série f	Ω
R_{sh} :	Résistance shunt	Ω
VT :	Potentiel thermodynamique	V
T :	Température de la jonction	K
n :	Facteur d'idéalité f	
KB :	Constante de BOLTZMAN (1,38. 10 ⁻²³ J.K-1)	J.K-1
q :	la charge de l'électrons (1,6.10 ⁻¹⁹ C)	C
P_p :	La puissance produite (W)	W
$N_{cellule}$:	Nombre de cellules	
T_{BH}	Température de fond de puits.	°C
F_f :	le taux de remplissage des cellules (Filling factor)	
PAC	Pile à combustible	
AFC	Les piles à combustibles alcalines	
PEMFC	Les piles à membrane échangeuse de proton	
PAFC	Les piles à acide phosphorique	
MCFC	Les piles à combustibles à carbone fondu	
SOFC	Les piles à combustibles à oxyde solide	
SOEC :	Solid Oxyde Electrolysis Cells	

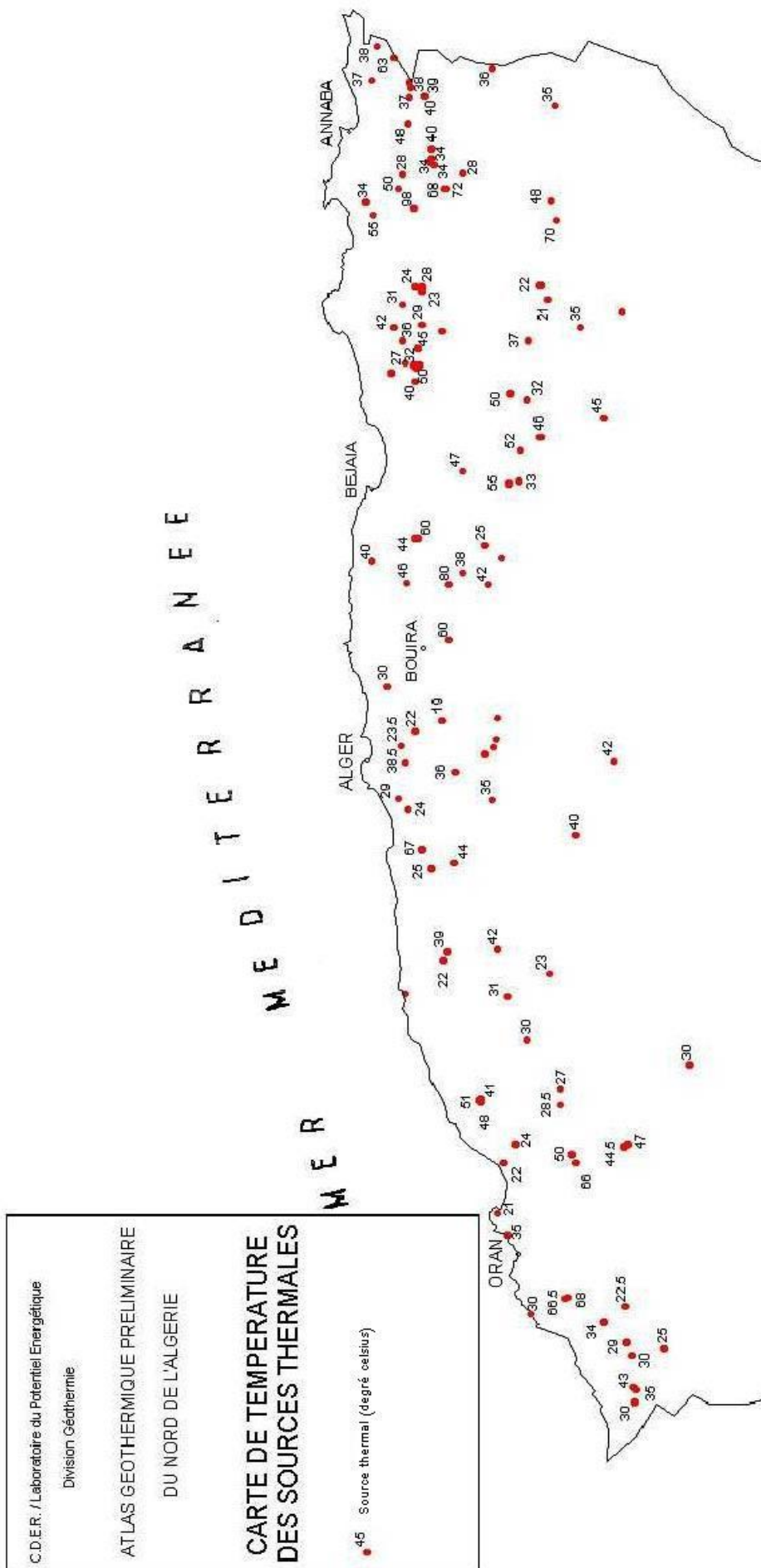
REFERENCES

- 01** Etude géothermique du nord Est de l'algérie, Messaouda REZIG, Académie de Montpellier, Université des sciences et techniques du languedoc. (1991)
- 02** Propriétés électriques des composants électroniques minéraux et organiques, Conception et modélisation d'une chaîne photovoltaïque pour une meilleure exploitation de l'énergie solaire ; Thèse de doctorat, Abdelhak AZIZ ; UNIVERSITE TOULOUSE,2006.
- 03** 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, Samer RABIH, UNIVERSITE DE TOULOUSE 2008
- 04** EVHT Présentation et Verrous actuels, P. Baurens, CEA, journée GEDEPEON 08-09 Septembre 2008
- 05** Solid oxide proton conducting steam electrolyse rs; Paul A. Stuart, Toshiyuki Unno, John A. Kilner, Stephen J. Skinner; Solid State Ionics 179 (2008) 1120– 1124
- 06** Etude d'un système de production d'hydrogène par voie solaire, Application sur l'électrolyse de la vapeur d'eau à très hautes température ; Rev.Energ.Ren. Vol.8(2005) 137-156 ; H.Derbal, R.Miri et A .M'Raoui
- 07** Thermodynamic analysis of the efficiency of high-temperature steam electrolysis for hydrogen production; Journal of power sources 177(200_)493-499; Liu Mingy, Yu Bo, Xu Jingming, Chen Jing
- 08** Can high temperature steam electrolysis function with geothermal heat: J. Sigurvinnsson et al. : International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 1174 – 1182
- 09** Feasibility study for hydrogen production using hybrid solar power in Algeria; H.DERBAL-Mokrane; international journal of hydrogen energy 36(2011) 4198-4207
- 10** M. Roche E.D.F., Département Systèmes énergétiques, 6 quai Watier, 78400 Chatou, France (Reçu le 19 octobre 1979, révisé le 31 décembre 1979, accepté le 7 janvier 1980)
- 11** Ressources Géothermiques du Nord de l'Algérie -Eléments de l'Atlas Géothermique- A. Fekraoui et A. Abouriche ,Rev. Energ. Ren. : Vaalorisation (1999) 159-162

- 12 Guide pratique des sources thermales de l'Est d'Algérien ; Hénia DIB, mémoires du service géologique nationale, ANGCM, Alger, 2008.
- 13 thèse, étude technico-économique de la production d'hydrogène à partir de l'électrolyse haute température pour différentes sources d'énergie thermique, ,30 Mars 2009
- 14 P. Gallet, F. Papini et G. Péri, 'Physique des Convertisseurs Héliothermiques', Ed. Edisud, 1980.
- 15 J. Desautel, 'Les Capteurs Héliothermiques', Ed. Edisud & Pyc-Editions, 1979.
- 16 D. Yogi Goswami, F. Kreith and J.F. Kreider, 'Principles of Solar Engineering', Edition 2nd: Taylor & Francis, 1985.
- 17 N. Hamani, A. Moummi , N. Moummi, A. Saadi et Z. Mokhtari « Simulation de la température de sortie de l'eau dans un capteur solaire cylindro-parabolique dans le site de Biskra » Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie, Juin 2007
- 18 Simulating the integrated solar combined cycle for power plants application in libya, Gamal Elsaket, CRANFIELD UNIVERSITY, SCHOOL OF ENGINEERING, 2006-2007.
- 19 transfert thermique, école des mines NANCY, Yves Jannot, 2001
- 20 Technologie Génie Chimique (ANGLARET - KAZMIERCZAK) Tome 1 Techniques de l'ingénieur: articles relatifs aux échangeurs de chaleur Manuel de thermique, B. EYGLUNENT, HERMES (97).
- 21 Quelle place pour l'hydrogène dans les systèmes énergétiques?, DUFOIX Mathieu - MASTRANGELO Jean-François - VALMAGE François, 08 Mars 2004
- 22 <http://www.hyweb.de/Knowledge/w-i-energie-eng4.html> , fiche 4.4
- 23 <http://www.hyweb.de/Knowledge/w-i-energie-eng4.html> , fiche 4.2 et 4.3
- 24 Mémento de l'Hydrogène FICHE 3.2.1, PRODUCTION D'HYDROGENE PAR ELECTROLYSE DE L'EAU, AFH Révision mai 2011 ; Th. Alleau
- 25 http://www.afh2.org/index.php?page=memento_fiches , fiches 4.2 et 4.3
- 26 L'utilisation de telle ou telle méthode dépend des conditions : température, pression, flux, concentration, catalyseurs disponibles. Les procédés peuvent être combinés.
- 27 <http://www.hyweb.de/Knowledge/w-i-energie-eng4.html>
- 28 <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/hydrogen/production.html>
- 29 <http://energy.inel.gov/gen-iv>

- 30 Martin I. Hoffert, Ken Caldeira et al., Advanced Technology Paths to Global Climate Stability : Energy for a Greenhouse Planet, Science, 2002 Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen (2007) 235 L'hydrogène, vecteur énergétique solaire H. Derbal, M. Belhamel et A. M'Raoui C. D.E.R, Bouzaréah, Alger, Algérie
- 31 <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/hydrogen/production.html>
- 32 Kei Yamashita et Leonardo Barreto, IASA, Integrated Energy Systems for the 21th Century : Coal Gasification for Co-producing Hydrogen, Electricity and Liquid Fuels, 2003
- 33 <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/hydrogen/production.html>
- 34 Stéphane His, IFP, L'Hydrogène, vecteur énergétique du futur ?, 2003
- 35 <http://fr.wikipedia.org/wiki/Hydrogène>
- 36 <http://www.ciele.org>

APPENDICE A : Carte des températures des sources thermales



APPENDICE B: Propriétés physiques de l'eau

A.1.1 : Propriétés physiques de l'air et de l'eau

Propriétés de l'eau à saturation							Propriétés de l'air à 1 atm						
θ	ρ	c_p	λ	$\frac{10^4}{\mu}$	$10^7 \cdot a$	Pr	θ	ρ	c_p	λ	$\frac{10^5}{\mu}$	$10^5 \cdot a$	Pr
°C	kg.m ⁻³	J.kg ⁻¹ .°C ⁻¹	W.m ⁻¹ .°C ⁻¹	Pa.s ⁻¹	m ² .s ⁻¹		°C	kg.m ⁻³	J.kg ⁻¹ .°C ⁻¹	W.m ⁻¹ .°C ⁻¹	Pa.s ⁻¹	m ² .s ⁻¹	
0	1002	4218	0,552	17,90	1,31	13,06	0	1,292	1006	0,0242	1,72	1,86	0,72
20	1001	4182	0,597	10,10	1,43	7,02	20	1,204	1006	0,0257	1,81	2,12	0,71
40	995	4178	0,628	6,55	1,51	4,34	40	1,127	1007	0,0272	1,90	2,40	0,70
60	985	4184	0,651	4,71	1,55	3,02	60	1,059	1008	0,0287	1,99	2,69	0,70
80	974	4196	0,668	3,55	1,64	2,22	80	0,999	1010	0,0302	2,09	3,00	0,70
100	960	4216	0,680	2,82	1,68	1,74	100	0,946	1012	0,0318	2,18	3,32	0,69
120	945	4250	0,685	2,33	1,71	1,45	120	0,898	1014	0,0333	2,27	3,66	0,69
140	928	4283	0,684	1,99	1,72	1,24	140	0,854	1016	0,0345	2,34	3,98	0,69
160	910	4342	0,680	1,73	1,73	1,10	160	0,815	1019	0,0359	2,42	4,32	0,69
180	889	4417	0,675	1,54	1,72	1,00	180	0,779	1022	0,0372	2,50	4,67	0,69
200	867	4505	0,665	1,39	1,71	0,94	200	0,746	1025	0,0386	2,57	5,05	0,68
220	842	4610	0,652	1,26	1,68	0,89	220	0,700	1028	0,0399	2,64	5,43	0,68
240	816	4756	0,635	1,17	1,64	0,88	240	0,688	1032	0,0412	2,72	5,80	0,68
260	786	4949	0,611	1,08	1,58	0,87	260	0,662	1036	0,0425	2,79	6,20	0,68
280	753	5208	0,580	1,02	1,48	0,91	280	0,638	1040	0,0437	2,86	6,59	0,68
300	714	5728	0,540	0,96	1,32	1,02	300	0,616	1045	0,0450	2,93	6,99	0,68

Corrélations entre 0 et 100 °C

(θ : température en °C, T température en K)

Pour l'air

- $\rho = \frac{353}{(\theta + 273)}$ kg m⁻³
- $c_p = 1008$ J kg⁻¹ °C⁻¹
- $\lambda = 7,57 \cdot 10^{-5} \theta + 0,0242$ W m⁻¹ °C⁻¹
- $\mu = 10^{-5} (0,0046 \theta + 1,7176)$ Pa s
- $\alpha = 10^{-5} (0,0146 \theta + 1,8343)$ m² s⁻¹
- $Pr = -2,54 \cdot 10^{-4} \theta + 0,7147$
- $\beta \approx \frac{1}{T}$ K⁻¹

Pour l'eau

- $\rho = -0,00380 \theta^2 - 0,0505 \theta + 1002,6$ kg m⁻³
- $c_p = 4180$ J kg⁻¹ °C⁻¹
- $\lambda = -9,87 \cdot 10^{-6} \theta^2 + 2,238 \cdot 10^{-3} \theta + 0,5536$ W m⁻¹ °C⁻¹
- $\mu = 10^{-4} \frac{17,9 - 0,07377 \theta + 0,0003354 \theta^2}{1 + 0,03032 \theta + 8,765 \cdot 10^{-5} \theta^2}$ Pa.s
- $a = 10^{-7} (-0,00360 \theta + 1,340)$ m² s⁻¹
- $Pr = \frac{13,06 + 1,387 \theta - 0,0037 \theta^2}{1 + 0,12407 \theta + 0,005297 \theta^2}$
- $\frac{g \beta \rho^2 c_p}{\mu \lambda} = (0,0105 \theta^2 + 0,477 \theta - 0,0363) 10^9$ °C⁻¹ m⁻³
- $\log_{10} [p_{sat}(T)] = 20,3182 - \frac{2795}{T} - 3,868 \log_{10}(T)$ mmHg -50°C < θ < 200°C

APPENDICE C: Données météorologiques du site (Source METEONORM)

METEONORM Version 6.0

Nom du site = Guelma

Latitude [°] = 36,280, Longitude [°] = 7,280, Altitude [m] = 610, Zone climatique = IV, 1

Modèle rayonnement = Standard (heure); Modèle température = Standard (heure)

Température: Période nouvelle = 1996-2005

Rayonnement: Période nouvelle = 1981-2000

Ta: Seulement 2 station(s) pour l'interpolation

Rh: Seulement 2 station(s) pour l'interpolation

RR: Seulement 1 station(s) pour l'interpolation

SD: Seulement 3 station(s) pour l'interpolation

RD: Seulement 1 station(s) pour l'interpolation

Mois	H Gh	H Bn	H Dh	Lq	Ld	N
Janv.	110	157	44	11773	5654	5
Fv.	140	175	54	15037	6848	4
Mars	184	186	75	19795	9284	5
Avr.	227	217	87	24604	10805	4
Mai	271	245	105	29472	13197	4
Juin	297	267	108	32436	14229	4
Juil.	301	287	101	32905	12956	3
Aot	288	314	80	31622	11064	1
Sept.	217	224	77	23914	9955	4
Oct.	174	217	59	19017	7803	4
Nov.	122	180	43	13290	5830	4
Dc.	93	150	38	10104	4873	4
Anne	202	219	73	23840	10243	4
Mois	Ta	Td	RH	p	DD	FF
Janv.	7.1	3.6	78	945	263	2.6
Fv.	7.5	3.4	75	945	270	2.8
Mars	10.9	5.3	68	946	269	2.6
Avr.	13.3	7.3	67	946	270	3.0
Mai	18.3	10.6	61	947	165	2.6
Juin	23.5	12.4	50	948	88	2.6
Juil.	26.4	13.2	44	949	87	2.7
Aot	26.4	14.2	47	949	87	2.6
Sept.	21.6	13.9	61	948	208	2.3
Oct.	17.7	10.9	64	947	269	2.3
Nov.	11.5	6.9	73	946	269	2.8
Dc.	8.0	4.5	78	945	270	2.9
Anne	16.0	8.8	64	947	248	2.7

Lqende:

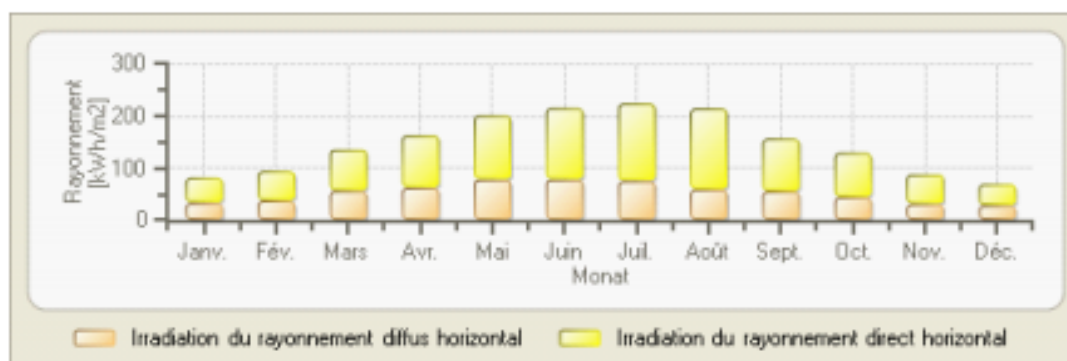
Gh: Irradiance moy. du ray. global horiz.

Bn: Irradiance du rayonnement direct normal

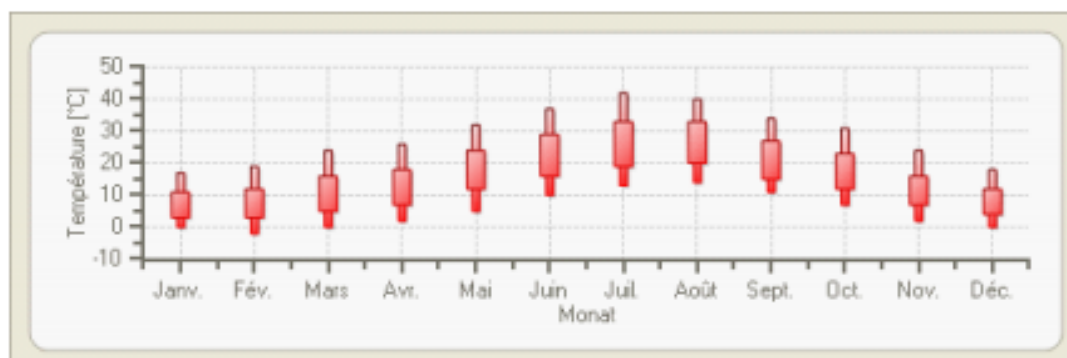
Dh: Irradiance du rayonnement diffus horizontal

N: Nbulosité

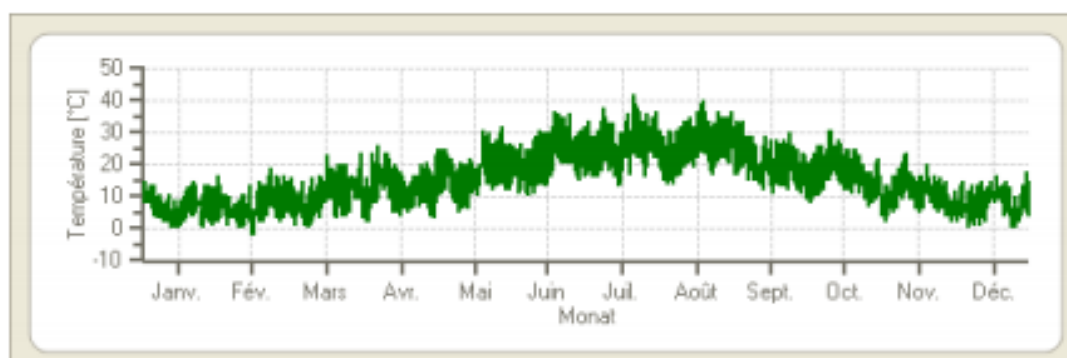
Lq: Luminance globale
Ta: Temp. de l'air RH: Humidit relative
Td: Point de rose DD: Direction du vent
FF: Vitesse du vent p: Pr. atmos.
Rayonnement en [W/m2]
Température en [C]
Pression en [hPa]
Vitesse du vent en [m/s]



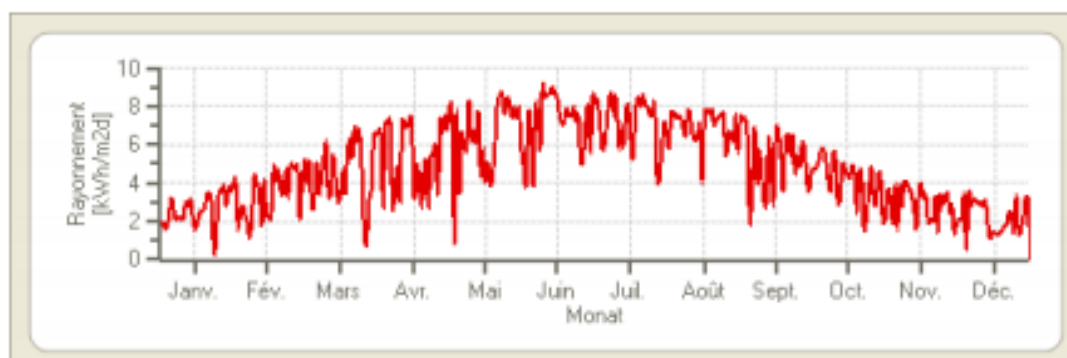
D:\outputFig_ghdh2.png



D:\outputfig_tamima2.png



D:\outputfig_tadaily2.png



D:\outputfig_ghdaily2.png