Hydrogène par électrolyse de l'eau H_2

En fonction des débits souhaités et des disponibilités énergétiques locales, la production d'hydrogène s'effectue selon divers procédés :
- la décomposition des hydrocarbures par reformage à la vapeur du gaz naturel ou oxydation partielle des coupes pétrolières, du charbon... ;
- le craquage du méthanol ;
- l'électrolyse de l'eau, qui fait l'objet de cette fiche documentaire

L'hydrogène peut aussi être obtenu comme sous-produit d'unités de craquage, de vapocraquage, de reformage catalytique, d'électrolyse de saumures, de cokéfaction.

Le stockage et le transport de l'hydrogène nécessitent la compression de ce gaz. Par conséquent, l'électrolyse de l'eau est opérée suivant deux techniques :
- à pression atmosphérique [appareils Norsk-Hydro, Bamag, Demag, CJB (Constructor John Brown), de Nora, Oerlikon distribué par ABB (Asea Brown Boveri)...], suivie d'une compression ;
- à une pression inférieure ou égale à 3 MPa (soit 30 bar) (Lurgi) pour les appareils industriels et pouvant dépasser 10 MPa (soit 100 bar) sur certains modèles destinés aux sous-marins.

Matières premières

L'électrolyse est réalisée généralement à partir d'une solution aqueuses d'hydroxyde de potassium dont la concentration variable en fonction de la température de fonctionnement est :
- de 25 % en masse pour une température de 80 à 90 °C ;
- de 30 à 35 % à 120 °C ;
- de 40 % à 160 °C.

Ces concentrations correspondent à la conductivité électrique maximale de la solution à la température considérée. Le choix se porte de préférence sur des solutions de potasse au lieu de solutions de soude, car :
- pour une température donnée, leur conductivité est supérieure à celle des solutions de soude ;
- elles ont en général une teneur plus faible en impureté chlorure liée à la fabrication de l'hydroxyde ;
- leur pression de vapeur saturante est inférieure pour une même température, ce qui permet de réduire le débit d'eau de réfrigération destinée à condenser la vapeur entraînée par l'hydrogène.

Qualité de l'eau d'alimentation

L'eau introduite dans l'électrolyseur doit être la plus pure possible car les impuretés demeurent dans l'appareil et s'accumulent au fil de l'électrolyse. Elles finissent par perturber les réactions électrolytiques par :
- formation de boues,
- action des chlorures (les halogénures en général) qui détruisent la protection par nickelage ou le nickel massif des anodes.

Après une première épuration, l'eau traverse un filtre à charbon actif, puis subit une déminéralisation totale par passage sur un filtre à couche mixte à échangeur d'ions. On souhaite obtenir une résistivité électrique supérieure à 2 MΩ.cm

Qualité de l'hydroxyde de potassium

Les concentrations en chlorure et en sulfate doivent être inférieures à 0,01 % en masse.

Aspects théoriques de l'électrolyse

Thermodynamique

• **En solution alcaline**, les ions OH^- prédominent et le phénomène est habituellement exprimé par :
– à la cathode :

$$2\,H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$$

– à l'anode :

$$2\,OH^- \rightarrow 1/2\,O_2 + 2e^- + H_2O$$

La réaction globale s'écrit :

$$H_2O \rightarrow H_2 + 1/2\,O_2$$

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

• L'équation de Nernst exprime la **tension de décomposition réversible** sous la forme :

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

Cette fiche pédagogique a été rédigée par la rédaction de *L'Actualité Chimique*.
Elle reprend de larges extraits de l'article de A. Damien (EDF), publié par *Les Techniques de l'Ingénieur* (décembre 1992, J 6366), 21, rue Cassette, 75006 Paris.
Tél. : (1) 42.22.35.50.
Fax : (1) 45.49.35.22.
L'Actualité Chimique remercie *Les Techniques de l'Ingénieur* pour leur aimable autorisation.

R constante molaire des gaz (= 8,3144 $J.mol^{-1}.K^{-1}$),
T température thermodynamique (en K),
F constante de Faraday (= 96 487 $C.mol^{-1}$),
E_0 tension de décomposition réversible dans les conditions normales (0 °C, pression atmosphérique) (en V),
$P_{H_2} = P_{O_2} = P$, pression de service de l'électrolyseur (en Pa),

d'où :

Cette tension de décomposition réversible s'établit à 1,229 V dans les conditions normales.

A température ambiante (20 °C), on a :

$$E_{rev} = 1{,}233 + 0{,}0435 \lg P$$

Un accroissement de pression augmente la tension de décompositon réversible, mais, en pratique, le fonctionnement irréversible des électrolyseurs industriels a pour effet de réduire la tension de cellule effective à densité de courant et température constantes (*figure 1*) lorsque la pression augmente.

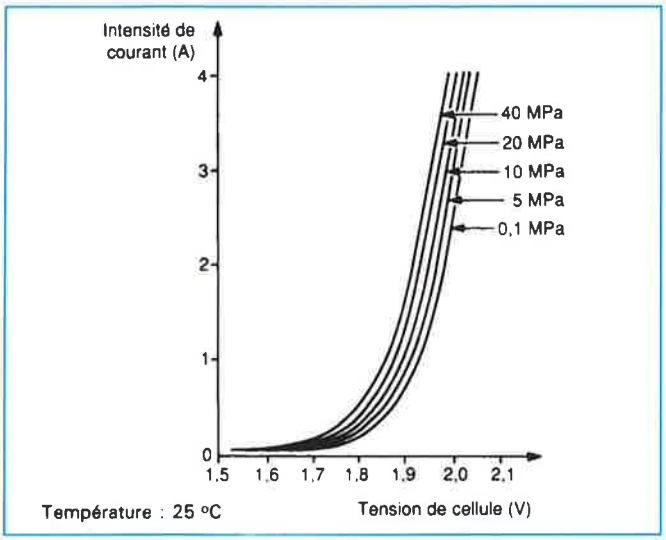

Figure 1 - **Influence de la pression sur les caractéristiques de fonctionnement de l'électrolyseur.**

• La tension thermoneutre correspond au fonctionnement isotherme de l'électrolyseur. Elle s'exprime par :

Cette tension ne dépend que faiblement de la température.

Un accroissement de température entraîne par contre une diminution de la tension de décomposition réversible. Cette diminution se répercute aux bornes de l'électrolyseur où l'on peut, en général, constater un gain de 2 à 5 mV/°C.

Cinétique

La tension cellule réelle d'un électrolyseur s'exprime en fonction de quatre termes :

$$E = E_{rev} + \eta_a + \eta_c + \mathcal{R}J$$

avec η_a surtension anodique (en V),
η_c surtention cathodique (en V),
$\mathcal{R}$ résistance globale (chute ohmique du diaphragme, épaisseur des compartiments, effet d'écran des bulles) (en $\Omega.cm^2$),
J densité de courant (en A/cm^2).

La *figure 2* présente un exemple de répartition de la tension en fonction de la densité de courant.

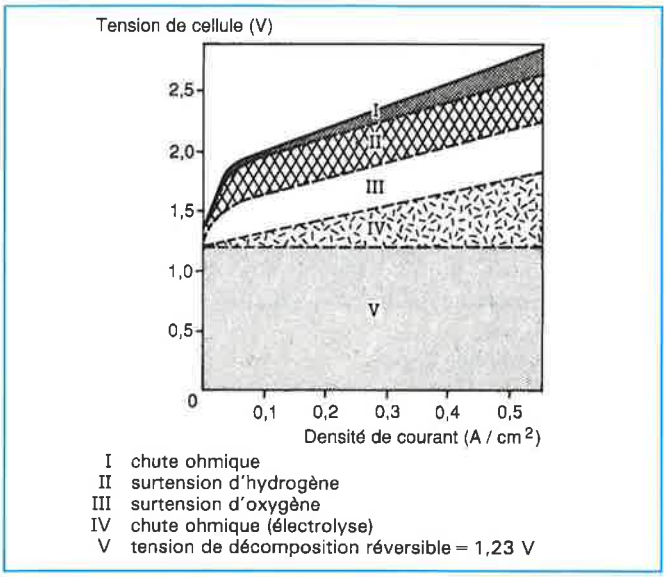

Figure 2 - **Exemple de décomposition d'une courbe caractéristique tension-densité de courant pour une cellule d'électrolyse de l'eau.**

Les dégagements d'hydrogène et d'oxygène aux électrodes se trouvent plus ou moins facilités par l'action catalytique de la surface de l'électrode. Dans un électrolyseur comportant une solution alcaline, la réaction cathodique sur support métallique s'effectue suivant un processus à deux étapes, de la forme :

$$2\,e^- + 2\,H_2O + 2\,M \rightarrow 2\,M\text{-}H + 2\,OH^-$$
$$2\,M\text{-}H \rightarrow H_2 + 2\,M$$

où M désigne un atome métallique de la surface.

Différentes hypothèses ont été émises concernant le processus de réaction anodique. La plus probable serait :

$$2\,OH^- + 2\,M \rightarrow 2\,M\text{-}OH + 2\,e^-$$
$$2\,OH^- + 2\,M\text{-}OH \rightarrow 2\,M - O + 2\,H_2O + 2\,e^-$$
$$2\,M\text{-}O \rightarrow O_2 + 2\,M$$

La turbulence engendrée par les bulles qui se dégagent et la concentration élevée de l'électrolyte évitent la polarisation de concentration.

Les surtensions anodique et cathodique d'électrodes activées (η_a et η_c) obéissent à une loi du type :

$$\eta = A + B \lg J$$

par exemple : $\eta_a = 0{,}242 + 0{,}0642 \lg J$
$\eta_c = 0{,}080 + 0{,}0613 \lg J$

avec η_a et η_c exprimés en V et J en kA/m^2.

Matériaux

Matériaux de structure

Les premiers appareils industriels travaillaient en milieu acide (acide sulfurique) et utilisaient le plomb comme matériau conducteur pour les électrodes et les tuyauteries. Or, les problèmes de corrosion des électrodes ont rapidement conduit tous les constructeurs à employer des solutions alcalines.

Les aciers austénitiques à 18 % de chrome et 10 % de nickel conviennent pour des températures de fonctionnement inférieures à 90 °C. Entre 90 et 120 °C, l'emploi de Monel Alloy 400 ou d'aciers austénitiques à 25 % de chrome et 20 % de nickel devient nécessaire. Au delà de 120 °C, le nickel 200 ou 201 demeure la seule alternative.

Les étanchéités et l'isolement des cellules les unes des autres nécessitent l'emploi de matériaux isolants compatibles avec le milieu basique. Les matériaux en usage sont le polysulfone jusqu'à 120 °C et les résines fluorées (PTFE, FEP, PFA) aux températures supérieures. Certains joints à base d'amiante et d'élastomères sont employés afin d'introduire un peu d'élasticité.

Cathodes

La protection cathodique et le milieu basique limitent les problèmes de corrosion de la cathode. Ainsi, le fer (acier doux) se trouve dans une de ses zones de passivité et peut être employé jusqu'à 100 °C.

La recherche d'une surtension cathodique plus faible conduit à activer la cathode par formation d'un dépôt de surface à action catalytique :

- le nickel-soufre continue a être employé sur certains appareils industriels (Norsk Hydro) ; il s'obtient par dépôt électrolytique dans des bains comportant, par exemple, des sulfates de nickel et d'ammonium, du thiosulfate de sodium, du citrate de sodium ou du sulfate de nickel et de la thiourée,
- l'alliage nickel-zinc est employé par Bamag : il peut être obtenu par dépôt électrolytique dans un bain de sulfates de nickel et de zinc, de chlorure d'ammonium, d'acétate de sodium et d'acide borique.

Anodes

Les anodes sont constituées d'acier nickelé pour une température de fonctionnement inférieure à 90 °C, et de nickel massif au-delà. Le dépôt catalytique des anodes reste l'objet de nombreuses recherches et la stabilité dans le temps demeure encore aujourd'hui un point délicat :

- le dépôt galvanique de nickel-soufre en bain de sulfate de nickel et de thiosulfate de sodium est employé par Norsk Hydro jusqu'à 80 °C ;
- les oxydes mixtes semiconducteurs font l'objet d'un développement récent pour les températures supérieures à 100 °C ; une activation anodique à base de perovskite. $La_xSr_{1-x}CoO_3$ fixée à l'électrode par un liant à base de résine fluorée a été proposée.

Diaphragmes

Membrane poreuse disposée entre l'anode et la cathode, le diaphragme sépare les bulles d'hydrogène des bulles d'oxygène en permettant le passage des ions. Le diamètre moyen des pores demeure de préférence inférieur à 1 µm. Il est nécessairement constitué d'un matériau hydrophile.

Un matériau conducteur (nickel fritté, toile métallique) peut être utilisé sous réserve que la chute ohmique inhérente au passage du courant entre ses deux faces demeure inférieure à 1,23 V de façon à éviter une électrolyse secondaire sur chaque face. On peut utiliser une feuille de nickel de faible épaisseur (0,1 mm) munie de trous carrés (2 000 trous/cm²). Ces diaphragmes doivent être isolés des électrodes par des entretoises (grillages isolants, par exemple) afin d'éviter les courts-circuits internes créés par des déformations sous l'effet de variations de pression instantanées.

Afin d'éviter ces problèmes d'isolation, on emploie de préférence des matériaux isolants. Le matériau le plus utilisé est l'amiante blanc (variété chrysotile) sous forme de carton (Lurgi) ou de toile (SRTI, Bamag) dont la température maximale d'emploi fut longtemps limitée à 90 °C.

La structure des toiles d'amiante est variable ; on recherche un tissu très serré qui conserve une faible épaisseur, par exemple des toiles renforcées par des fils de nickel. Le diaphragme d'amiante convient aujourd'hui aux conditions opératoires d'exploitation. La recherche de meilleures performances par un accroissement de la température de fonctionnement d'une part, les problèmes posés par l'apparition de cancers liés à l'emploi de l'amiante d'autre part, laissent penser qu'un matériau de substitution devra être mis en œuvre dans le futur. La zircone, dont les tests de corrosion en autoclave ont donné satisfaction jusqu'à 200 °C, pourrait sans doute convenir si le coût des tissus baissait.

Conception des appareils industriels

Structures monopolaire et bipolaire

Le perfectionnement ultime est obtenu grâce aux électrodes bipolaires (*figure 3*) : une cellule d'électrolyse est définie par deux électrodes se faisant face et constituant les fonds. Chaque électrode est cathode sur une face et anode sur l'autre face. Les liaisons externes de cuve à cuve sont supprimées, la conduction s'opère à l'intérieur de l'électrode au travers de son épaisseur : la chute ohmique devient minimale. Cette conception se retrouve aujourd'hui sur tous les appareils industriels, à l'exception de ceux de Noranda (Canada) qui semble attachée à la structure monopolaire héritée de Cominco. Cette conception introduit cependant une difficulté : l'électrode présente une face en milieu oxydant (l'anode) et une face en milieu réducteur (la cathode). En milieu basique, le choix du matériau d'électrode devient alors fort limité. Jusqu'à 90 °C, l'acier doux muni d'un nickelage soigné du côté anodique convient parfaitement ; au-delà, les nickelages ne présentent pas une durée de vie suffisante, il devient nécessaire de faire appel au nickel massif.

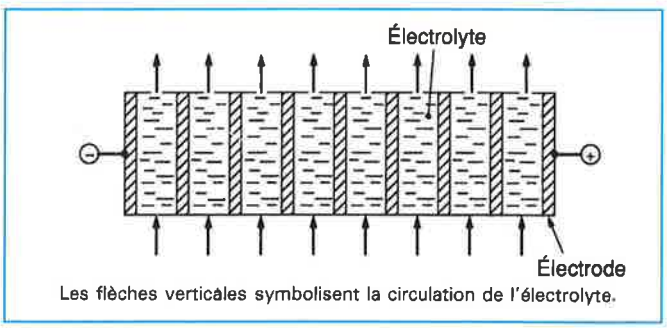

Figure 3 - **Électrolyseur à électrodes bipolaires.**

Contrôle des températures et des concentrations

Un électrolyseur industriel fonctionne en général sous une tension comprise entre 1,8 et 2,2 V, située au-dessus de la tension thermoneutre. La consommation énergétique est comprise entre 4,5 et 5 kWh/Nm^3 d'hydrogène. Le rendement énergétique est inférieur à 1 et il convient d'éliminer en permanence la chaleur dégagée liée aux irréversibilités. De plus, les réactions qui s'opèrent aux électrodes (*cf.* le paragraphe cinétique) engendrent des déséquilibres de concentration qu'il convient de compenser.

La circulation de l'électrolyte dans tous les compartiments anodiques et cathodiques assure le refroidissement des cellules et le maintien des concentrations ioniques. L'écart de température entre l'entrée et la sortie des cellules d'électrolyse est généralement compris entre 5 et 15 °C. Dans ces conditions, l'écart de concentrations ioniques entre l'anolyte et le catholyte demeure limité.

Appareils fonctionnant à pression atmosphérique

La majorité des appareils industriels (Demag, Bamag, Oerlikon, CJB, Norsk Hydro, Noranda, De Nora) opèrent sous une pression voisine de la pression atmosphérique.

Chaque cellule comporte plusieurs cadres empilés (*figure 4*). L'ensemble des cellules est maintenu par des tirants externes pourvus de rondelles élastiques destinées à compenser les écarts de dilatation entre les tirants à température fixe et l'empilement de cellules à température variable.

Après sortie de leurs dégazeurs respectifs, l'anolyte et le catholyte sont refroidis et remélangés avant réintroduction dans le collecteur d'entrée des cellules d'électrolyse. A la sortie de son séparateur, l'hydrogène est refroidi afin d'atteindre le point de rosée souhaité, subit une dévésiculation et passe sur un catalyseur de type *Déoxo* qui élimine par combustion les traces d'oxygène présentes. Une très grande pureté (> 99,99 % en volume) est alors atteinte.

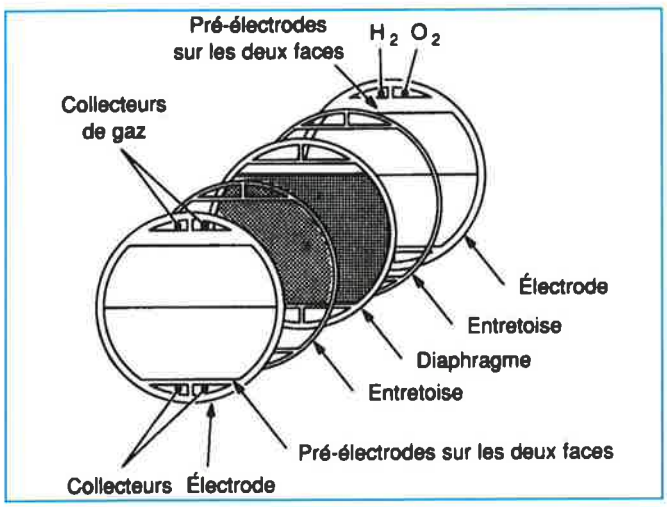

Figure 4 - **Vue éclatée d'une cellulle d'électrolyse (d'après document Norsk Hydro).**

Évolution de la technologie

• L'électrolyse de l'eau en milieu alcalin profite d'une longue expérience. Son développement futur s'appuiera essentiellement sur la mise au point et le développement de nouveaux matériaux permettant un fonctionnement à plus haute température autorisant une densité de courant plus importante sous une tension de cellule sensiblement constante.

• L'électrolyse en milieu acide connaît une nouvelle jeunesse avec les travaux de la General Electric Company sur les piles à combustibles. La principale caractéristique réside dans l'emploi d'une membrane cationique de type *Nafion* (polymère perfluoré d'acide sulfonique) et de catalyseurs à base de métaux précieux en cathode (noir de platine) et en anode. Actuellement, l'application principale porte sur la production de faibles quantités d'hydrogène très pur pour les laboratoires.

• L'électrolyse de la vapeur d'eau pourrait modifier totalement la technique : la tension de décomposition réversible chute de 1,23 V (à 25 °C) à 0,95 V (à 1 000 °C). Le support constituant le diaphragme serait alors constitué d'un oxyde électrolyte solide (zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium, par exemple), la cathode d'un dépôt de nickel fixé sur ce support et l'anode d'un dépôt d'oxyde mixte (oxyde d'indium stabilisé par de l'oxyde d'étain).

Aspects économiques et principales utilisations

Le coût des installations hors utilités et stockage varie, de 1 500 à 2 500 F/kW installé en fonction de la puissance et des constructeurs.

La puissance unitaire maximale par électrolyseur se situe entre 2,2 et 2,5 MW (Lurgi, Norsk Hydro).

Les électrolyseurs sont installés :

– en secours d'autres moyens de production d'hydrogène (unité chlore-soude) : par exemple pour la fabrication de rubis synthétique à Jarrie dans l'Isère (appareils Lurgi) ;

– pour alimenter des bouteilles d'hydrogène comprimé : appareils Bamag à Aubervilliers (Seine-Saint-Denis) ;

– pour l'hydrogène liquide d'Ariane V : appareils Norsk Hydro (5 MW ; 1 100 Nm^3/h d'hydrogène) à Waziers (Nord) ;

– pour stocker un excédent d'électricité produit par un barrage isolé : usine d'Assouan (Égypte).