

Mensuel
numéro

12

Décembre 2001

l'actualité chimique

L'hydrogène, carburant de demain ?

Numéro spécial en collaboration avec
l'Association Française de l'Hydrogène



Environmental friendly energy

FUEL CELL BUS

Marine Couvenc. 11-2001

sfc
société
française
de chimie

HYDROGÈNE ET PILE À COMBUSTIBLE : L'ÉNERGIE DE DEMAIN

Une préoccupation : l'environnement

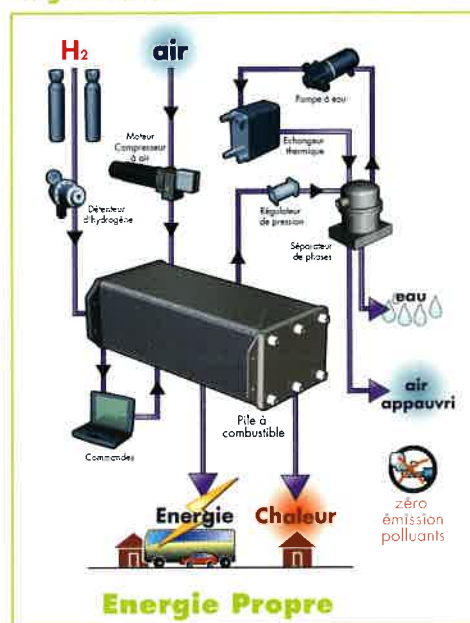
La prise de conscience des dégradations qui menacent la planète, le déclin annoncé des énergies fossiles face à une demande sans cesse croissante..., entraînent un nouvel élan d'intérêt pour la pile à combustible.

La pile à combustible : une histoire ancienne

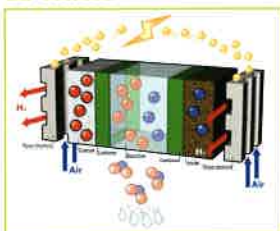
Inventée en 1839 par Sir William Grove, les récents développements et l'émergence de nouveaux matériaux permettent d'envisager différentes applications dans les domaines du transport public, du stationnaire et du petit portable.

Plus de 100 ans auront donc été nécessaires pour passer du stade de l'invention à celui de l'innovation !

Le générateur



La cellule



La pile



Axane : Leader européen de l'énergie propre

Mai 2001: Air Liquide et Nuvera créent AXANE

Sa mission : développer à l'échelon mondial des systèmes d'équipements complets de production d'énergie, à partir de piles à combustible alimentées par de l'hydrogène.

Ses marchés : Transport public, Applications stationnaires, Groupes électrogènes portables.

Les atouts de la pile à combustible

- Performante
- Fiable
- Silencieuse
- Non polluante
- Cogénération
- Autonomie
- Démarrage et connexion au réseau immédiat
- Rendement constant à tous les régimes

Générateurs Modulaires 30 A 200 kW Applications de transport

Bus Scania

Caractéristiques

- Technologie PEM - Zéro émission
- Architecture hybride
- PAC de 50 kW + 100 kW de batteries
- I = 400 A / U = 134 volts
- Consommation des auxiliaires : 8 % max.
- Autonomie : 400 kms
- Carburant : H₂ 350 bars



axane
FUEL CELL SYSTEMS

2, RUE DE CLÉMENTÈRE - BP 15 - 38360 SASSENAGE - FRANCE
TEL.: + 33 (0)4 76 43 60 47 - FAX: + 33 (0)4 76 43 60 28
www.axane.fr
info@axane.fr

Rédaction

Rédacteur en chef : Bernard Sillion

Rédactrice en chef adjointe : Séverine Bléneau

Secrétaire de rédaction, maquettiste, webmaster :
Évelyne Girard

Secrétaire de rédaction, activités de la SFC, BDE :
Roselyne Messal

Chargés de rubrique : Yves Dubosc (Livres et médias, Manifestations), Gilbert Schorsch (Industrie), Pierre Vermeulin (Chimie francophone)

Comité de rédaction : P. Aldebert (CNRS), P. Arpino (div. Chim. anal.), B. Badet (ICSN), X. Bataille (Histoire des sciences), E. Bordes (div. Cat.), J. Buendia (SCI), M. Carrega (div. Matér. polym.), G. Chambaud (com. interdiv. Enseignement), N. Cheymol (CPGE), J.-Cl. Daniel (GFP), J.-B. Donnet (ancien président de la SFC), R.-E. Eastes (ENS), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), Y. Gauduel (div. Chim. phys), J.-S. Girardon (club de jeunes), J.-F. Gruson (IFP), J.-F. Lambert (div. Cat.), A. Picot (Prévention des risques chimiques), D. Rutledge (div. Chim. anal.), G. Schorsch (SFC), F. Sécheresse (div. Chim. coord.), H. This (INRA-Collège de France), P. Vermeulin (CNRS), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel, D. Vivien (div. Chim. solide).

Journaliste stagiaire : Colin Droniou

Publication analysée ou indexée par : Chemical Abstracts, la base de données PASCAL.

Édition

Société Française de Chimie

E-mail : ac@sfc.fr - <http://www.sfc.fr>

Directeur de la publication : François Mathey, président de la Société Française de Chimie

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

Maquettage articles : e-Press, 197, Bd Zerkouti
20000 Casablanca (Maroc)

ISSN 0151 9093

Commission paritaire n° 0402 G 75884

Diffusion

EDP Sciences S.A.

7, avenue du Hoggar, PA de Courtaboeuf, BP 112,
91944 Les Ulis Cedex A. <http://www.edpsciences.org>
Tél. : 01 69 18 75 75 - Fax : 01 69 86 06 78

Marketing : Catherine Duval

Publicité : Céline Hoarau, EDP Sciences

Tél. : 01 55 42 80 52 - Fax : 01 46 33 21 06

hoarau@edpsciences.org

• Index des annonceurs : p. 89.

Couverture

Le bus PAC Scania, photo Axane. DR.

Illustrations : Marine Couderc ©

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

L'hydrogène, carburant propre ?

Fabrication, stockage, conversion en énergie

- 3** **Éditorial**
Le véhicule de demain : « trick or treat » ?, par **B. Sillion**
- 4** **Avant-propos**, par **T. Alleau**
- 5** **Présentation de l'Association Française de l'Hydrogène**
- 6** **En introduction**
 - 6** Quelques rappels concernant la situation mondiale dans le domaine de l'énergie, par **L. Debiais**
- 11** **Énergie et piles à combustible**
 - 11** Énergie, hydrogène et piles à combustible, par **G. Dupont-Roc, P. Schulz, P. Borg, M. Fouré et D. Le Breton**
- 17** **Production**
 - 17** L'hydrogène, par **L. Debiais**
 - 20** Production d'hydrogène à grande échelle à partir des hydrocarbures, par **J.-P. Jonchère et C. Baudoin**
 - 26** La production nucléaire de l'hydrogène, par **T. Alleau**
 - 29** La production d'hydrogène par transformation thermo-chimique de la biomasse, par **G. Claudet**
 - 34** Les aspects catalytiques de la production biotechnologique de l'hydrogène, par **Y. Nicolet et J.C. Fontecilla-Camps**
- 38** **Stockage et distribution**
 - 38** Transport et stockage de l'hydrogène liquide et gazeux, par **C. Millet**
 - 43** Les nanotubes de carbone et le stockage de l'hydrogène, par **F. Lamari Darkrim et P. Malbrunot**
- 48** **Piles à combustible**
 - 48** Les piles à combustible : des caractéristiques aux domaines d'applications, par **T. Alleau et F. Barbier**
 - 58** Les piles à méthanol direct, par **J.-C. Dubois**
- 63** **Applications aux transports terrestres**
 - 63** La pile à combustible. Applications aux transports terrestres urbains, par **D. Corgier**
 - 68** Emploi de l'hydrogène pour les véhicules particuliers, par **J.-P. Hermann et F. Heurtaux**
- 74** **Hydrogène et espace**
 - 74** Propulsion spatiale : l'hydrogène, un carburant léger pour moteurs lourds, par **P. Buffet**
- 81** **Projet de recherche**
 - 81** Hydrogène et pile à combustible. Les projets de recherche européens et français, par **F. Barbier**
- 87** **Informations générales**
- 88** **Manifestations**
- 91** **Activités de la SFC**
- 95** **Index**

Tarifs 2001 - L'Actualité Chimique (11 numéros par an)

Particuliers/institutions

France 1 100 FF (167,69 €)
Étranger 1 325 FF (201,99 €)

Étudiants*

France 420 FF (64,02 €)
Étranger 660 FF (100,61 €)

[*] sur présentation de la carte d'étudiant

Membres de la SFC

nous consulter

Abonnement

Société Française de Chimie, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 60 - Fax : 01 40 46 71 61

Prix de vente au numéro : 120 FF (18,29 €)



L'Actualité Chimique

Le Journal de la Chimie Francophone

Recommandations aux auteurs

I - Nature et contenu des articles

L'Actualité Chimique est un périodique qui vise essentiellement à assurer des **échanges** de connaissances, d'idées, de points de vue entre chercheurs, industriels, professeurs de l'enseignement supérieur ou secondaire et étudiants.

En conséquence, la revue présente des **articles scientifiques de haut niveau** relatifs notamment à des avancées importantes des connaissances ou des procédés industriels, des **textes relativement brefs** (au maximum 10 à 15 pages dactylographiées avec double interligne), rédigés en français sauf exception, **actuels, accessibles à l'ensemble des lecteurs**, ne comportant que la bibliographie essentielle (15 à 20 références au maximum).

Les textes publiés dans *L'Actualité Chimique* sont destinés, en général, à être lus par des chimistes non spécialisés dans votre domaine. Il est donc indispensable d'éviter toute rédaction ésotérique et d'expliquer toute abréviation.

Ces textes sont référencés dans *Chemical Abstract*.

Modèle des références

[1] Leclercq M., Jacques J., *Nouv. J. Chim.*, **1979**, 3, p. 629.

[2] Martin M.L., Martin G.G., *NMR Basic Principles and Progress*, H.F. Linkens, J.F. Johnson, Springer-Verlag, Berlin, **1990**.

[3] Costante J., thèse de doctorat (ENS Lyon), **1996**.

II - Recommandations d'ordre technique

Les manuscrits soumis à *L'Actualité Chimique* doivent nous parvenir sous deux formes :

. Sur trace papier, en 3 exemplaires

Tableaux, figures et références sont appelés dans le texte.

Les tableaux, figures, photos et éventuellement illustrations, de préférence **en couleur**, sont présentés séparément et accompagnés d'une légende en français (comme le texte apparaissant dans les figures). Les illustrations sont à envoyer sous format word, tiff, jpg, avec une bonne résolution s'il s'agit d'un scan (300 dpi minimum). Si cela n'est pas possible, vous pouvez joindre un original de bonne qualité qui pourra être scanné.

Des **encadrés** explicitant ou mettant en relief un principe ou un fait particulier sont les bienvenus.

. Sur disquette ou par voie électronique

De préférence, en Word Mac ou PC. Sinon, merci de préciser sur la disquette le nom du ou des logiciel(s) utilisé(s), ainsi que leur version.

Important

Tout manuscrit doit être accompagné :

- d'un **résumé français** et d'un **résumé anglais** (pas plus de 10 lignes dactylographiées), pour une diffusion maximale de la revue,
- de la **traduction du titre en anglais**,
- de **mots-clés** (maximum 5), en français et en anglais,
- des renseignements suivants : **nom, prénom et fonction** (professeur, ingénieur, etc.) de chacun des auteurs ainsi que l'**adresse** complète avec le **téléphone**, le **Fax** et l'**adresse électronique**.
- une **photo d'identité en couleur** des auteurs (envoyée sous format électronique tiff ou jpg, résolution minimum 300 dpi, ou par courrier).

L'Actualité Chimique
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
Tél. : 01 40 46 71 60 - Fax : 01 40 46 71 61.
E-mail : ac@sfc.fr
Serveur : <http://www.sfc.fr>

Le véhicule de demain : « trick or treat »* ?

Le 7 novembre 2001, la Société de Conseil et de Prospective Scientifique (SCPS) a organisé à la Maison de la Chimie, un colloque sur « les générateurs électrochimiques et nouvelles générations de véhicules¹ ». Cette journée a été l'occasion de confronter les points de vue sur la conception des véhicules de demain. Il est apparu clairement que de très importants progrès avaient été réalisés dans les accumulateurs depuis ceux au plomb jusqu'aux plus récents qui fonctionnent en milieu alcalin. Mais on voyait avec autant de clarté qu'aucun argument décisif ne permettait de prédire quel serait à moyen terme (horizon 2010-2020) la source d'énergie utilisée pour la propulsion des véhicules, en association ou en remplacement du classique moteur à combustion interne.

Accumulateurs seuls ou systèmes hybrides avec accumulateur et moteur à combustion interne ? Pile à combustible ou hybride avec pile à combustible et batterie ? Les solutions présentent avantages et inconvénients.

Parmi les questionnements portant sur la pile à combustible, le point le plus important est sans doute celui qui concerne le combustible. Le débat porte en particulier sur la question de savoir si l'hydrogène doit être embarqué ou produit à l'aide d'un reformeur placé en amont de la pile et destiné à transformer les hydrocarbures ou le méthanol.

Faire le point sur l'hydrogène est donc une question d'actualité et nous sommes heureux d'accueillir une réflexion globale sur le sujet, réflexion coordonnée par l'Association Française de l'Hydrogène.

Certains aspects tels que la production par électrolyse de l'eau, le stockage sous forme d'hydrure ou les applications stationnaires de la pile à combustible n'ont pas été traités ici, ils le seront dans de prochains numéros.



Joyeux Noël à toutes et à tous.

Bernard Sillion
Rédacteur en chef

*Expression utilisée par les enfants à l'occasion d'Halloween, que l'on peut traduire ici par « supercherie ou régal ».

¹On trouvera le programme de cette journée à la rubrique Informations générales, p. 87.

Avant-propos

Le monde a besoin d'énergie pour vivre. Sa population croît et la demande énergétique va croître encore davantage du fait des besoins des pays en voie de développement. Aujourd'hui, cette énergie est apportée à plus de 80 % par les énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz). Or cette situation est confrontée à deux graves problèmes :

- les réserves s'épuisent (il ne nous en reste plus que pour seulement quelques dizaines d'années au prix actuel) ;
- l'exploitation de ce type d'énergie conduit inexorablement à un relâchement très important de gaz carbonique que notre planète ne peut plus tolérer sans modifications profondes de notre environnement (l'effet de serre).

■ L'une seule de ces deux raisons aurait suffi à déclencher une prise de conscience générale de la nécessité de changer profondément notre système énergétique :

- il faut transférer notre source fossile vers une combinaison des deux autres possibles : les énergies renouvelables et l'énergie nucléaire ;
- il faut se préparer à la mise en place d'un nouveau vecteur énergétique qui remplacera le gaz naturel (et le pétrole) pour assister le vecteur électricité : ce sera **l'hydrogène**.

■ Le temps qui nous reste n'est pas assez long pour retarder davantage les études nécessaires à la résolution de tous les problèmes technologiques,

économiques, géopolitiques, sociaux et réglementaires issus de cette situation nouvelle.

■ Ce numéro spécial consacré à l'hydrogène n'a pas l'ambition de passer en revue l'ensemble de ces problèmes mais se limite aux aspects techniques liés à la production, au transport, à la distribution, au stockage et à l'utilisation de l'hydrogène à partir de ces nouvelles sources primaires. Ces sujets animent les activités de très nombreux laboratoires de recherche dans le monde, et en particulier en France, et déjà plusieurs industriels investissent des sommes considérables pour amener certaines de ces technologies à maturité.

■ De nombreux spécialistes n'hésitent plus maintenant à affirmer que le milieu du XXI^e siècle sera le début de l'ère de l'hydrogène ; j'en suis – avec tous les membres de l'Association Française de l'Hydrogène – absolument convaincu.

La disparition d'une énergie fossile aussi polluante que très inégalement répartie, pour d'autres sources plus propres et mieux distribuées est le signal de départ attendu d'une vie plus saine dans un paysage géographique stabilisé et géopolitique probablement moins perturbé.

Thierry Alleau
Président de l'Association
Française de l'Hydrogène



L'Association Française de l'Hydrogène

■ Face :

- à la pollution croissante des villes,
- au problème préoccupant de l'effet de serre,
- à l'impossibilité pratique de stocker les énergies d'origine non fossile,

l'hydrogène, vecteur d'énergie propre, est appelé à jouer un rôle essentiel dans les systèmes énergétiques du futur.

■ **L'Association Française de l'Hydrogène (AFH2)**, créée en 1998, réunit des institutions, des laboratoires, des entreprises et des spécialistes, en vue de promouvoir le développement et l'utilisation de ce carburant du XXI^e siècle.

Elle s'est donné plusieurs missions :

1 – L'information

L'AFH2 :

- collecte et diffuse à tous ses membres de l'information scientifique, technique, réglementaire et législative ;
- développe des échanges et actions concertées entre ses membres ;
- recense le potentiel des organismes membres, ainsi que celui de l'ensemble de la communauté scientifique et industrielle française ;
- informe les élus et les administrations, les industriels, ou les enseignants, chercheurs et étudiants ;
- informe le public à travers les médias, des conférences ou des expositions.

2 – La représentation

L'AFH2 :

- soutient les actions de ses membres pour la mise en place, en France, d'un « Programme Hydrogène » ;
- est présente auprès de certaines organisations internationales pour développer des réseaux, soutenir des projets, faire évoluer la réglementation et favoriser la participation française aux programmes de R & D ;
- établit et suit des relations avec les associations similaires d'Europe et du reste du monde.

3 – Le rôle d'expert

L'AFH2 mène des analyses et des réflexions, à travers des groupes de travail, en vue :

- de faire un état des connaissances associées à l'hydrogène,
- d'identifier des actions de R & D,
- de proposer des démonstrations,
- d'agir auprès des structures de normalisation pour susciter ou participer à l'élaboration de normes et de documentations techniques.

4 – La formation et l'enseignement

L'AFH2 :

- encourage à la formation de jeunes chercheurs, techniciens et ingénieurs, par des aides appropriées,
- participe à l'enseignement des techniques associées à l'hydrogène.

■ Les domaines dans lesquels intervient l'AFH2 sont les suivants :

- la production à partir de diverses sources d'énergie primaire et l'impact sur l'environnement,
- les modes de distribution et de stockage,
- les procédés d'utilisation : combustion et production directe d'électricité,
- les applications à l'habitat, au transport et à l'industrie,
- la sécurité et la réglementation.

■ Sociétés et organismes membres de l'AFH2 :

Air Liquide, ALPHEA, AFNOR, Commissariat à l'Énergie Atomique, Centre National d'Études Spatiales, CNIM, Compagnie Fluviale de Transports, CSGIMAC, Cynergie, Gaz de France, Institut Français du Pétrole, INERIS, ISMCM, Sagim, SAT Linde, SCI, Snecma Moteurs, Technicatome, Thalès E&C, TotalFinaElf.

■ Association Française de l'Hydrogène

28, rue Saint-Dominique – 75007 Paris.

Tél. : 01 53 59 02 11. Fax : 01 45 55 40 33.

E-mail : afhparis@aol.com

www.afh2.org



EN INTRODUCTION...

Quelques rappels concernant la situation mondiale dans le domaine de l'énergie

Louis Debiais

Pour cadrer les réflexions sur la place que l'hydrogène pourrait être amené à prendre dans les prochaines décades dans le domaine de l'énergie, nous voudrions succinctement rappeler la situation et les principales caractéristiques de cette industrie aux premières années du XXI^e siècle.

Dans un monde dominé par la compétition entre les nations ou les grands blocs économiques, les **politiques énergétiques** sont d'une importance vitale.

Leur pertinence et le succès de leur mise en œuvre conditionnent la puissance industrielle, la prospérité économique et le bien-être des populations.

L'énergie : une industrie lourde

La production et la distribution des besoins de la planète en énergie présentent toutes les caractéristiques d'une industrie très lourde :

- par le coût de la recherche et de la mise en exploitation des gisements fossiles,
- par les infrastructures qu'elle demande : transport maritime, installations portuaires, plates-formes d'exploitation, pipelines...
- par le coût des installations de transformation : raffineries, centrales électriques thermiques ou nucléaires...
- par le poids des réseaux de distribution (gaz, électricité, carburants...).

Les chiffres d'affaires sont énormes. La valeur des énergies primaires est de l'ordre de 2 000 milliards d'euros par an sans compter la valeur ajoutée par les transformations et la distribution.

L'industrie de l'énergie a de ce fait une très grande inertie et les modifications d'une politique énergétique demandent beaucoup de temps et beaucoup d'argent. Ses inflexions ne peuvent être que lentes et progressives.

La production mondiale d'énergie est aujourd'hui essentiellement basée sur des combustibles fossiles

Globalement et en privilégiant davantage les ordres de grandeur que la précision statistique, la consommation mondiale d'énergie primaire exprimée en tonnes d'équivalent pétrole (tep) se monte à l'orée du XXI^e siècle à **10 milliards de tep/an** qui se répartissent entre les différentes sources (*tableau I*).

Une première remarque s'impose : **pétrole, charbon et gaz naturel** – trois combustibles fossiles – représentent aujourd'hui **90 %** de la demande en énergie primaire.

Dans les 10 % restant, nous trouvons **l'énergie nucléaire** pour environ **6 %**. Elle est encore essentiellement basée sur la fission de l'uranium 235

Tableau I - Consommation mondiale et répartition des sources d'énergie primaire (exprimée en milliards de tep).

	Milliards de tep	Pourcentage
Consommation mondiale d'énergie primaire	10	100 %
dont		
Pétrole	4,0	40 %
Charbon	2,7	27 %
Gaz naturel	2,3	23 %
Autres sources primaires (nucléaire, hydraulique et autres énergies renouvelables)	1,0	10 %



dont les ressources sont limitées et ne peut de ce fait être considérée comme une énergie renouvelable.

Aujourd'hui, la **consommation mondiale** d'énergie primaire est donc pour **96 % basée sur des sources non renouvelables**.

Seule l'**électricité hydraulique (3 %)** et les quelques productions par les technologies en cours de développement (éolien, photovoltaïque, biomasse...) peuvent être considérées comme des énergies renouvelables.

Les perspectives d'évolution de la demande globale d'énergie primaire dans les prochaines décades

Consommation d'énergie primaire par habitant dans les différentes zones économiques

La **consommation d'énergie primaire par habitant exprimée en tonnes d'équivalent pétrole par habitant (tep/h)** est un indice caractéristique du développement et de la prospérité d'une zone économique. Si on l'examine sur un plan mondial, on est frappé par la très grande disparité des situations (*tableau II*).

Tableau II - Consommation d'énergie primaire par habitant et par an.

Zone économique	Consommations d'énergies primaires par habitant (tep/h)
Amérique du Nord	6,5
dont États-Unis	8,1
Amérique Latine	1,1
Europe de l'Ouest	3,4
dont Allemagne	5,9
France	4,2
Italie	2,8
Afrique	0,6
Moyen-Orient	2,3
Extrême-Orient	0,9
dont Chine	0,9
Japon	4,1
Monde	1,7

Les chiffres moyens par habitant vont de 0,6 tep/h pour l'Afrique à plus de 8 tep/h pour les États-Unis. Ces écarts sont énormes. Ils montrent qu'une large partie de la population mondiale n'a pratiquement pas accès à l'énergie.

Conséquences attendues sur l'évolution de la demande mondiale

Sous l'effet :

- de la réduction de ces inégalités,
- de l'accroissement de la population mondiale,
- des efforts des pays en voie de développement pour combler leur retard économique,
- du maintien d'une légère croissance de la demande énergétique dans les pays développés,

la demande mondiale d'énergie primaire poursuit sa croissance et sa répartition géographique se modifie.

C'est ainsi que la zone Asie-Pacifique absorbe aujourd'hui plus de 30 % de la consommation mondiale contre moins de 20 % au début des années 70.

Corrélativement, le poids relatif des régions développées diminue (États-Unis de 28 à 22 %, Union Européenne de 19 à 15 %) pour la période de 1970 à 2000.

La croissance très soutenue de 1960 à 1973 (de l'ordre de 5 % par an) a été par la suite affectée par les chocs pétroliers et les variations de la conjoncture économique qui y ont été associées. Mais elle reste globalement nettement positive.

Les experts tablent sur une croissance moyenne comprise entre 1 et 2 % par an pour les prochaines décennies, ce qui conduit à prévoir le **doublment de la demande mondiale dans les 4 ou 5 prochaines décades**.

Énergie, environnement et opinions publiques

La production d'énergie a des impacts notables sur l'environnement et se trouve de ce fait confrontée aux réactions critiques des opinions publiques.

Le CO₂ et l'effet de serre

L'augmentation de la teneur en CO₂ dans l'atmosphère constatée depuis plus d'un siècle et son accélération au cours des dernières décades sont, sans nul doute, liées à l'activité humaine et en premier lieu à la production d'énergie.

L'accroissement de « l'effet de serre » qui en résulte provoque une élévation de la température moyenne du globe.



EN INTRODUCTION...

C'est ainsi qu'au cours du XX^e siècle, la température moyenne de l'air à la surface du globe a augmenté d'environ 0,5 °C et induit des changements climatiques dont les effets à long terme pourraient être dramatiques pour la planète (augmentation de la température moyenne de plusieurs degrés centigrades au cours du XXI^e siècle, fonte des glaces polaires, élévation notable du niveau des mers, modification des courants marins, augmentation des précipitations, des tornades...).

Sous l'égide de l'ONU, le sommet de Rio en 1992 et le protocole de Kyoto en 1997 ont conduit à des accords internationaux visant à stabiliser les émissions globales à l'échéance 2008-2012 aux niveaux de celles de l'année 1990.

Dans ces accords, les pays industriels s'engagent à réduire en moyenne leurs émissions de 5,2 % et pour sa part, l'Union Européenne s'est engagée sur une réduction de 8 %.

Ces accords internationaux traduisent le devoir moral de notre génération de lutter contre l'augmentation de la teneur de l'atmosphère en CO₂ afin de limiter pour les générations futures les conséquences catastrophiques des changements climatiques dus à l'effet de serre.

Même si la ratification et l'application de ces accords rencontrent des difficultés, ils auront un impact considérable sur l'industrie de l'énergie.

Les pollutions au niveau local

La tendance généralisée à la concentration des populations dans de grandes agglomérations urbaines induit – pour satisfaire leurs besoins en énergie – d'importantes pollutions qui ont des conséquences en matière de santé humaine.

Les transports, qui représentent une part notable de la demande en énergie, contribuent pour une part importante à ces pollutions urbaines (à titre d'exemple, les transports comptent en France pour 25 % dans la consommation d'énergie primaire : 52 millions de tep pour un total de 210 millions de tep).

Aussi entraînent-ils dans les agglomérations urbaines, en plus des émissions de CO₂, des émissions de gaz polluants (SO₂, NO_x, CO, CH₄, COV...) et de particules carbonées. L'opinion publique est de plus en plus concernée par les conséquences de ces pollutions sur la santé des populations urbaines.

Malgré les efforts déployés par les constructeurs automobiles pour l'amélioration des rendements des moteurs et le traitement de leurs effluents, l'augmentation du nombre des véhicules et la tendance à la concentration urbaine rendent problématique l'amélioration de cette situation.

Politique énergétique et opinions publiques

Les citoyens consommateurs d'énergie étant aussi des électeurs, les courants d'opinion concernant l'impact de la production d'énergie sur l'environnement peuvent avoir une répercussion sur la définition par les pouvoirs publics des politiques énergétiques.

La réduction des émissions de CO₂ pour limiter l'ampleur des changements climatiques et la réduction des pollutions dans les agglomérations par les SO₂, NO_x, CO, COV, particules, sont en général bien acceptées par l'opinion publique, même s'il peut y avoir des débats passionnés sur les mesures les plus appropriées pour atteindre les objectifs souhaités.

En revanche, pour des raisons qui sont parfois discutables, l'opinion publique est très partagée sur le développement de l'énergie nucléaire.

Les principaux reproches portent sur les solutions proposées pour le traitement et le stockage des déchets radioactifs. Ces réactions de l'opinion ont pour conséquence, dans un certain nombre de pays développés, l'arrêt programmé de toute activité dans le domaine de la production nucléaire d'électricité (Allemagne, Belgique, Suisse, Suède...).

Bien qu'il y ait souvent une part d'irrationalité dans les réactions de l'opinion publique, elles ne peuvent pas laisser indifférents les pouvoirs publics chargés de l'élaboration des politiques énergétiques.

Indépendance énergétique

La répartition des zones productrices d'énergies primaires est sensiblement différente de celle des zones consommatrices. De ce fait, les différentes zones économiques sont dans des situations très différentes. Chacune souhaite évidemment jouir du taux d'indépendance énergétique maximum.

Cependant, malgré le développement de l'énergie nucléaire, la découverte et l'exploitation des gisements d'hydrocarbure de la Mer du Nord, le taux d'indépendance de l'Union Européenne n'atteint que 54 %.

La France, dépourvue de ressources en combustibles fossiles, a réussi à porter son taux d'indépendance aux environs de 50 % grâce au succès du développement de son programme nucléaire.

Ce taux d'indépendance atteint 80 % aux États-Unis mais il n'est que de 20 % pour le Japon.

En revanche, la zone Moyen-Orient produit entre trois et quatre fois plus d'énergie primaire qu'elle n'en consomme.



Tableau III - Réserves d'énergies primaires fossiles.

	Réserves mondiales prouvées exprimées en milliards de tep (Gtep)	Consommation annuelle en 2000 (en Gtep)	Durée (au rythme de la consommation actuelle)	Remarques
Pétrole	env. 160 Gtep	4,0 Gtep	env. 40 ans	75 % des réserves sont localisées dans les pays de l'OPEP
Gaz naturel	env. 135 Gtep	2,3 Gtep	env. 60 ans	
Charbon	env. 550 Gtep	2,7 Gtep	env. 200 ans	

Cette situation a pour conséquence des flux commerciaux importants entre zones déficitaires et zones excédentaires. Elle implique également des investissements pour les infrastructures qu'elle nécessite (stockages, installations portuaires, réseaux de pipelines...), et elle comporte des risques en période de tension internationale.

Les combustibles fossiles : où en sommes-nous des réserves ?

Par des calculs simples – voire simplistes – qui consistent à faire le **ratio des réserves prouvées** par **la consommation constatée** aujourd'hui, on arrive à un nombre d'années qui caractérise la durée des réserves fossiles.

Bien entendu, ce chiffre n'a pas une signification absolue car les deux termes du ratio peuvent évoluer :

- les progrès dans la recherche et l'exploitation des gisements ont tendance à augmenter le taux de récupération et donc le volume des réserves prouvées et la durée de l'exploitation ;
- nous avons vu d'autre part que nous nous attendions dans les prochaines décennies au doublement de la consommation annuelle, ce qui a évidemment l'effet inverse.

Le *tableau III* résume la situation en ce qui concerne les hydrocarbures et le charbon.

En ce qui concerne l'uranium 235, au rythme actuel de production d'énergie nucléaire (qui ne représente que 6 % de la demande mondiale), la durée des réserves est estimée à 70 ans.

Ces chiffres sont préoccupants. D'autant que pour le pétrole, 2/3 des réserves sont situées au Moyen-Orient et 75 % dans les pays de l'OPEP.

Nous risquons dans un futur proche d'être confrontés à des pénuries et à de fortes augmentations de prix.

Quelles politiques énergétiques retenir pour faire face à cette situation ?

Bien que les situations particulières des différents pays ou zones économiques soient très diverses, l'élaboration des politiques énergétiques conduit à des compromis raisonnés entre trois impératifs qui sont dans une certaine mesure contradictoires :

- assurer la sécurité des approvisionnements en énergies primaires,
- réduire les nuisances environnementales liées à la production d'énergie,
- produire et distribuer l'énergie aux conditions économiques les plus compétitives.

Nous avons vu que nous nous attendions à un doublement de la demande dans les prochaines décades. Il est clair que la simple poursuite des schémas et politiques énergétiques actuels conduit à une triple impasse :

- sur le plan du contrôle des émissions de CO₂ et des changements climatiques qu'elles induisent,
- sur le plan de la pollution dans les agglomérations urbaines,
- sur le plan de la disponibilité (et donc des prix) des combustibles fossiles et tout d'abord du pétrole, la première aujourd'hui des ressources énergétiques (40 % du total).

Il va donc falloir changer progressivement la nature et le « mixte » des énergies primaires, réduire la part des sources d'énergies fossiles, développer la part des énergies renouvelables (biomasse, solaire, éolien...) qui sont aujourd'hui négligeables dans le bilan global et se préparer à des échéances plus lointaines où l'humanité devra produire la quasi-totalité de ses besoins énergétiques à partir de l'énergie rayonnée par le soleil.



EN INTRODUCTION...

Il faut s'en préoccuper dès maintenant car quelques dizaines d'années (représentant la durée des réserves) est un temps très court pour modifier profondément une industrie ayant la lourdeur de l'énergie, pour développer les technologies et modifier les infrastructures permettant aux énergies renouvelables de s'introduire de façon substantielle dans le bilan global des sources énergétiques.

Dans ce contexte, à côté du vecteur énergétique fondamental que représente l'électricité, l'hydrogène

- qui est compatible avec toutes les autres sources d'énergie,
- qui en permet le stockage et la distribution,
- qui – grâce aux performances des piles à combustible – améliore les rendements et supprime toute pollution,

prendra une place décisive dans les systèmes énergétiques de demain.

Bibliographie

- *Hydrogen, today and tomorrow*, IEA Greenhouse gas R&D Programme, avril 1999.

- Galley R., Gatignol C., *Les perspectives offertes par la technologie de la pile à combustible*, Office Parlementaire d'Évaluation des Choix Scientifiques et Technologiques, juillet 2001.
- Seth Dunn, *Hydrogen futures – toward a sustainable energy system*, Worldwatch paper 157, août 2001.
- *European Fuel Cell Projects 1995-2000*, European Commission, Directorate General for Research.
- *L'énergie, chiffres clés*, Observatoire de l'Énergie DGEMP, Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, édition 1999/2000.
- *Clefs*, CEA, n° 44, hiver 2000-2001.
- *Énergies et matières premières*, Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, n° 17, 3^e trimestre 2001.



Louis Debiais

est ingénieur et docteur es sciences.
Il est membre du bureau de l'Association Française de l'Hydrogène.



Énergie, hydrogène et piles à combustible

Georges Dupont-Roc, Philippe Schulz, Patrick Borg, Michel Fouré et Daniel Le Breton. Task-force Hydrogène-piles à combustible, TotalFinaElf

Summary Energy, hydrogen and fuel cells

Fossil fuels already provide and will still provide in the next decades the energy needed to sustain the economic growth. However, extending the access to mobility to mankind while curbing emissions, will require to complement and diversify the transportation and fuel resources. In the long term, hydrogen could become a major carrier to bring to the market a variety of primary energy sources, including renewables, depending on environmental and/or local constraints. Such a transition would underpin a move towards a sustainable energy system.

Mots-clés Énergie, hydrogène, pile à combustible, transport, microgénération.

Key-words Energy, hydrogen, fuel cell, transportation, distributed power generation.

Le contexte : transitions du système énergétique et développement durable

Le concept du développement durable vise à « satisfaire les besoins du présent sans hypothéquer la capacité des générations futures à satisfaire leurs propres besoins ». Essentiellement, il s'agit d'atteindre une amélioration durable de la qualité de la vie, aussi bien dans les pays de l'OCDE, que dans ceux en transition ou en développement. Comme montré par Louis Debiais dans l'article précédent, les combustibles ont fourni et fourniront encore pendant de nombreuses années une contribution essentielle au développement économique et au bien-être de l'humanité. Cependant, ils sont souvent perçus comme une ressource finie et économiquement limitée, dont l'usage a une influence importante sur l'environnement local et global : émissions de composés polluants, contribution à l'effet de serre.

Les grands groupes internationaux actifs dans le marché de l'énergie et des matériaux – pétroliers, électriciens, gaziers, chimistes, fabricants d'équipements ou d'automobiles – ont tous défini des programmes d'activités dont les orientations à long terme tentent d'apporter des éléments de réponse à ces préoccupations.

En ce qui concerne l'usage de l'électricité et des combustibles pour le transport, il existe aujourd'hui un contraste important entre l'OCDE et les pays en développement, directement lié au développement économique. Par exemple, pour amener l'ensemble des pays en développement au niveau actuel de l'Europe, il faudrait tripler la production mondiale d'électricité et quadrupler celle d'hydrocarbures pour les transports personnels (figure 1).

La diversification des sources d'énergie est une caractéristique fondamentale de l'évolution du

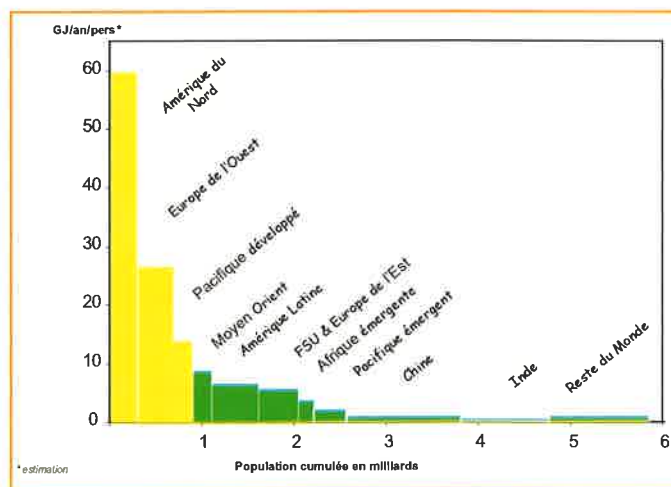


Figure 1 - Usage combustible transport personnel.

système énergétique depuis le début de la révolution industrielle : bois, charbon, pétrole et gaz, nucléaire, éolien, solaire... **Le système hydrogène-piles à combustible pourrait devenir à terme un des vecteurs majeurs de commercialisation de l'ensemble des énergies primaires, de manière flexible, tout en minimisant la formation de composés polluants et de gaz à effet de serre.**

La chaîne hydrogène

L'hydrogène est un vecteur énergétique comme l'électricité : contrairement aux sources primaires d'énergie, il doit être fabriqué avant d'être stocké et utilisé. L'hydrogène est aujourd'hui essentiellement obtenu à partir d'hydrocarbures – vaporeformage du gaz naturel ou gazéification (résidus pétroliers, charbon, biomasse) – ou encore par électrolyse de l'eau. Ces différents procédés varient en termes de complexité, de rendement, de pureté et de coût de l'hydrogène obtenu.



ÉNERGIE ET PILES À COMBUSTIBLE

Les transitions du système énergétique

Comme le montre la *figure 2*, au début du siècle, le charbon venait juste de dépasser le bois comme source d'énergie principale avec 55 % du marché et s'affichait comme la ressource dominante de l'avenir. Le pétrole atteignait 2 % de part de marché après 40 ans de développement chaotique et une image d'industrie précaire. Quarante années plus tard, il atteignait 25 %, permettant la mobilité terrestre et aérienne et donc la conquête du globe.

Les États-Unis comptaient 8 000 voitures en 1900 et 17 millions en 1925, une croissance annuelle de 30 %. La généralisation de la mobilité individuelle répondit essentiellement à un désir de liberté, satisfait grâce à un vecteur énergétique puissant, facile à mettre en œuvre, et au faible coût de la production des automobiles à la chaîne, aidé par l'accès généralisé au crédit individuel. Le développement de l'ensemble était soutenu par un cercle vertueux de progrès scientifiques et technologiques en mécanique, thermodynamique, métallurgie, et chimie des polymères.

En 1951 aux États-Unis, un pilote de 300 kW prouva le concept de production d'électricité à partir de l'énergie nucléaire. En 1954, l'Atomic Energy Act encouragea l'industrie privée à développer, construire et opérer des centrales

nucléaires. Dans les pays industrialisés, des programmes sponsorisés par les gouvernements permirent de tester de nombreux concepts. La taille des installations passa de 80 MW à 400 MW entre le début et la fin des années 60, puis atteignit 900 MW vers la mi-70 et 1 300 MW mi-80. La part du nucléaire, exprimée en énergie primaire, s'est accrue de 4 % à 11 % au cours des vingt dernières années dans l'OCDE.

D'autres transitions du système énergétique verront le jour au cours des prochaines décennies pour permettre à l'humanité d'atteindre une amélioration permanente de la qualité de la vie, aussi bien dans les pays industrialisés, émergents ou en développement.

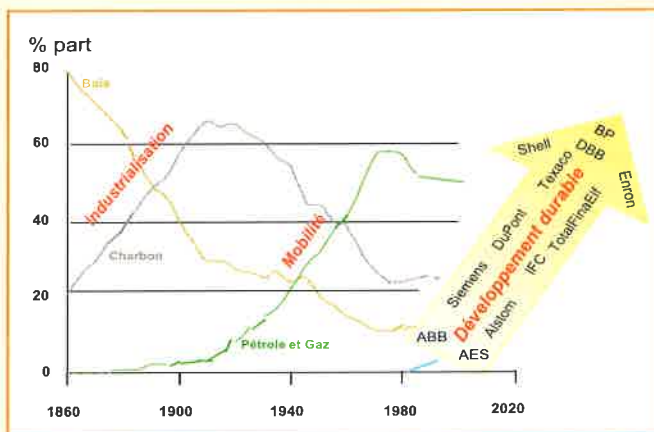


Figure 2 - Développement durable : nouvelle transition.

Dans les schémas actuels de fabrication, l'hydrogène est produit dans des unités centralisées, puis utilisé sur site ou transporté sur route ou par pipeline. Certains procédés (réformage, électrolyse) ont fait l'objet de développements ces dernières années pour permettre des fabrications délocalisées en quantité et qualité suffisantes pour alimenter une flotte captive de véhicules à hydrogène (pile à combustible ou moteur thermique). L'hydrogène pur est en effet un vecteur énergétique sophistiqué qui conduit à des rendements énergétiques élevés, en limitant les réactions secondaires à sa transformation en eau (oxydation ou combustion) et donc les émissions polluantes (oxydes d'azote, hydrocarbures imbrûlés, particules, CO₂).

Hors l'aspect réglementaire, la barrière principale à l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique réside dans les contraintes physiques associées à la logistique de distribution et le coût élevé qui en résulte. Aujourd'hui, il existe quatre

façons de transporter de l'hydrogène : gazeux par pipe, gazeux comprimé en semi-remorque, gazeux par bouteille ou liquide (transport cryogénique). C'est sous sa forme liquide que la densité énergétique par unité de volume est la plus élevée, mais la liquéfaction utilise environ 35 % de l'énergie contenue.

Ainsi, le choix des modes de production, de stockage et des filières de distribution aura donc des répercussions sur les coûts de l'hydrogène et sur les investissements à consentir.

Les enjeux technologiques des piles à combustible

Principe de fonctionnement

Une pile à combustible est un convertisseur continu et direct de l'énergie chimique du combustible en électricité, chaleur et eau par des réactions

ÉNERGIE ET PILES À COMBUSTIBLE



électrochimiques d'oxydoréduction, dont le principe de fonctionnement est notamment illustré dans l'article de Françoise Barbier et Thierry Alleau.

Au cours des dernières années, quelques centaines d'applications commerciales ont été développées pour des marchés de niche justifiant une qualité et un prix élevé de l'électricité (centres de traitement informatique, banques...). Il s'agit essentiellement d'installations utilisant des électrolytes liquides (acide phosphorique ou carbonates fondus). Leur taille est importante et le coût élevé (4 000 € par kW installé). Cette filière ne constitue cependant qu'une étape vers l'industrialisation de deux technologies jugées prometteuses :

- les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC), fonctionnant à 80 °C environ,
- les piles à oxyde solide (SOFC), fonctionnant à une température supérieure à 700 °C.

Ces filières offrent un meilleur potentiel de miniaturisation et de simplicité de mise en œuvre, grâce au remplacement de l'électrolyte liquide par une membrane solide en polymère ou céramique, et sont présentées en détail dans d'autres articles de cette revue.

Les quelques centaines de systèmes commercialisés à ce jour pour les applications stationnaires ont montré une fiabilité et une qualité du courant produit élevées, sans émissions de particules ou d'oxydes d'azote ou de soufre. Les technologies actuellement mises en œuvre permettent d'obtenir un rendement système de l'ordre de 40 % et des puissances spécifiques atteignant 20 kW/m³. Les efforts en cours devraient permettre d'améliorer ces performances.

L'amélioration des performances et les verrous technologiques

Au cours des dernières décennies, la puissance spécifique des piles s'est améliorée de deux ordres de grandeur (figure 3). La pile alcaline d'Apollo, conçue dans les années 60, produisait 1,5 kW pour un volume d'environ 200 L, alors que General Motors a atteint 1,75 kW/L en août 2001, améliorant sa performance d'un facteur 7 en quatre ans. Le passage de l'acide phosphorique à la membrane polymère a permis de réduire l'encombrement de la pile par un facteur 10 à puissance identique. Ces progrès spectaculaires sont attribuables en grande partie à la dynamique du PNGV (Partnership for a New Generation of Vehicles) et des programmes nationaux de R & D mis en œuvre aux États-Unis depuis 1995.

Dans le cas d'une pile à membrane électrolyte polymère (PEMFC), il faut augmenter l'activité des

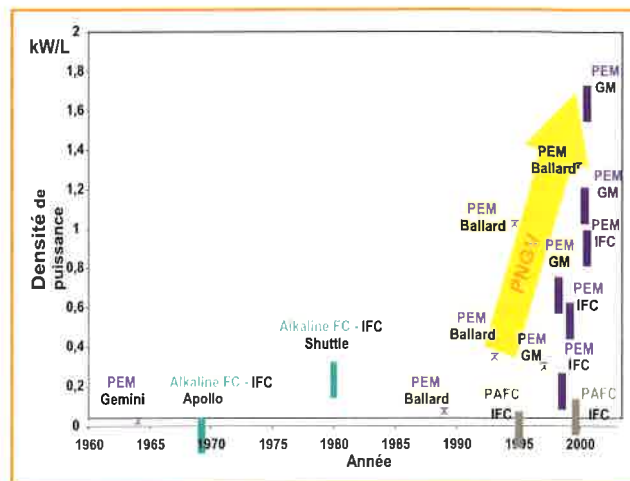


Figure 3 - Progrès des piles à combustible.

électrodes, notamment du catalyseur à base de platine, et accroître la densité de courant pour obtenir une meilleure puissance spécifique. Depuis le programme spatial Gemini, la teneur en platine a été réduite de 4 mg/cm² de membrane à 0,2 mg/cm², grâce à l'optimisation de la dispersion. Le catalyseur est déposé sur un support intimement lié à la membrane, placée entre les plaques bipolaires. L'ensemble électrode-membrane-plaque doit posséder des caractéristiques mécaniques et électriques spécifiques : conductivité, déformation élastique, résistance à la corrosion, imperméabilité à l'hydrogène, etc.

Les performances des assemblages membrane-électrode (MEA) se sont progressivement améliorées pour atteindre des densités de puissance de 3 à 7 kW/m², avec des courants de 0,5 à 1 A/cm² sous 0,7 V. Un système membrane-électrode-plaque idéal aurait une courbe de performance presque plate quelle que soit la densité de courant et à un niveau proche de 1,2 V, correspondant au potentiel chimique de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. L'objectif pour les systèmes embarqués est de 10 kW/m², pour un encombrement de 1 kW/L. Par comparaison, la densité de puissance qui s'exerce sur la section des cylindres d'un moteur thermique est typiquement de 400 kW/m² pour 0,5 à 1 kW/litre d'encombrement.

La membrane est un polymère conducteur d'ions H⁺, en présence d'eau, dont la mobilité est assurée par des groupements sulfonates. La structure chimique de la membrane doit également lui permettre d'être un isolant électrique afin que les électrons suivent un circuit externe. Ce sont souvent des polymères perfluorés qui apportent la structure chimique de base. Le Nafion™, introduit par DuPont en 1962, constitue aujourd'hui la référence.



ÉNERGIE ET PILES À COMBUSTIBLE

Néanmoins, un coût de 600 €/m², dû à une synthèse complexe, couplé à l'impossibilité d'opérer la pile à des températures supérieures à 80 °C, conduit à la recherche de nouvelles membranes moins coûteuses et/ou fonctionnant à des températures supérieures à 100 °C. L'amélioration des performances de la membrane passera également par une réduction de son épaisseur pour minimiser notamment la résistance interne. L'objectif est d'atteindre une épaisseur inférieure à 0,05 mm, contre 0,2 mm actuellement, tout en préservant les propriétés mécaniques et chimiques. De nombreux chimistes et laboratoires travaillent sur ce sujet.

Les progrès concernent non seulement la pile et ses matériaux mais aussi le convertisseur de courant et le traitement du combustible. Dans ce domaine, des progrès importants pourraient se produire si les techniques de réaction et d'échange de chaleur dans des micro-équipements venaient à être maîtrisées et industrialisées. Les processeurs, parfois appelés réformeurs, deviennent également multicomcombustibles (gaz, GPL, alcools, hydrocarbures liquides) avec des performances en constante amélioration.

Applications stationnaires des piles à combustible

La microgénération électrique

La génération distribuée d'électricité se développe dans les pays qui ont restructuré leur marché électrique et l'ont ouvert à la compétition. On peut y distinguer deux segments :

- 1) les installations pouvant atteindre quelques dizaines de MW,
- 2) celles qui ne dépassent pas quelques centaines de kW (microgénération).

Pour le premier segment, la demande est en général d'origine industrielle et les équipements sont de petites turbines à gaz ou de gros moteurs fonctionnant souvent en mode co-génération (électricité et chaleur). Le deuxième segment, appelé parfois microgénération, correspond plutôt à une demande provenant de petites industries ou du secteur commercial ou résidentiel. Dans l'OCDE, les prix de l'électricité dans le marché de la microgénération varient typiquement entre 50-150 €/MWh, suivant les pays/régions et les termes du contrat (puissance installée, facteur de charge, conditions d'interruption). La microgénération fait appel à :

- Des générateurs alimentés par des moteurs à gaz ou diesel. Leur rendement, de 25 à 30 % pour les machines de puissance inférieure à 35 kW croît avec la taille, atteignant 35 % pour 300-700 kW

et 40 % au-delà de 1 MW. Avec un coût installé de 700-1 000 €/kW, ces systèmes sont souvent utilisés en co-génération, pour des applications basse température (serres, chauffage de locaux). Ils nécessitent une maintenance élevée et un gros entretien toutes les 8 000 heures. Pour ces raisons, ces systèmes ne sont compétitifs avec le réseau que pour certaines niches d'utilisation.

- Des microturbines, d'une taille de 30-200 kW avec un rendement électrique de 30 %. Elles peuvent co-générer de la vapeur basse pression pour des usages industriels, et opérer 40 000 h avec un entretien minimum. Ces machines commencent à apparaître sur le marché au prix de 800 €/kW, mais devront atteindre 500 €/kW pour être retenues dans de nombreuses applications industrielles et commerciales, en raison de leur faible rendement électrique.
- Des piles à combustible de 1 à 200 kW... lorsqu'elles seront disponibles sur le marché ! Grâce à sa fiabilité, son rendement élevé (supérieur à 40 %), l'absence d'émissions et son faible niveau sonore, la pile à combustible pourrait fournir une électricité de qualité à un coût marginal compétitif avec le réseau, 35-60 €/MWh, suivant le prix du gaz, tout en assurant le secours. Pour un coût installé de 1 500 €/kW, les piles devraient commencer à trouver de nombreuses applications dans le secteur tertiaire et les petites industries. Une pénétration massive commencerait à 800 €/kW. A ce niveau, le coût du courant serait de 55 à 85 €/MWh pour un taux de charge de 60 % au prix du gaz de 4 à 7 €/GJ et un taux de rentabilité interne de 15-20 % (réel). Pour des applications résidentielles à faible taux de charge, il faudra atteindre 500 €/kW pour proposer une offre compétitive.

Environ 200 piles de 200 kW, soit 40 MW au total, sont actuellement en opération commerciale dans le monde. Il s'agit de modèles de type « acide phosphorique », alimentés par du gaz naturel et assemblés et installés par une filiale de United Technologies (ONSI/IFC), pour un coût de l'ordre de 3 000-4 000 €/kW. Le rendement électrique du système est de l'ordre de 40 %. Ces piles totalisaient plus de 4 500 000 h de fonctionnement en septembre 2001.

Ces piles sont utilisées dans des applications où la nécessité d'une alimentation électrique fiable peut justifier un investissement élevé (centre de traitement de la First National Bank of Nebraska, hôpitaux) ou lorsque des contraintes environnementales empêchent l'utilisation de générateurs traditionnels (station de police de Central Park).

ÉNERGIE ET PILES À COMBUSTIBLE



La valeur des transactions traitées par un centre informatique peut atteindre typiquement 1-10 millions €/heure. Ces systèmes spécifient un taux de disponibilité de 0,999999 pour leur alimentation électrique, soit 30 secondes d'indisponibilité par an. Ce degré de fiabilité ne peut pas être atteint par des systèmes avec batteries et générateurs de secours, alors qu'un système avec pile à combustible permet d'atteindre 2 secondes par an. La généralisation du commerce électronique et des systèmes informatiques devraient inciter les utilisateurs à fiabiliser leur alimentation électrique, ouvrant aux piles un marché à haute valeur ajoutée.

Sous réserve d'atteindre un coût compétitif en restant fiables, les piles à combustibles présentent en théorie les avantages suivants pour la génération décentralisée d'électricité :

- 1) qualité de courant compatible avec les spécifications imposées par les ordinateurs ultrarapides et la généralisation des transactions électroniques,
- 2) rendement élevé, permettant de produire l'électricité à un coût marginal compétitif avec le réseau pour les secteurs commerce, petite industrie et résidentiel,
- 3) fonctionnement continu pendant 40 000 heures sans entretien important,
- 4) faible niveau d'émissions et de nuisance sonore.

Ces piles à usage stationnaire sont actuellement proposées par quelques fournisseurs et sont en phase de tests qui permettront de valider ces avantages supposés et de préciser leur comportement sur des durées suffisantes. Les offres commerciales apparaîtront sur le marché européen à partir de 2004-2005.

Applications embarquées

La problématique des coûts

Pour être compétitifs avec les systèmes de propulsion automobile établis, ceux à base de pile à combustible embarquée devront atteindre un coût global du système réformeur et pile de 45 à 60 €/kW pour des durées de vie de 3 000 à 5 000 h. Les progrès effectués sur les piles elles-mêmes montrent que les objectifs techniques seront vraisemblablement atteints avant 2010. Celui de leur coût n'est pas hors de portée si l'on en croit les projections les plus optimistes des différents acteurs. On admet communément aujourd'hui pouvoir raisonnablement atteindre 60 €/kW pour un système fabriqué en grande série à l'horizon 2010.

Les systèmes de production d'hydrogène embarqués, à partir d'alcools ou d'hydrocarbures disponibles en station service, n'en sont pas au même stade de maturité. Les recherches et développements dans ce domaine sont plus récents. Cinq à six étapes sont nécessaires à l'obtention de l'hydrogène : désulfuration du carburant, vaporisation, réformage, éventuellement désulfuration des effluents, puis première et seconde étapes de purification.

Des développements espérés, comme le fonctionnement de membranes à haute température, peuvent potentiellement simplifier le système de purification de l'hydrogène et, par voie de conséquence, réduire la taille, le poids, et le coût des réformeurs de carburants. Si certaines évaluations montrent une réalisation possible des objectifs d'encombrement et de poids, il est difficile de prévoir à quel terme. Les fournisseurs des composants critiques de la pile (membrane, catalyseur, plaques bipolaires) tentent également de développer des produits et des technologies compatibles avec les objectifs de coûts affichés par les constructeurs.

Enfin, une difficulté majeure réside dans la gestion thermique globale du système de propulsion du véhicule. Il y a encore trop de chaleur à évacuer à trop basse température, ce qui conduit à limiter le niveau de performance des véhicules pour minimiser les conséquences de l'encombrement des systèmes de refroidissement.

Même si l'on admet qu'une nouvelle technologie puisse être associée à un surcoût pour le consommateur, celui-ci doit pouvoir percevoir une certaine économie globale à son achat, notamment en terme de consommation de carburant. Ainsi un véhicule utilisant un réformeur au méthanol affichera une consommation très élevée en litres aux cent kilomètres (8 L/100 km) par comparaison à celle d'un véhicule équipé d'un réformeur d'hydrocarbures (4 L/100 km).

Enfin, on peut également envisager l'introduction d'une pile de petite puissance (3 à 5 kW), capable de produire l'électricité requise à bord d'un véhicule par les auxiliaires toujours plus énergétivores. Cette évolution permet de combiner de manière élégante la transformation chimique de l'énergie du combustible en énergie mécanique par le moteur thermique pour assurer la propulsion du véhicule et en énergie électrique par la pile à combustible.

Le marché potentiel

Les rares estimations disponibles font état d'hypothèses d'introduction inférieures à 1 % du



ÉNERGIE ET PILES À COMBUSTIBLE

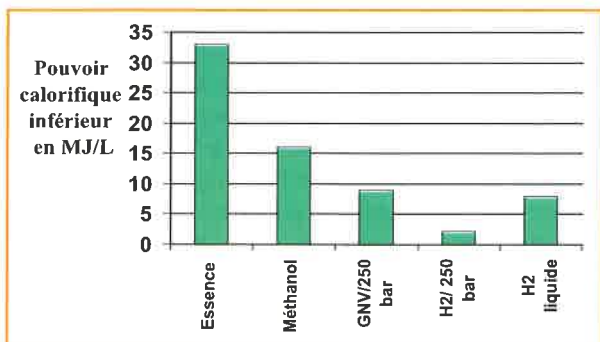


Figure 4 - Densité énergétique volumique.

parc neuf, à partir de 2010. La période 2005-2010 fera selon toute vraisemblance l'objet d'essais grandeur nature (à l'exemple du California Fuel Cell Partnership) et d'équipements de flottes captives, notamment aux États-Unis, en Europe et au Japon.

Le processus d'amorçage (baisse des coûts-accroissement du marché) reste cependant à établir. Des tensions sur le marché des produits pétroliers affectant la mobilité pourraient initier ce processus et accélérer alors la transition vers l'hydrogène.

La problématique du carburant

Le monde automobile dans sa quasi totalité est prêt à envisager l'hydrogène comme carburant du futur. Cependant, les étapes pour y parvenir ne font pas l'unanimité.

Tout d'abord, le passage à l'hydrogène suppose qu'on aura résolu à terme le problème de sa distribution et surtout de son stockage embarqué. Des solutions alternatives sont évaluées pour la distribution en station service (sous forme liquide, réformage local de carburant conventionnel ou de gaz naturel, voire électrolyse). A court ou moyen terme (2005-2010), la production et la distribution d'hydrogène seront réservées à des flottes captives (bus). Les contraintes du stockage embarqué d'hydrogène restent fortes malgré les progrès des dernières années.

Compte tenu des incertitudes pesant sur la disponibilité de l'hydrogène à court terme, deux options se dégagent pour les carburants, essentiellement fondées sur leur densité énergétique (figure 4), leur aptitude à être transformés en hydrogène par réformage et leur disponibilité :

- Le méthanol : il fait l'objet d'un débat intense entre constructeurs, équipementiers, pétroliers et chimistes. La disponibilité de véhicules fonctionnant avec le méthanol est annoncée par certains constructeurs pour 2004-2006.

- L'essence commerciale recueille actuellement le plus de faveurs, même si sa transformation en hydrogène est plus complexe qu'à partir de méthanol. La disponibilité immédiate de la logistique est vue comme un facteur indispensable de la réussite pour un nouveau concept de véhicule. Cependant, la mise au point d'un système de réformage demandera encore du temps et éventuellement, la définition d'un carburant spécifique, qui conduit à prévoir un démarrage de la filière guère avant 2010... si l'hydrogène ne s'impose pas d'ici là...

TotalFinaElf contribue à cette orientation à long terme de la transition vers le système hydrogène/pile à combustible :

- en développant des matériaux qui entreront dans la fabrication de composants essentiels de la pile via Atofina et ses filiales,
- en ayant établi en 2001 un accord de R & D avec Delphi Automotive Systems, premier équipementier automobile mondial, sur le réformage de combustible pour piles à oxyde solide permettant la production d'électricité embarquée comme auxiliaire de puissance ou à usage stationnaire,
- en évaluant, en partenariat, l'influence de la qualité des combustibles sur la performance et la durabilité de processeurs de combustibles qui produisent l'hydrogène requis par les piles,
- en contribuant à la mise en place d'infrastructures hydrogène (Californie, Allemagne),
- en suivant en permanence les évolutions des technologies concurrentes (microturbines, véhicules hybrides, nouvelles motorisations...).



G. Dupont-Roc

Georges Dupont-Roc

est directeur de la mission Développement durable chez TotalFinaElf^a.

Philippe Schulz

est chef du Programme technologies chez TotalFinaElf^b.

Patrick Borg

est délégué recherche chez Atofina^c.

Michel Fouré

est directeur de la Recherche stratégique chez Atofina Chemicals Inc^d.

Daniel Le Breton

est adjoint au directeur délégué du Raffinage Marketing chez TotalFinaElf^e.



M. Fouré



P. Schulz



D. Le Breton



P. Borg

a 2, place de la Coupole, 92078 Paris La Défense.
E-mail : georges.dupont-roc@totalfinaelf.com

b 2, place de la Coupole, 92078 Paris La Défense.

E-mail : philippe.schulz@totalfinaelf.com

c Cours Michelet, 92091 Paris La Défense,
E-mail : patrick.borg@atofina.com

d 900 First Avenue King of Prussia, PA 19406, États-Unis.
E-mail : michel.foure@atofina.com

e Délégation France, 24 cours Michelet, 92069 Paris La Défense.
E-mail : daniel.le-breton@totalfinaelf.com



L'hydrogène

Louis Debiais

Rappel de ses principales caractéristiques physiques et physico-chimiques et de quelques comparaisons avec le gaz naturel

Extrait du *Mémento de l'Hydrogène*, fiche n° 2.1, AFH2 (www.afh2.org).

Propriété	Valeur numérique
PCI (pouvoir calorifique inférieur)	10 800 kJ/Nm ³ 119 930 kJ/kg (gaz naturel 50 020 kJ/kg)
	3,00 kWh/Nm ³ 33,33 kWh/kg
PCS (pouvoir calorifique supérieur : inclut l'énergie de la vapeur d'eau)	12 770 kJ/Nm ³ 141 860 kJ/kg
	3,55 kWh/Nm ³ 39,41 kWh/kg
Densité gazeuse à 20,3 K	1,34 kg/m ³
Densité gazeuse à 273 K	0,08988 kg/Nm ³ (gaz naturel 0,6512 kg/Nm ³)
Densité liquide à 20,3 K	70,79 kg/m ³
Chaleur spécifique (C _p)	14 266 J/kg K (293 K)
Chaleur spécifique (C _v)	10 300 J/kg K
Conductivité thermique du gaz	0,1897 W/(mK)
Chaleur d'évaporation	445,4 kJ/kg
Énergie théorique de liquéfaction	14 112 J/g (3,92 kWh/kg)
Électronégativité (Pauling)	2,1
Masse atomique	1,0079
Constante du gaz	4 124,5 J/kg K
Température de solidification	14,01 K
Température d'ébullition (à 1 013 mbar abs.)	20,268 K
Température critique	33,30K
Température d'auto-inflammation dans l'air	858 K (gaz naturel 813 K)
Température de flamme dans l'air à 300 K	2 318 K (gaz naturel 2 148 K)
Limites d'inflammabilité dans l'air (vol %)	4-75 (gaz naturel 5,3-15)
Limites de détonation dans l'air (vol %)	13-65 (gaz naturel 6,3-13,5)
Énergie minimale d'inflammation (μJ)	20 (gaz naturel 290)
Énergie explosive théorique (kg de TNT/m ³ de gaz)	2,02 (gaz naturel 7,03)
Surpression de détonation (mélange stœchiométrique)	14,7 bar (gaz naturel 16,8 bar)
Coefficient de diffusion dans l'air	0,61 cm ² /s (gaz naturel 0,16)
Vitesse de flamme dans l'air	260 cm/s (7 fois le gaz naturel)
Vitesse de détonation dans l'air	2,0 km/s (gaz naturel 1,8 km/s)
Mélange stœchiométrique dans l'air (vol)	29,53 % (gaz naturel 9,48 %)



PRODUCTION

Production actuelle et perspectives

Extrait du *Mémento de l'Hydrogène*, fiche n° 2.2, AFH2 (www.afh2.org).

Si l'hydrogène, constituant essentiel du gaz de ville, a largement été utilisé comme vecteur énergétique au XIX^e siècle et dans la première moitié du XX^e siècle, il est utilisé aujourd'hui quasi exclusivement comme réactif chimique dans les industries de la chimie et du pétrole.

Nous rappelons ci-dessous les ordres de grandeur des quantités d'hydrogène fabriqué en Europe et dans le monde et les situons par rapport à la demande énergétique mondiale.

L'hydrogène en Europe

L'hydrogène dans l'industrie chimique

L'hydrogène est une des matières de base des industries chimiques et pétrochimiques. Il est :

- soit fabriqué spécifiquement dans des unités dédiées (steam-reformers, oxydation partielle d'hydrocarbures, électrolyseurs...),
- soit coproduit dans des fabrications d'autres produits chimiques tels que l'éthylène ou le chlore.

Sa valorisation en tant que matière première étant très supérieure à sa valeur calorifique, les « coproductions » d'hydrogène sont généralement, sur les sites industriels chimiques, regroupées dans un « réseau hydrogène » et utilisées dans les diverses fabrications du site nécessitant de l'hydrogène.

Les quantités d'hydrogène liées à la fabrication d'un produit chimique varient dans des proportions importantes.

• *Ammoniac*

Le produit dominant sur le plan de la consommation d'hydrogène avec une part voisine de 50 % est l'ammoniac NH₃, utilisé dans l'industrie des engrais.

Avec une production d'ammoniac voisine de 15 millions de t/an et une consommation spécifique de 2 000 Nm³/t, les besoins européens en hydrogène, pour l'ammoniac, sont de l'ordre de **30 milliards Nm³/an ou 2,7 millions t/an.**

• *Ensemble des autres produits chimiques*

La quantité d'hydrogène utilisée aujourd'hui pour la fabrication de la totalité des autres produits chimiques tels que les amines, le méthanol, l'eau

oxygénée,... est très inférieure à celle nécessitée par la fabrication d'ammoniac.

On l'estime approximativement à la moitié soit **15 milliards de Nm³/an ou 1,35 millions de t/an.**

L'hydrogène dans l'industrie du pétrole

Dans les raffineries, 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 t/an.**

Bilan global européen

Les besoins en hydrogène de l'industrie européenne peuvent donc aujourd'hui se résumer au tableau suivant :

	Consommation (milliards de Nm ³ /an)	Consommation (millions de t/an)	%
Production d'ammoniac	30	2,7	46
Autres produits chimiques	15	1,35	23
Raffinage	20	1,8	31
Total	65	5,85	100

L'hydrogène dans le monde

L'Agence Internationale de l'Énergie estime la production mondiale d'hydrogène à **500 milliards de Nm³/an** ainsi répartis :

Secteur industriel	Consommation (milliards de Nm ³ /an)	%
Production d'ammoniac	250	50
Autres produits chimiques	65	13
Raffinage	185	37
Total	500	100



Ces quantités d'hydrogène sont produites quasi exclusivement au départ de combustibles fossiles et en particulier au départ de gaz naturel.

L'hydrogène dans la demande mondiale d'énergie

La demande mondiale d'énergie

En 2000, la demande mondiale en énergie primaire exprimée en tonnes d'équivalent pétrole (tep) a été de l'ordre de **10 milliards de tep ou 420 EJ** (1 exajoule (EJ) = 10^{18} joules).

Poussée par l'augmentation de la consommation dans les pays en voie de développement, elle croît à un rythme compris entre 1 et 2 % par an, ce qui pourrait conduire à son doublement avant 2050.

Aujourd'hui, les sources d'énergie primaire se répartissent comme suit :

Origine des productions d'énergie primaire

Pétrole	40 %
Charbon	25 %
Gaz naturel	25 %
Nucléaire	6 %
Renouvelable/hydraulique	4 %

Mais pour des raisons liées tant à l'environnement qu'à l'épuisement progressif des combustibles fossiles, cette répartition va évoluer notablement au cours des prochaines décennies.

L'hydrogène aujourd'hui et demain

Les **500 milliards de Nm^3 (6,5 EJ)** d'hydrogène produits annuellement représentent **1,5 %** de la production mondiale d'énergie primaire.

Si l'hydrogène était amené à devenir un vecteur énergétique largement répandu, on voit l'ampleur du problème posé par sa production future.

Pour qu'en **2050** l'hydrogène représente une proportion notable de la couverture des besoins énergétiques mondiaux (disons 20 %, soit 170 EJ), les capacités de production devraient être multipliées par un facteur de l'ordre de 25, ce qui correspondrait à une production de l'ordre de **12 500 milliards de Nm^3 /an ou 120 millions de t/an.**

Bibliographie

- *Hydrogen Today and Tomorrow*, IEA Greenhouse Gas R & D Programm, avril 1999.
- *Identification of Hydrogen by Products Sources in the European Union*, Ludwig, Bölkow, Systemtechnik GmbH, European Commission.
- *Hydrogen as an energy carrier and its production by nuclear power*, Tecdoc International Atomic Energy Agency, mai 1999, 1085.



Louis Debiais

est ingénieur et docteur es sciences. Il est membre du bureau de l'Association Française de l'Hydrogène.



PRODUCTION

Production d'hydrogène à grande échelle à partir des hydrocarbures

Jean-Pierre Jonchère et Colin Baudouin

Summary Mass hydrogen production from hydrocarbons

Together with water, natural gas (mainly methane) is the preferred source for hydrogen. Fairly stable, these two molecules require a high energy level to lead to hydrogen. Thus, the current dominant route for hydrogen production privileges the attractive synergy between steam and hydrocarbons. Steam-reforming minimizes investments but requires clean and light hydrocarbons while partial oxidation can accommodate heavy and even dirty fossil fuels. In both cases, synthesis gas ($\text{CO} + \text{H}_2$) is an intermediate product, with CO further converted to hydrogen through the water-gas shift reaction.

Mots-clés

Gaz naturel, vaporeformage, oxydation partielle, gaz de synthèse, économie, effet d'échelle.

Key-words

Natural gas, steam-reforming, partial-oxidation, synthesis gas, economics, scale factor.

Si l'hydrogène présente tant d'attraits, c'est que cette molécule – chimiquement réductrice – se combine aisément à l'oxygène de l'air pour donner de l'énergie et de l'eau (comme seul sous-produit). Le revers de la médaille est que sa production exige, symétriquement, beaucoup d'énergie car elle s'appuie sur des molécules riches en hydrogène mais particulièrement stables telles que l'eau ou le méthane.

Les productions industrielles de masse se sont donc progressivement orientées vers les options les plus efficaces d'un point de vue économique. Sans surprise, l'énergie primaire dominante est, de loin (sauf en Chine et en Inde), le gaz naturel constitué principalement de méthane. D'autres sources d'énergie fossile sont utilisées puisqu'elles contiennent aussi de l'hydrogène libérable grâce à l'énergie qu'elles peuvent facilement fournir par oxydation.

Toutes les voies attrayantes qui vont des énergies fossiles à l'hydrogène passent par le **gaz de synthèse**, mélange de $\text{CO} + \text{H}_2$. Cependant, la configuration optimale des procédés dépend de l'objectif à atteindre car la majorité de l'hydrogène produit dans le monde est captif ; il conduit alors, dans des unités intégrées, à l'ammoniac et ses dérivés ou bien au méthanol.

Dans tous les cas, les synergies sont habilement exploitées pour minimiser les coûts d'énergie et d'investissement afin de renforcer la compétitivité du produit final. Ainsi la production d'ammoniac – environ la moitié des débouchés de l'hydrogène – exige, après la fabrication du gaz de synthèse, un reformage secondaire à l'air qui consomme l'oxygène de l'air en oxydant le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone, tout en fournissant les quantités appropriées d'azote permettant la synthèse $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$.

Près de la moitié de l'ammoniac produit dans le monde est manufacturé dans des usines intégrées

d'ammoniac/urée qui utilisent le CO_2 produit dans les étapes précédentes où la plus grande partie des atomes de carbone est transformée en dioxyde de carbone.

La recherche de synergies et la quête de l'effet d'échelle resteront les règles d'or des nouvelles voies passant par le carrefour stratégique qu'est en train de devenir le gaz de synthèse. Deux d'entre elles ont un potentiel de développement considérable car elles débouchent respectivement sur les carburants et sur la production d'électricité :

- La voie **GtL** (gas to liquids) conduisant aux carburants de synthèse à partir du gaz naturel,
- La voie **IGCC** (integrated gasification combined cycle) fournissant un gaz propre (mélange de CO et H_2) à partir de résidus pétroliers lourds ou de charbon, mais qui soit susceptible d'être utilisé dans des turbines à gaz.

Le dynamisme industriel dans ce secteur est une incitation à de gros efforts de R & D susceptibles de bouleverser les hiérarchies en place mais aussi de mettre la barre toujours un peu plus haute pour les prétendants à une part importante de ce marché prometteur. Les technologies dominantes aujourd'hui sont, pour le gaz de synthèse :

- le **vaporeformage** d'hydrocarbures,
- l'**oxydation partielle** d'hydrocarbures, voire de charbon,
- le **reformage autothermique**, qui est une combinaison des deux précédentes.

Les technologies dominantes pour la préparation d'un hydrogène assez pur à partir du gaz de synthèse disponible sont :

- la **conversion du CO en H_2** (water gas shift),
- la **purification sur tamis moléculaire avec PSA** (pressure swing absorber),
- la **purification par méthanation**,
- la **purification par membranes**.



La production d'hydrogène par vaporeformage

Le reformage à la vapeur consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures en gaz de synthèse (mélange H₂, CO, CO₂, CH₄ et H₂O) par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur au nickel [1]. Cette transformation a lieu à haute température (840 à 950 °C) et à pression modérée (de l'ordre de 20 à 30 bar).

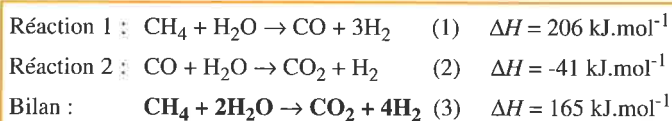
Cette transformation peut être suivie par différentes opérations qui conduisent à la production d'hydrogène [2] mais aussi, on l'a vu, à l'obtention de carburant de synthèse.

Dans tous les cas, la charge d'une unité de vaporeformage peut être du gaz naturel, du méthane voire du naphtha, le gaz naturel constituant la charge de référence.

Le vaporeformage de 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 à mettre en œuvre sont la production de gaz de synthèse et la conversion du CO.

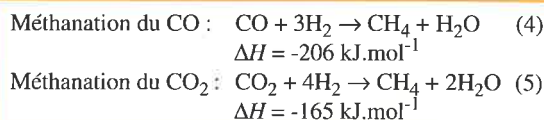


La réaction 1 correspond au vaporeformage proprement dit. Elle est endothermique et se caractérise par un rapport H₂/CO de l'ordre de 3. Au niveau du réacteur, les conditions opératoires à mettre en œuvre sont plus ou moins sévères. Elles dépendent principalement du mode de purification finale de l'hydrogène. Deux voies sont industriellement possibles : la **méthanation** 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 % (voir ci-dessous). Dans le second cas, il est possible d'obtenir une pureté d'hydrogène de 99,9 % quelque 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 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 une ou deux 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 CO₂. Les deux étapes suivantes consistent à séparer le CO₂ et l'hydrogène, puis à éliminer les dernières traces d'impuretés. Comme précédemment, ces étapes dépendent du mode de purification finale de l'hydrogène.

Dans la voie **méthanation**, deux étapes distinctes se succèdent : la *décarbonatation* et la *méthanation*. Lors de la première étape, qui consiste à éliminer le CO₂, on utilise des procédés aux éthanolamines ou aux carbonates. Le CO₂ restant ne représente plus que 0,005 à 0,1 % en volume. Lors de la seconde étape, la méthanation du CO et CO₂ résiduels est effectuée. Les teneurs finales sont alors inférieures à 0,001 %.



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 moléculaires) est effectuée directement sur le gaz de synthèse qui contient 65 à 70 % d'hydrogène, après conversion du CO (*tableau I*).

Vaporeformage d'autres charges

Le vaporeformage peut convertir des charges hydrocarbonées plus ou moins lourdes [3]. Le naphtha représente la charge la plus lourde (*tableau II*).

Investissement, consommation d'utilités et rendement énergétique

L'investissement, la consommation d'utilités et le rendement énergétique d'une unité de vaporeformage dépendent bien entendu du schéma considéré. Le *tableau III* présente les chiffres d'une unité type avec purification de l'hydrogène par PSA.

Oxydation partielle et production d'hydrogène

L'oxydation partielle peut être effectuée sur des produits plus ou moins lourds allant du gaz naturel aux résidus lourds, et même au charbon. D'un point de vue économique, le traitement des charges lourdes se justifie quand le surinvestissement



PRODUCTION

Tableau I - Les étapes du vaporeformage pour les voies méthanation et PSA.

Voie	Méthanation	PSA
Étape		
1 - Production de gaz de synthèse (vaporeformage)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (1)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (1) (CH_4 résiduel 3 à 8 % vol)
2 - Conversion du CO en H_2 et CO_2 (water-gas shift unit)	Conversion en 2 étapes $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (2) (CO résiduel 0,3 à 0,8 % vol)	Conversion en 1 étape $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (2) (CO résiduel 1 % ou 2 à 3 % vol)
3 - Élimination du CO_2	Décarbonatation - amines (MDEA ou MEA) - carbonate chaud (CO_2 résiduel 0,005 à 0,1 % vol)	-
4 - Purification de H_2	Méthanation du CO et CO_2 résiduaux $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (4) $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (5) (CO et CO_2 résiduels < 10 vpm)	Adsorption sélective (PSA)
Remarque		
- Pureté de H_2	95 à 98 %	99,9 %
- Taux de récupération de H_2 (à partir du gaz de synthèse)	~ 98 %	85 à 90 %

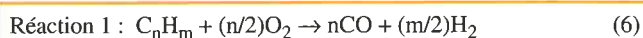
Note : La principale impureté est le méthane et le sous-produit le CO_2 . La voie PSA permet d'obtenir de l'hydrogène plus pur mais en quantité inférieure à la voie méthanation.

Tableau II - Composition du gaz de synthèse obtenu par vaporeformage (avant conversion du CO) selon la nature de la charge [1].

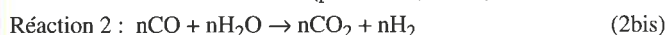
Matière première	Méthane % volume	Gaz naturel % volume	GPL % volume	Naphta % volume
CH_4	3,06	2,91	2,39	2,12
CO	12,16	12,62	13,62	14,17
CO_2	9,66	10,40	12,73	14,19
H_2	75,12	73,98	71,86	69,52
N_2	-	0,09	-	-

Oxydation partielle de résidu sous vide

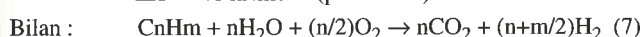
Les deux principales réactions sont la production de gaz de synthèse (réaction globale simplifiée représentée par l'équation (6)) et la conversion du monoxyde de carbone (équation (2bis)). Un résidu sous vide type contient plus d'une cinquantaine d'atomes de carbone. Il est symbolisé ici par la chaîne hydrocarbonée C_nH_m .



$\Delta H = -36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (pour $n = 1, m = 4$)



$\Delta H = -41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (pour $n = 1$)



$\Delta H = -77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (pour $n = 1, m = 4$)

consenti est compensé par un coût réduit de la matière première, le coke de pétrole par exemple. A haute température (brûleur : 1 200 à 1 500 °C) et à pression élevée (20 à 90 bar ou plus), en présence d'un oxydant (l'air) et d'un modérateur de température (la vapeur d'eau), l'oxydation partielle des hydrocarbures conduit, à l'instar du vaporeformage, à la production de gaz de synthèse. En revanche, la réaction est exothermique et se déroule (en général) sans catalyseur. Les deux technologies majeures au niveau industriel sont les procédés Shell et Texaco.

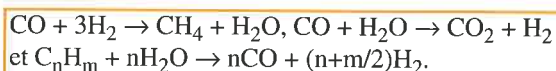
La réaction 1 (température comprise entre 1 300 et 1 400 °C) correspond à l'oxydation partielle proprement dit. Elle est exothermique et se



Tableau III - Données économiques d'une unité de vaporeformage [1].

Capacité	60 000 Nm ³ /h d'hydrogène (99,9 % volume) <i>soit 43 200 t/an d'hydrogène</i>
Charge	Gaz naturel désulfuré (environ 900 GJ/h)
Schéma	PSA avec un rendement de 85 %
Investissement	47 M€ (+ 5 % si la charge est du GPL, + 7 % avec du Naphta)
Coût fixe (entretien, personnel, frais généraux et assurances)	330 €/h
Consommation d'utilités	- Électricité 1 200 kWh/h - Vapeur -50 tonne de vapeur/h - Combustible 110 GJ/h - Catalyseur 66 €/h
Rendement énergétique	65 % en moyenne
Émissions de CO₂ par tonne d'hydrogène produite	10 à 11 tonnes en moyenne

caractérisé par un rapport H₂/CO de l'ordre de 0,75 (pour un rapport H/C de l'ordre de 1,5). Elle représente le résultat global d'un grand nombre de réactions qui conduisent à la formation de CO et de H₂ mais aussi de H₂O, C (suie) et CH₄. On peut mentionner quelques unes des réactions annexes :



Avant conversion du CO, une composition typique (en volume) du gaz de synthèse est la suivante : 46 % de H₂, 46 % de CO, 6 % de CO₂, 1 % de CH₄ et 1 % de N₂. Remarquons également que le gaz de synthèse contient souvent des produits soufrés. En effet, le soufre contenu initialement dans la charge – résidus lourds pétroliers notamment – est converti essentiellement en H₂S et un peu en COS. C'est pourquoi ces deux produits se retrouvent dans le gaz de synthèse, qu'il faut donc désulfurer. Selon le procédé d'oxydation partielle utilisé, cette désulfuration est effectuée avant (Shell) ou après (Texaco) l'étape de conversion du CO.

Les technologies Shell et Texaco, relatives à la réaction 1, comprennent un brûleur, une section de récupération des calories (une chaudière qui génère de la vapeur pour Shell et un schéma de refroidissement par trempage pour Texaco) et une section d'élimination des suies. Selon le procédé utilisé, le gaz de synthèse obtenu diffère au niveau de sa teneur en eau et de sa température. Quelque soit la technologie choisie, la réaction 2 de

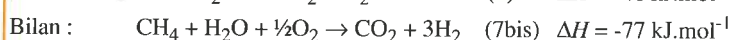
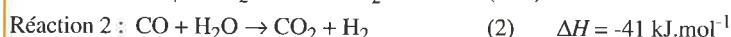
conversion du CO est presque complète et similaire à celle déjà décrite dans le cas du vaporeformage. Globalement, le bilan des deux premières réactions est exothermique. Par ailleurs, le rendement massique maximal en hydrogène par rapport au résidu sous vide est de :

$$2^*(n+m/2)/(12n+m) = 3,5/13,5 = 26 \%$$

Les deux étapes suivantes sont la décarbonation et la purification de l'hydrogène par méthanation ou par adsorption. Dans le cas de l'adsorption, l'unité de décarbonation n'est pas toujours requise. Ces deux étapes sont quasiment identiques pour les technologies Texaco et Shell (tableau IV).

Oxydation partielle de gaz naturel

La charge est essentiellement composée de méthane. Les équations précédentes ((6), (2bis) et (7)) deviennent, avec n = 1 et m = 4 :



La réaction 1 est exothermique et se caractérise par un rapport H₂/CO de l'ordre de 2.

La réaction 2 est également exothermique et presque complète.

Pour le bilan des deux réactions, le rendement massique maximal en hydrogène par rapport au méthane est de 6/16 soit 37,5 %. Remarquons que ce rendement est moins bon que celui obtenu avec la voie vaporeformage (50 %).



PRODUCTION

Tableau IV - Les étapes de l'oxydation partielle pour les technologies Texaco et Shell.

Étape	Technologie	Texaco Trempe	Shell Chaudière de récupération
1 - Production de gaz de synthèse (oxydation partielle)		$C_nH_m + (n/2)O_2 \rightarrow nCO + (m/2)H_2$ (6)	$C_nH_m + (n/2)O_2 \rightarrow nCO + (m/2)H_2$ (6)
2 - Conversion du CO en H₂ et CO₂ ; désulfuration		$nCO + nH_2O \rightarrow nCO_2 + nH_2$ (2bis) puis désulfuration	désulfuration puis $nCO + nH_2O \rightarrow nCO_2 + nH_2$ (2bis)
3 - Élimination du CO₂		Décarbonatation	Décarbonatation
4 - Purification de H₂		Méthanation <i>ou</i> PSA	Méthanation <i>ou</i> PSA
• Méthanation du CO et CO ₂ résiduaire		$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ (4) $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ (5)	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ (4) $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ (5)
ou			
• PSA *		Adsorption sélective	Adsorption sélective
Remarques			
- Pureté de H ₂		99,9 % (psa)	99,9 % (psa)
- Taux de récupération de H ₂ (à partir du gaz de synthèse)		85 à 88 % (psa)	85 à 88 % (psa)

*La décarbonatation n'est pas nécessaire si le gaz de purge du PSA à faible PCI (2 500 kJ/Nm³) peut être utilisé comme combustible dans l'unité.

Tableau V - Données économiques d'une unité d'oxydation partielle [1, 3].

Capacité	60 000 Nm ³ /h d'hydrogène (99,9 % volume) <i>soit 43 200 t/an de H₂</i>
Charge	Résidu sous vide (30 tonnes/h ±6 % selon la nature de la charge)
Schéma	PSA et unité de fractionnement d'air (F.A.)
Investissement	100 M€ (dont 30 M€ unité F.A.)
Coût fixe (entretien, personnel, frais généraux et assurances)	880 €/h (dont 260 €/h unité F.A.)
Consommation d'utilités	- Électricité 16 000 kWh/h (dont 13 000 kWh unité F.A.) - Vapeur -25 tonne de vapeur/h - Combustible -135 GJ/h - Catalyseur 66 €/h
Rendement énergétique	55 % en moyenne
Émissions de CO₂ par tonne d'hydrogène produite	15 tonnes en moyenne

Les étapes suivantes de décarbonatation et de purification de l'hydrogène sont identiques à celles déjà analysées précédemment.

en terme de consommation (et de production) d'utilités.

Investissement, consommation d'utilités et rendement énergétique

Dans le *tableau V*, les chiffres représentent une unité d'oxydation partielle standard. Des différences non négligeables ne sont pas à exclure, notamment

Conclusions et perspectives

Sur les bases technologiques solidement établies que l'on vient d'examiner, s'est développée une production de masse d'hydrogène. Cependant, la nécessité d'améliorer l'offre en réduisant les coûts continue à s'imposer fortement. Les grands



producteurs de gaz industriels ont ainsi fédéré, sur certains pôles industriels, la demande de leurs clients (« outsourcing »). Ils les livrent, par gazoducs, à partir d'unités de production d'hydrogène de grande taille. En matière d'effet d'échelle, une nouvelle étape vient d'être franchie avec l'unité de vaporeformage de Technip pour Syncrude Canada qui, en une seule ligne, produira 223 000 Nm³/h d'hydrogène et, en outre, 75 MW d'électricité. D'autres voies sont aussi développées pour abaisser encore le coût du gaz de synthèse, maillon essentiel de la production d'hydrogène.

Parmi celles-ci, le procédé Autotherme est probablement le plus intéressant. Son principal atout est de compenser (dans un même réacteur à lit fixe) les réactions endothermiques du vaporeformage par les réactions exothermiques de l'oxydation partielle. Dans ce procédé, le gaz naturel et l'oxygène sont mélangés en parallèle à de la vapeur d'eau avant d'être préchauffés. Ils sont ensuite dirigés vers le réacteur (catalyseur à base de nickel, pression de 20 à 60 bar et température de 900 à 1 100 °C) pour la production de gaz de synthèse. La composition typique du gaz obtenu est la suivante : H₂ 68 %, CO 20 %, CO₂ 10 %, un peu de CH₄ et de N₂. Il est à noter que le rapport H₂/CO peut être modifié (selon la charge) et que les émissions de NO_x sont nulles. Les étapes suivantes sont classiques : conversion, décarbonatation et PSA.

Ce procédé suscite beaucoup d'intérêt pour les grosses capacités et notamment la filière GtL. Sur cet axe, comme sur l'oxydation partielle, le coût de l'oxygène est un paramètre important ; c'est pourquoi des travaux considérables de R & D sont engagés sur le réacteur membranaire. Grâce à des membranes céramiques qui restent à valider en production industrielle, il serait possible d'éviter la dispendieuse étape du fractionnement d'air.

La filière GtL est riche de potentiel car elle prétend être une alternative aux carburants conventionnels issus du pétrole ; elle conduit à deux familles de produits :

- des carburants proches des produits pétroliers par la voie Fischer-Tropsch,
- du méthanol.

Ce dernier est attrayant pour l'alimentation des piles à combustible car sa logistique est beaucoup plus simple que celle de l'hydrogène gazeux. Cependant, son caractère toxique est un handicap à une diffusion massive ; l'éthanol tiré de la biomasse pallierait à cet écueil, mais à un coût très élevé.

Les travaux de développement en cours sur l'hydrogène ex-gaz naturel se situent dans cette compétition émergente des ressources non-fossiles qui présentent l'avantage d'un bilan CO₂ flatteur.

Dans cette dynamique de la réduction des émissions de CO₂, un maintien de la position avantageuse du gaz naturel en matière de coût poussera encore plus vers de grosses unités où il est économiquement envisageable de procéder à la capture et à la séquestration du CO₂. L'effet d'échelle, grâce une intéressante synergie, pourra aussi passer par un production combinée d'hydrogène et d'électricité.

Comme l'illustrent bien les autres contributions à ce numéro spécial, nous entrons dans une période de stimulante compétition pour la production d'hydrogène. La prééminence des hydrocarbures ne se maintiendra que si :

- Le prix reste modéré, donc la ressource abondante, notamment pour le gaz naturel ;
- Les filières technologiques progressent pour réduire les coûts et émissions de CO₂.

Bibliographie

- [1] Bourbonneux G., *Production d'hydrogène, Procédés de transformation*, P. Leprince, Technip, 1998.
 - [2] Raimbault C., L'hydrogène industriel : synthèse, purification, *L'Act. Chim.*, mai 1997.
 - [3] Foster Wheeler, *Heavy oil Processing and Hydrogen Conference*, Conférence at Noordwijk, The Netherlands, 1994.
- Chaumette P., Conversion du gaz naturel, *Revue de l'IFP*, sept./oct. 1996, 5.
 - Gas Processes 2000, *Hydrocarbon Processing*, avril 2000.
 - Yurum Y., *Hydrogen Energy System*, Kluwer Academic Publishers, 1995.
 - Hansen J.B., Large scale manufacture of DME – a new alternative diesel fuel from natural gas, *SAE paper*, 1995, 950063.
 - VCH : *Handbook of heterogeneous catalysis*, vol. 4, éd. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp et K. Kochloef (« Steam reforming » section).
 - Rojey A., *Le gaz naturel. Production, traitement, transport*, Technip, 1994.
 - *La conversion chimique du gaz : acteurs, évolution récente et perspectives*, IFP, 1999.
 - L'hydrogène maillon essentiel du raffinage de demain, *Pétrole et Technique*, sept./oct. 1994, n° 390.
 - *Natural gas to liquids (Fischer-Tropsch)*, *Pétrole et Technique*, juillet/août 1998, n° 415.
 - Chem systems : *Competition among gas, oil & coal for ammonia, methanol and F-T liquids*, Présentation Eurogas 99, Bochum, Germany, mars 1999.
 - Options for refinery hydrogen, *SRI International*, février 1994, n° 212.
 - Worldwide refinery processing review, *Hydrocarbon Publishing*, 1st & 2nd Q, 1999.
 - Hydrogen production alternatives in IGCC plant, *Hydrocarbon Processing*, avril 1999.
 - Chauvel A., *Procédés de pétrochimie*, Technip, 1985.
 - Morris Ph., Baade W., *Outsourcing hydrogen*, Air products & chemicals, *Hydrocarbon Engineering*, february 2001.
 - Ratan S., *Advances in hydrogen technology*, Technip Benelux BV, AIChE Spring Meeting, Houston, 1999.



J.-P. Jonchère

Jean-Pierre Jonchère et Colin Baudouin

travaillent à la direction Économie de l'Institut Français du Pétrole*.



C. Baudouin

* 1-4 avenue du Bois Préau, 92852 Rueil Malmaison.
E-mail : j-pierre.jonchere@ifp.fr



La production nucléaire de l'hydrogène

Thierry Alleau

Summary Hydrogen nuclear production

While contributing 17% of electricity generation world-wide, nuclear energy currently contributes only 7% to primary energy. Save a few exceptions, including electricity generation, the diverse applicability of nuclear energy which was envisioned at the start of the nuclear age has not yet been put into widespread practice. With emerging issues such as sustainable development of world economies, the capacity of nuclear energy to deliver heat that is free from greenhouse gas emissions offers a renewed incentive to consider a broadened, energy-intensive product mix. One possibility would be to use heat from nuclear power plants to produce hydrogen through water splitting, using thermo-chemical methods.

Le développement de l'énergie nucléaire a maintenant atteint un excellent niveau de maturité dans le monde ; par exemple, elle contribue à 17 % de la production mondiale d'électricité.

Par ailleurs, le monde est confronté à une demande croissante d'énergie, associée à un épuisement progressif des ressources fossiles et à une augmentation dangereuse de la quantité des gaz à effet de serre (en particulier le CO₂) issus de l'exploitation de ces combustibles fossiles.

Dans ce contexte, l'énergie nucléaire – qui n'émet pas de CO₂ – a sa place dans la panoplie des solutions envisageables. En effet, même s'il est souvent rappelé que les réserves d'uranium 235 sont limitées, condamnant ainsi à terme la filière actuelle de type pressurisée, d'autres combustibles – comme le thorium 232 et l'uranium 238 – sont beaucoup plus abondants ; ils permettraient d'attendre le passage de la fission à la fusion contrôlée dont le combustible est considéré comme quasi illimité sur la terre, à notre échelle de temps.

Il est alors intéressant d'étudier comment cette énergie nucléaire pourrait être transformée en **hydrogène**, gaz considéré comme un des vecteurs d'énergie du futur. Cet hydrogène proviendra de la dissociation de la molécule d'eau, source principale d'atomes d'hydrogène sur Terre en dehors des combustibles fossiles. La transformation de combustibles fossiles en utilisant de la chaleur nucléaire – voie parfois proposée – ne sera pas traitée ici, pour la seule raison qu'elle contribuera à l'augmentation de l'effet de serre par émission de CO₂.

Partant de l'énergie nucléaire, dont la seule application actuelle (en dehors des armes) est la production d'électricité, deux grandes voies s'offrent pour la décomposition de l'eau :

- l'électrolyse à partir du courant électrique fourni par une centrale électrogène,
- des cycles thermochimiques endothermiques alimentés par de la chaleur fournie par une centrale nucléaire. On élimine *a priori* la

décomposition directe de l'eau qui exige des températures voisines de 2 900 K, donc irréalistes sur un plan technico-économique.

Si la technologie actuelle permet d'approcher avec une précision acceptable le coût de l'hydrogène produit par la première voie, elle ne permettrait pas – il y a encore peu d'années – d'apporter des réponses à la faisabilité et à l'économie de la deuxième voie. En effet, cette deuxième voie paraît plus intéressante que la première du fait des rendements théoriques associés : 50 % comparés au rendement pratique de la première qui est dans la gamme 25-30 % (rendement du générateur nucléaire de 33 % multiplié par le rendement de l'électrolyseur voisin de 75-80 % pour une grosse unité).

Des projets en cours – et présentés lors du meeting de l'Agence Nucléaire (NEA) de l'OCDE en octobre 2000 – ont fait progresser les connaissances sur cette voie. Les éléments fournis dans la suite sont issus de ce meeting.

La filière MPFR (multi-purpose liquid metallic fueled fast reactor)

Elle est proposée par les japonais¹. Les avantages mis en avant sont :

- température élevée permettant aussi bien la production d'électricité que la chaleur pour la production directe d'hydrogène,
- réacteur à neutrons rapides permettant de brûler les déchets à vie longue,
- sécurité passive du cœur (coefficient de réactivité négatif en cas d'incident).

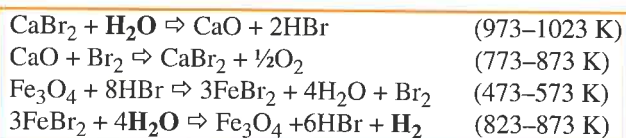
Le combustible utilisé est un alliage métallique liquide : U-Pu-X (avec X : Mn, Fe, Co). Le fluide caloporteur est du plomb fondu, travaillant entre 950 et 1 100 °C, et permettant de fabriquer de l'électricité avec un bon rendement (de l'ordre de 40 %) et de réaliser une dissociation thermochimique de l'eau pour fabriquer de l'hydrogène. La puissance du réacteur prévu est de 300 MWth.

La fabrication de l'électricité serait mise en œuvre au travers du cycle de conversion directe AMTEC



(alkali metal thermo electric conversion) et la dissociation de l'eau par un cycle thermochimique à haute température (750 °C) UT-3² mis au point par les japonais.

Les quatre réactions thermochimiques mises en œuvre dans le procédé UT-3 ainsi que les températures associées sont données ci-après :



État d'avancement : les études préliminaires de conception, neutroniques, sûreté et combustibles prenant en compte une première étape à température intermédiaire avec un cœur refroidi au sodium liquide (500/650 °C) sont terminées.

Il semble que les travaux aient été interrompus à la fin 1999.

La filière HTGR (high temperature gas cooled reactor) et le procédé IS

La filière HTGR est proposée par les japonais³, l'IAEA⁴ et un groupe de sociétés américaines⁵.

On peut noter que le développement de ce type de réacteur à gaz à haute température (HTR) est aussi supporté par la Communauté Européenne dans le cadre du 5^e PCRD au niveau de 4 millions d'euros (avec le CEA et Framatome, en France).

Le programme japonais

Le concept actuellement étudié est basé sur un petit réacteur de 30 MWth avec une température de sortie du gaz de 850-950 °C, récemment construit par le JAERI et dont le fonctionnement à pleine puissance a été atteint au début de l'année 2001. Le combustible est de l'UO₂ faiblement enrichi.

Par ailleurs, le JAERI a étudié et testé (hors pile) une unité (à échelle de laboratoire, 0,001 Nm³/h) de séparation d'eau par le **procédé thermochimique IS**⁶, et teste actuellement une deuxième unité de 0,05 m³/h d'hydrogène qui sera suivie par une unité de 1 Nm³/h, puis 110 Nm³/h (vers 2006). Le test d'une unité à l'échelle 1 (4 000 Nm³/h) est envisagé vers 2010, le couplage

au réacteur intervenant un ou deux ans plus tard.

Des travaux de perméabilité des métaux par l'hydrogène semblent avoir conduit au choix de l'Hastelloy XR comme matériau de structure.

Le programme américain

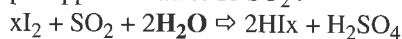
Le gouvernement américain, via le DoE⁷ et le NERI (Nuclear Energy Research Initiative), finance actuellement un programme de 3 ans sur le sujet, dont la première phase s'est terminée fin 2000. Cette première phase avait pour objet de faire le choix du cycle thermochimique : **le procédé IS a été retenu**. Le réacteur proposé est un STAR-LM à neutrons rapides de 300 MWth, refroidi au Pb circulant à 900 °C. Le fluide secondaire proposé est l'hélium et le combustible est à base de U²³⁸.

Les Américains démarrent une collaboration avec les Japonais.

Le procédé IS (voir schéma)

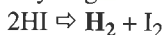
Ce procédé a fait l'objet des premiers développements au début des années 70.

Le principe est le suivant : dans une première étape, par apport d'eau et de SO₂ :

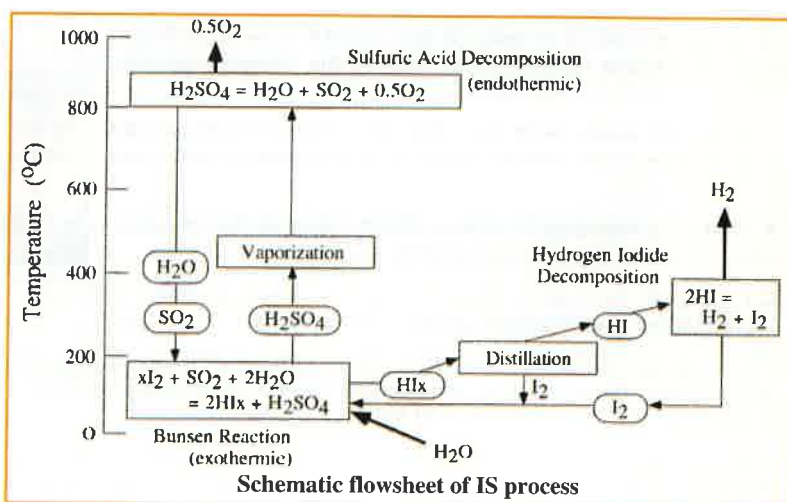


Cette réaction exothermique (dite de Bunsen) s'effectue vers 180 °C.

Puis HIx est séparé de l'acide sulfurique et distillé vers 280 °C pour donner I₂ et HI qui est ensuite décomposé, vers 400 °C, pour donner de l'hydrogène :



Par ailleurs, l'acide sulfurique récupéré est vaporisé vers 500 °C puis décomposé vers 850 °C (réaction endothermique) pour donner de l'eau et du SO₂ réutilisés dans la réaction initiale. L'iode récupéré à ce stade est aussi réinjecté dans la réaction initiale.





PRODUCTION

Les Japonais estiment que le rendement de cette transformation serait de 52 % sans co-génération et de 60 % avec co-génération (production d'électricité) et qu'ainsi le coût de production de l'hydrogène par le procédé IS serait 60 % moins cher que par électrolyse de l'eau.

A noter que le cycle IS est aussi préconisé par trois laboratoires américains (Argonne Nat. Lab., Texas A & M et General Electric), ainsi que par l'ENEA (Italie).

La filière canadienne⁸

Elle est développée par le Joint Institute for Energy and the Environment⁹.

Elle est basée sur la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, l'énergie électrique étant soit récupérée pendant les heures creuses, soit fournie par des réacteurs dédiés, type CANDU de 600 MWe, dont la technologie existe. Pour donner un exemple, un réacteur de 600 MWe permet de produire l'hydrogène nécessaire à l'alimentation de 600 000 véhicules.

Le type d'électrolyse choisi est l'électrolyse conventionnelle par opposition à l'électrolyse à haute température, deux fois plus onéreuse à mettre en œuvre. Suite à des études fournies par le constructeur canadien Stuart Energy System's, le coût de l'électrolyseur serait voisin de 170 \$/kW.

Conclusions

La plus grande partie de la demande mondiale d'énergie est actuellement satisfaite par les combustibles fossiles. Du double fait d'un début de pénurie prévu vers 2050 et de la nécessaire diminution de production des gaz à effet de serre provenant de ces combustibles, il faut travailler sur les solutions alternatives aux combustibles fossiles. Les énergies renouvelables issues du Soleil devraient prendre une part croissante de la demande future, mais il paraît aujourd'hui douteux que ces énergies puissent totalement remplacer les énergies fossiles. Dans ce contexte, il faut prévoir que le nucléaire, dont la technologie est aujourd'hui bien maîtrisée, prendra une part croissante dans la production des deux vecteurs énergétiques du futur, à savoir l'électricité et l'hydrogène.

Partant de cette hypothèse, deux filières apparaissent aujourd'hui économiquement et socialement acceptables pour fournir de l'hydrogène :

- l'électrolyse de l'eau à partir d'électricité nucléaire,
- le craquage de l'eau à partir de réactions thermochimiques (procédé IS) alimentées en chaleur (vers 850 °C) par des réacteurs à neutrons rapides intrinsèquement sûrs et consommant des combustibles abondants (uranium 238 et thorium).

La première fait appel à des technologies aujourd'hui bien maîtrisées côté nucléaire et en voie de l'être côté électrolyse, tandis que la seconde nécessite de la R & D pendant une dizaine d'années encore, mais offre des perspectives économiques *a priori* plus séduisantes que la première.

L'état d'avancement des divers projets en cours de développement est suffisamment encourageant pour que les participants à la réunion organisée par l'OCDE, en octobre 2000, prennent l'initiative de recommander à la NSC (Nuclear Science Committee) la poursuite de ces travaux.

Notes

¹Toshiba Corporation et Tokyo Institute of Technology.

²Procédé UT-3 : transformation thermochimique avec combinaison de Ca, Fe et Br à 750 °C.

³JAERI, Japan Atomic Energy Research Institute.

⁴International Atomic Energy Agency, *Hydrogen as an energy carrier and its production by nuclear power*, rapport IAEA-TECDOC-1085, mai 1999.

⁵General Atomics, Univ. of Kentucky et Sandia National Lab.

⁶Thermochemical iodine-sulfur process.

⁷DoE : Department of Energy.

⁸AECL : Atomic Energy of Canada Limited.

⁹Rapport JIEE 2000-06 et www.jiee.org.



Thierry Alleau

est président de l'Association Française de l'Hydrogène.



La production d'hydrogène par transformation thermochimique de la biomasse

Gérard Claudet

Summary Thermochemical biomass conversion for clean hydrogen production

Biomass is the most available kind of renewable energy. By adding resources coming from forestry and from agriculture, France could produce up to 30 Mtoe without any negative impact against environment. Thermochemical conversion with successive steps of pyrolysis then gasification can provide syngas, made primarily of CO and H₂, from which clean hydrogen can be extracted in more attractive economical conditions than from water electrolysis.

Mots-clés Biohydrogène, biomasse, transformation thermochimique.

Key-words Clean hydrogen, biomass, thermochemical conversion.

A l'aube du XXI^e siècle, de nombreuses et importantes questions se posent à notre société qui doit se préparer à faire face à l'accroissement de la population mondiale et à l'amélioration générale du niveau de vie et du confort des 10 à 12 milliards d'individus que l'on annonce pour 2100.

Parmi les problèmes à résoudre, on sait que la production alimentaire devra être adaptée en proportion convenable et que certaines matières premières indispensables, parmi lesquelles l'eau douce, présenteront de sérieuses difficultés d'approvisionnement et de répartition.

Un autre paramètre clé du développement et du bien-être de l'humanité sera la disponibilité de l'énergie, en quantité et qualité suffisantes, pour assurer l'équilibre et la durée de notre fragile écosystème.

Au moment où notre société industrielle commence à entrevoir la fin du pétrole bon marché, et où la prise de conscience collective évolue en faveur de la lutte contre l'effet de serre, l'utilisation de la biomasse et des déchets comme source d'énergie constitue une alternative particulièrement attrayante et un enjeu majeur pour notre avenir.

Si par ailleurs, certains pays entendent réduire ou limiter l'utilisation de l'énergie nucléaire, le recours à des énergies de substitution n'en sera que plus indispensable ; ce qui explique l'engouement nouveau qui se répand en faveur des énergies dites renouvelables qui, sous une forme ou une autre, proviennent de l'énergie solaire.

Les enjeux

Parmi les énergies renouvelables, la plus utilisée dans l'hexagone est l'hydroélectricité dont on exploite déjà 90 % du potentiel pour produire, environ (et seulement), 6 % de nos besoins.

Beaucoup d'efforts sont déployés pour utiliser la force du vent dans des éoliennes, et pour capter l'énergie solaire, soit sous forme de chaleur, soit sous forme d'électricité, par des cellules photovoltaïques.

Ces solutions intéressantes présentent cependant des limites difficiles à franchir, tant au niveau de leur prix de revient, de 3 à 10 fois encore trop élevé, qu'au regard de leur capacité, finalement limitée, pour la France métropolitaine, vers environ 10 % de nos besoins globaux.

De plus, ces formes d'énergie sont surtout adaptées à la production de chaleur ou d'électricité de manière intermittente et aléatoire, et doivent être associées à des moyens de stockage et de régulation qui en accroissent notablement la complexité et donc le prix. Le problème le plus délicat se situe au niveau des transports qui représentent actuellement environ le quart de nos besoins et sont, presque exclusivement, alimentés à partir de réserves fossiles, c'est-à-dire sans aucune garantie d'indépendance nationale et avec les dangers que l'on connaît pour la pollution des villes et l'évolution du climat.

La biomasse, constituée de tous les végétaux qui se développent sur la planète, en réalisant le captage et le stockage de l'énergie solaire, représente une ressource locale et renouvelable considérable, appelée à jouer un rôle déterminant dans les prochaines décennies.

Le potentiel de la biomasse


La biomasse la plus abondante est constituée des plantes lignocellulosiques dont on peut distinguer trois origines principales :

- La biomasse forestière dont l'exploitation en bois d'œuvre s'élève vers 35 000 000 m³ alors que les 15 000 000 ha de la forêt française sont capables de produire annuellement près de 65 000 000 m³.



PRODUCTION

	Mm ³	Mtonnes
◆ Plaquettes forestières		
Rémanents (2)	4	
Éclaircies de plantation (2)	2	
Taillis (potentiel 50 Mm ³) (1)	10	
	<hr/>	
	16	8
◆ Déchets de 1ère et 2e transformation (1)		
Écorces, délignures, sciures	non utilisés	7
Copeaux, chutes, rebus	mal utilisés	5
	<hr/>	
	12	6
◆ Déchets industriels banals (3)		
40 Mt dont 25% disponibles (bois en fin de cycle)		10
◆ Déchets ménagers (3)		
20 Mt dont 60% disponibles		12
◆ Résidus agricoles (2),(4)		
Paille et tiges de céréales, maïs et oléagineux		
Taille, noyaux, coquilles,...	43 Mt dont utilisables	19
◆ Cultures énergétiques (2),(4)		
Taillis à courte révolution (peupliers, eucalyptus, saules)		
Plantes herbacées (canne de Provence, céréales)		
		<hr/>
		36
		<hr/>
		91

 Soit équivalent à 30 Mtep
 ou 15 % de la consommation française

Encadré 1 - La biomasse : inventaire du potentiel national. Selon (1) Deglise X., Lede J., *Entropie*, 1980, n° 94 ; (2) Dumon R. ; (3) *Débat énergie et environnement*, Souviron, 1994 ; (4) *Rapport CEE*, octobre 1998.

L'exploitation des rémanents forestiers et des bois de taillis, ainsi que les résidus des industries de transformation, pourraient très largement contribuer à la production d'énergie.

- La biomasse agricole utilisable est constituée de sous-produits, comme les pailles largement excédentaires, mais aussi de plantations, non alimentaires, que l'on pourrait cultiver sur les 15 % de la superficie agricole dévolue à la jachère.

- Parmi les déchets, dont notre société a, par ailleurs, de grandes difficultés à se défaire, on peut envisager d'utiliser la biomasse qui revient en fin de cycle, comme les bois, papiers ou cartons usagés, mais aussi des résidus de l'industrie agroalimentaire comme les trop célèbres farines animales.

On estime que pour la France métropolitaine, la ressource de biomasse lignocellulosique mobilisable est la plus importante parmi les pays européens et

pourrait fournir 15 % (30 Mtep/an) de la consommation actuelle d'énergie primaire (voir encadré 1). En se limitant au seul potentiel de sa production annuelle, la biomasse représente donc bien la plus abondante source d'énergie renouvelable dans notre pays.

Aucune des énergies renouvelables ne sera, à elle seule, suffisante pour satisfaire nos besoins. On devra tout au mieux additionner leurs potentiels, en veillant soigneusement à privilégier pour chacune les applications les mieux appropriées.

Les filières de valorisation énergétique de la biomasse

Bien que se présentant sous des aspects relativement différents, les produits de la photosynthèse ont des compositions assez comparables, avec comme



constituants principaux le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, dans des proportions équivalentes à $C_6H_9O_5$, fonction du degré hygrométrique.

L'énergie de la biomasse peut être récupérée selon les quatre principales voies suivantes :

- La plus courante, la **combustion** (ou incinération), produit essentiellement de la chaleur à un niveau de température qui est limité, vers $650\text{ }^\circ\text{C}$, par la présence dans les fumées de l'azote introduit avec l'air et de vapeurs acides ou de goudrons condensables qui donnent lieu à des phénomènes de corrosion.

Dans ces conditions, la cogénération d'électricité et de chaleur, au moyen d'un cycle à vapeur, ne permet d'obtenir que 30 % d'électricité et 70 % de chaleur, laquelle est un complément économiquement difficile à valoriser dans notre contexte national.

- La deuxième voie possible est la méthanisation, réalisée par la fermentation anaérobie, c'est-à-dire la décomposition par action bactérienne en absence d'air de substances très humides comme les algues, les déjections animales ou les déchets ménagers.

Il est ainsi possible d'obtenir un mélange gazeux de méthane (50 à 60 %) et de gaz carbonique (35 à 40 %) rendant son utilisation difficile et, en général, limitée à une combustion *in situ* pour la production de chaleur et d'électricité.

- Une troisième voie, la **fermentation alcoolique**, est adaptée aux produits saccharifères (contenant du

sucré), comme la betterave ou la canne à sucre, ou amylacés (comportant de l'amidon), telles les céréales.

Après hydrolyse et préparation d'une solution sucrée soumise à la fermentation, on obtient une solution titrant moins de 15 % d'alcool, dont l'éthanol peut être extrait par distillation.

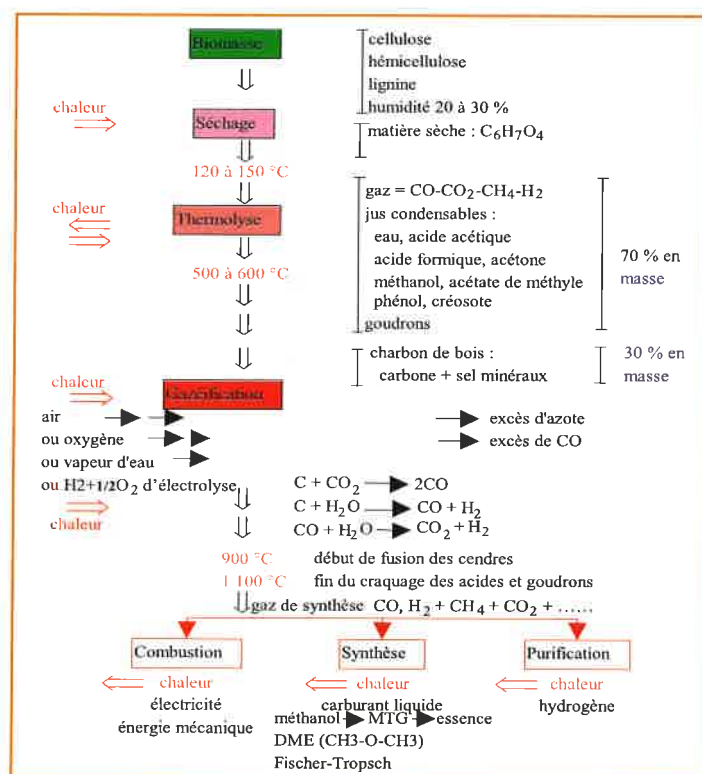
Le rendement global est largement pénalisé par la consommation d'énergie, associée partiellement à la culture des plantes et surtout, à l'opération de distillation, qui limite la production à environ 1,4 kWh pour 1 kWh consommé.

- La **transformation thermochimique**, enfin, qui conduit à la gazéification des substances organiques et végétales, convient particulièrement bien à la valorisation des produits lignocellulosiques comme le bois ou les pailles.

C'est cette filière qui présente le plus fort potentiel énergétique pour la production de carburants avec un taux de 2,5 à 3 kWh produits pour 1 kWh consommé.

Cette dernière solution, actuellement la moins utilisée, est pourtant celle qui présente les plus grandes possibilités, à condition qu'un effort de recherche suffisant lui soit consacré.

Comme l'illustre l'encadré 2, la transformation thermochimique de la biomasse comporte une succession d'opérations qui nécessitent le transfert



Encadré 2 - Filière thermochimique de thermolyse et gazéification.



PRODUCTION

de grandes quantités de chaleur simultanément au contrôle de la proportion et du temps de contact des réactifs en présence.

Après l'opération de séchage, très endothermique, la thermolyse consiste en la dégradation thermique des produits qui vers 600 °C ont perdu 70 % de leur masse devenue gazeuse, alors que 30 % de la masse d'origine demeure solide et représente le charbon de bois, essentiellement constitué de carbone. La gazéification du carbone se poursuit jusque vers 900 ou 1 000 °C au moyen d'un réactif comme l'air, l'oxygène ou la vapeur d'eau, qui réalise une oxydation plus ou moins complète du carbone en monoxyde de carbone ou gaz carbonique. L'utilisation d'air, à ce stade, est peu coûteuse mais introduit dans le produit final de l'azote indésirable. L'oxygène, résultant de la distillation de l'air, est cher et dangereux et favorise la production de gaz carbonique.

Avec la vapeur d'eau comme réactif, on récupère une quantité supplémentaire d'hydrogène, mais un moyen de chauffage annexe doit alors être utilisé, par exemple, par combustion de carbone ou de gaz de purge résiduels.

L'obtention d'un gaz de bonne qualité, et non corrosif, nécessite l'élimination des acides et goudrons résultant de la thermolyse. On doit pour cela porter ces produits vers 1 000 à 1 100 °C pour réaliser leur dégradation thermique ou effectuer vers 800 à 900 °C une réaction catalysée qui permet d'éviter la fusion des cendres et la création de mâchefers que l'on constate entre 900 et 1 000 °C et qui risquent de nuire au bon fonctionnement du gazogène. Le gaz obtenu, mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, peut être brûlé dans un moteur ou une turbine à gaz pour produire de l'énergie mécanique ou de l'électricité. Il peut aussi conduire à la synthèse d'hydrocarbures liquides, comme le méthanol, utilisables directement comme combustible ou comme vecteur d'énergie, ou encore comme matière première de l'industrie chimique.

Le gaz de biomasse peut enfin être raffiné pour extraire l'hydrogène, qui deviendra par cette filière le combustible propre et renouvelable dont les futurs moteurs non polluants, en cours de développement, auront besoin.

Parmi les solutions envisagées pour la réalisation des véhicules d'avenir, ainsi que pour le chauffage et l'éclairage des habitations, le développement des piles à combustible présente un enjeu considérable. La pile à combustible est un transformateur d'énergie chimique en énergie électrique qui réalise l'opération inverse de l'électrolyse. Dans l'électrolyse, un courant électrique permet de

dissocier la molécule d'eau, en émettant séparément ses constituants que sont l'hydrogène et l'oxygène. Dans la pile à combustible, alimentée par de l'hydrogène et de l'oxygène (en fait, de l'air), la réaction inverse produit du courant électrique en reconstituant de l'eau.

On peut mesurer tout l'intérêt qu'il y aura à disposer d'un tel générateur, parfaitement propre, capable de mouvoir un véhicule ou de chauffer et éclairer un bâtiment sans aucune nuisance pour l'environnement. Il reste cependant à vérifier que le combustible hydrogène pourra lui-même être obtenu de manière propre et renouvelable, aux conditions économiques les plus favorables.

C'est bien en le retirant de la biomasse que l'ensemble de ces conditions seront le plus facilement satisfaites comme le montre l'encadré 3 extrait de l'étude du TÜV Bayern group : *Hydrogen the energy carrier*. Cette étude montre que l'hydrogène extrait de la biomasse est seul capable de concurrencer le reformage à la vapeur du gaz naturel, en restant largement plus économique que les filières où l'électrolyse de l'eau est réalisée à des coûts en proportion avec le prix de l'électricité utilisée.

Des thèmes de recherche bien orientés ouvrent un nouvel essor pour l'agriculture et la forêt

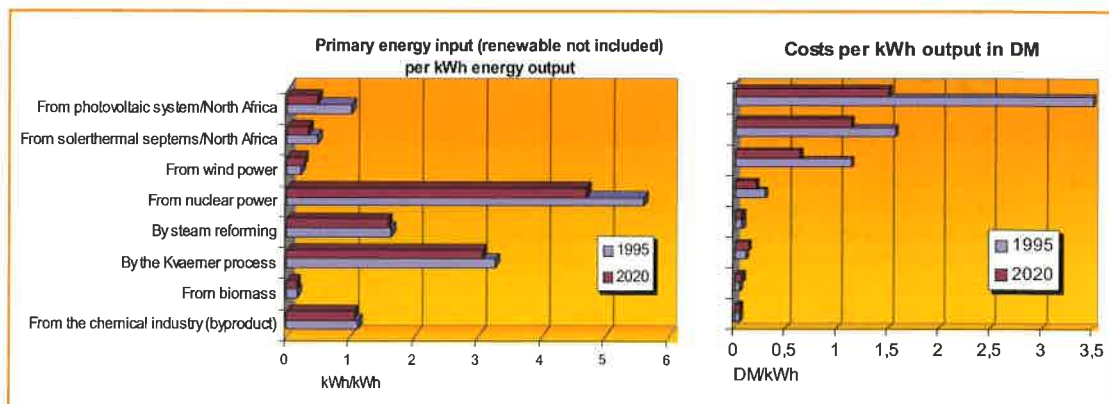
Face à une perspective aussi prometteuse, le Commissariat à l'Énergie Atomique, parmi d'autres, a mobilisé des compétences acquises dans d'autres secteurs de la production d'énergie et s'est engagé résolument dans la recherche et le développement des « nouvelles technologies de l'énergie » destinées à procurer à l'humanité les moyens de poursuivre son évolution en disposant de sources d'énergie propres et renouvelables qui conditionneront son développement durable dès les prochaines décennies. Pour de plus amples renseignements, le lecteur pourra se reporter à la revue *Clefs CEA*, n° 44, hiver 2000-2001, *Nouvelles Technologies de l'Énergie*.

Deux axes complémentaires de travaux ont été programmés et sont conduits en partenariat avec d'autres organismes de recherche et en relation avec l'industrie :

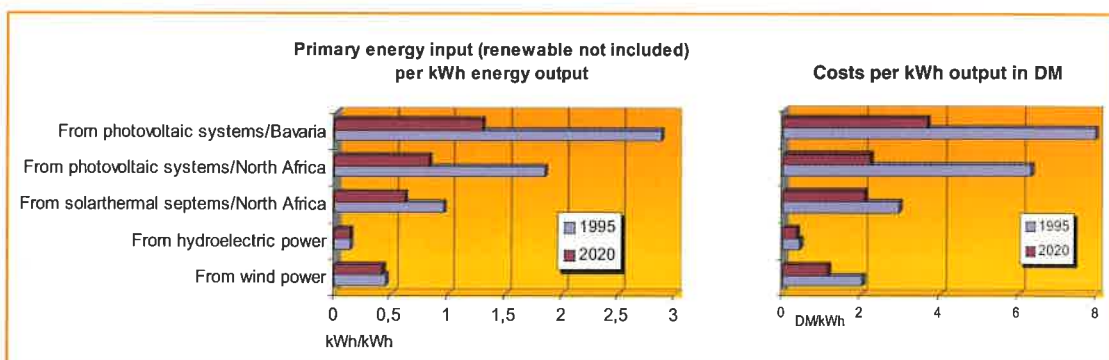
- Les piles à combustible fonctionnent déjà de façon satisfaisante, mais elles restent encore perfectibles. Le principal obstacle qui reste à franchir consiste à en abaisser sensiblement le prix de revient.
- La production d'hydrogène par transformation thermochimique de la biomasse est une voie



Production d'hydrogène gazeux (GH₂)



Production d'hydrogène liquéfié (LH₂)



Encadré 3 - Coûts de l'hydrogène selon la filière de production.
Source : *Hydrogen the Energy Carrier*, TÜV Bayern group.

d'avenir qui bénéficiera des nombreux travaux en cours dans les laboratoires, pour produire un gaz de plus en plus pur (exempt de goudrons et de poussières), avec des rendements de plus en plus élevés (optimisation des procédés et réduction des pertes thermiques). Là-encore, le succès de la filière dépendra de sa compétitivité économique, largement conditionnée par la capacité des producteurs à collecter, conditionner et distribuer la matière première, en quantité suffisante et à des prix acceptables. A titre indicatif, c'est en-dessous de 300 francs par tonne de matière sèche que se situe l'objectif à atteindre pour des quantités, toutes ressources confondues, de l'ordre de 100 000 tonnes par an et par unité de traitement.

Il faudra 5 à 10 ans pour la mise au point de techniques de transformation adaptées, mais

l'organisation et la mise en place progressive des filières de production de la ressource demanderont des délais du même ordre.

Il est donc temps pour les professionnels de la forêt et de l'agriculture désireux de préparer et d'organiser une nouvelle ère dont ils seront les acteurs essentiels, de prendre les initiatives qui s'imposent.



Gérard Claudet

est directeur de recherche au CEA de Grenoble*.

* DTP-SETEX, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9.
Tél. : 04 38 78 43 60. Fax : 04 38 78 51 77.
E-mail : gclaudet@cea.fr



Les aspects catalytiques de la production biotechnologique de l'hydrogène

Yvain Nicolet et Juan C. Fontecilla-Camps

Summary Catalytic aspects of the bioproduction of hydrogen

It has been known for about a century that hydrogen can be metabolized by microorganisms. We know now that that enzymatic activity is mediated by NiFe and Fe-only hydrogenases, two different classes of metalloproteins. A surprising feature of the active sites of these enzymes, as shown by X-ray crystallography, is the common presence of an Fe center with a biologically unprecedented coordination by carbon monoxide and cyanide. The two unrelated proteins also display other convergent features such as channels connecting the molecular surface to the active site and a series of three FeS redox centers that transfer electrons from and to the active site. These centers are equally spaced in the two molecules and, again, they connect the active site to the molecular surface.

Our efforts are focused on a better understanding of the active site architecture and function that may become a source of inspiration for the design of improved and cheaper hydrogen catalysts, like the ones used in fuel cells. For instance, the CO, CN Fe coordination mentioned above, may modify the chemical properties of the Fe center, making it more similar to far more expensive transition metals, such as Pt, Pd and Ru.

Mots-clefs Key-words

Cristallographie aux rayons X, catalysts, hydrogénase, monoxyde de carbone, cyanure.
X-ray crystallography, catalysts hydrogenase, carbon monoxide, cyanide.

Depuis un siècle environ, les biologistes connaissent l'existence de microorganismes capables de produire de l'hydrogène gazeux sous l'action de la lumière. Néanmoins, ce n'est qu'à partir des années 1970, et plus précisément du premier choc pétrolier, que le besoin s'est fait sentir de trouver de nouvelles sources d'énergie. L'intérêt s'est alors porté, entre autres, sur l'hydrogène et ses divers moyens potentiels de production ou consommation. Les systèmes naturels ont ainsi retenu l'attention des chercheurs, afin de comprendre leur fonctionnement et éventuellement de les mimer ou les adapter à l'utilisation industrielle de l'hydrogène. C'est dans ce cadre que se situent nos études sur les enzymes, appelées hydrogénases, capables de réaliser la réaction réversible d'oxydation de l'hydrogène moléculaire. Ces protéines se divisent en deux grandes familles définies à partir de leur contenu métallique : les hydrogénases contenant du nickel, appelées hydrogénases à nickel-fer et plutôt impliquées dans la consommation de l'hydrogène, et celles n'en contenant pas, les hydrogénases à fer seul, plutôt productrices d'hydrogène. Ces deux classes se différencient en outre par leurs propriétés catalytiques, ainsi que leurs séquences en acides aminés et donc leurs structures tridimensionnelles. En effet, les hydrogénases à fer sont beaucoup plus actives que les hydrogénases à nickel-fer, tant pour la production que la consommation de l'hydrogène. En revanche, elles sont bien plus sensibles aux inhibiteurs comme le monoxyde de carbone ou l'oxygène. En revanche, il semblerait qu'elles aient une affinité beaucoup plus faible pour leur substrat.

Cette différence est peut-être en rapport avec l'abondance relative d'hydrogène au cours des ères géologiques : initialement ce gaz était présent en quantité relativement importante, mais il est devenu plus rare avec, par exemple, la diminution de l'activité volcanique. Ainsi, les hydrogénases à fer, très efficaces en présence d'une concentration élevée d'hydrogène, seraient apparues avant les enzymes à nickel-fer, qui possèdent une très bonne affinité pour ce gaz et peuvent fonctionner en présence de très faibles concentrations de celui-ci.

Les hydrogénases à nickel-fer

La première structure moléculaire d'une hydrogénase a été obtenue en 1995, dans notre laboratoire, à l'Institut de Biologie Structurale à Grenoble. Cette structure correspondait à un état oxydé inactif de l'hydrogénase à nickel-fer issue de la bactérie réductrice de sulfate *Desulfovibrio gigas* (figure 1). La détermination de ce modèle à l'échelle atomique a permis de voir pour la première fois le site actif d'une hydrogénase. Il est apparu que ce site actif était bien plus complexe que prévu et se trouve profondément enfoui au cœur de la protéine, à environ 30 Å (1 Å = 10⁻¹⁰ m) de tout point de la surface. Il est constitué de deux atomes métalliques identifiés comme un atome de nickel et un atome de fer (figure 2). L'atome de nickel est lié à quatre atomes de soufre appartenant à des acides aminés cystéines, constituants de la protéine. Deux d'entre eux sont aussi liés à l'atome de fer. Ce dernier possède trois autres ligands diatomiques qui présentaient des densités électroniques allongées et qui ont été

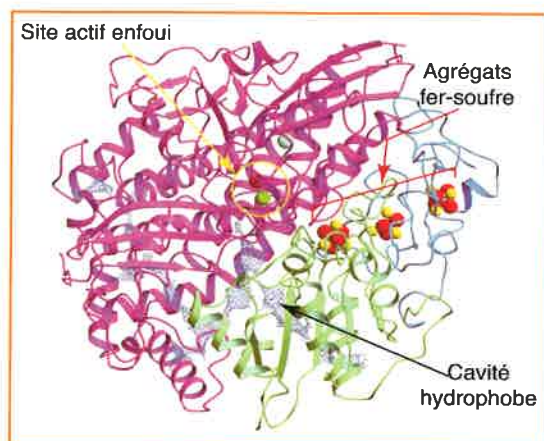


Figure 1 - Structure tridimensionnelle de l'hydrogénase à nickel-fer de la bactérie *Desulfovibrio gigas*. La structure est représentée de façon simplifiée par un modèle en rubans correspondant à sa chaîne principale. Il est possible de remarquer la localisation du site actif enfoui au cœur de la protéine, ainsi que les agrégats fer-soufre dont les atomes sont représentés par des sphères. Les cavités hydrophobes sont représentées par une grille bleue.

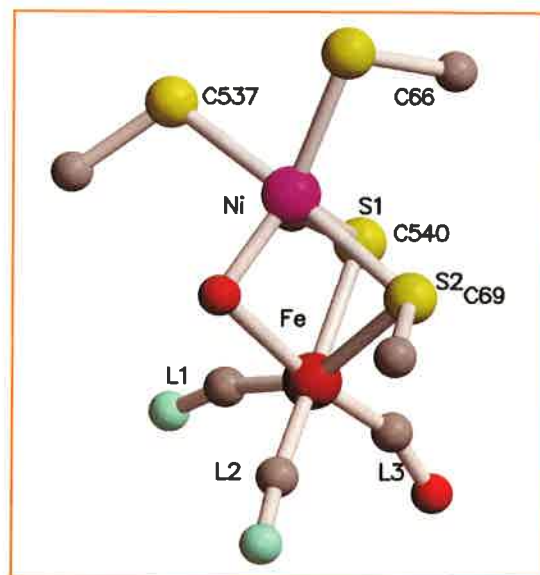


Figure 2 - Site actif de l'hydrogénase à nickel-fer à l'état oxydé inactif, isolée à partir de la bactérie *Desulfovibrio fructosovorans*. Les ligands L1 et L2 correspondent chacun à un ion cyanure et L3 à une molécule de monoxyde de carbone. Les ligands C66, C69, C537 et C540 correspondent à des acides aminés cystéine. S1 et S2 représentent les atomes de soufre.

caractérisés par spectroscopie infrarouge comme une molécule de monoxyde de carbone et deux ions cyanures. La présence de tels ligands au sein d'une protéine est sans précédent en biologie et semble avoir un rapport avec la fonction de ces enzymes. Enfin, dans cette forme oxydée inactive, un quatrième ligand non protéique a été identifié comme étant une espèce oxo, grâce notamment à des analyses spectroscopiques. Des études structurales ultérieures, sur l'enzyme activée et réduite, ont montré la disparition de ce ligand. Le site ainsi libéré entre les deux métaux est supposé correspondre au site de fixation de l'hydrogène. La connaissance de la structure tridimensionnelle du site actif des hydrogénases à nickel-fer dans différents états d'oxydo-réduction a permis d'approfondir les analyses spectroscopiques et de réaliser des modélisations, de façon à essayer de comprendre le mécanisme réactionnel de ces enzymes. Une des questions qui s'est posée était de savoir comment l'hydrogène peut-il accéder à ce site actif enfoui. Une analyse topologique a permis de mettre en évidence l'existence des grandes cavités hydrophobes assurant le lien entre le site actif et la surface de la protéine. Une étude cristallographique où du xénon (gaz très riche en électrons) a été diffusé sous pression dans les cristaux, a révélé que les atomes de gaz, mimant l'hydrogène, se fixent spécifiquement dans ces canaux d'accès. De plus, une modélisation par des calculs de dynamique moléculaire suggère que ces canaux pourraient être utilisés de manière

exclusive pour transférer, voire stocker, l'hydrogène du site actif vers la surface ou inversement (figure 1).

Les hydrogénases à fer

Les hydrogénases à fer, plus petites, ont quant à elles, été beaucoup moins étudiées. Les premières structures cristallographiques ont été résolues concomitamment par une équipe américaine et par nos soins à la fin de l'année 1998. Les aspects qui ont été plus particulièrement abordés sont : la structure du site actif et du possible site de fixation de l'hydrogène ainsi que la comparaison entre les deux familles d'hydrogénases. L'analyse de la structure de l'hydrogénase à fer issue de la bactérie réductrice de sulfate *Desulfovibrio desulfuricans*, résolue à Grenoble (figure 3), a permis d'avoir, pour la première fois, une image du site actif de ce type d'hydrogénase. Celui-ci correspond à un centre fer-soufre d'un type tout à fait nouveau en biologie (figure 4) et se trouve, comme chez les hydrogénases à nickel-fer, profondément enfoui au cœur de la protéine. Il est constitué de deux atomes de fer reliés entre eux par une petite molécule non protéique, modélisée, à partir de la densité électronique et de son environnement structural, comme une dithiométhylamine (figure 4). Chaque atome de fer est lié à deux ligand diatomiques, identifiés par



PRODUCTION

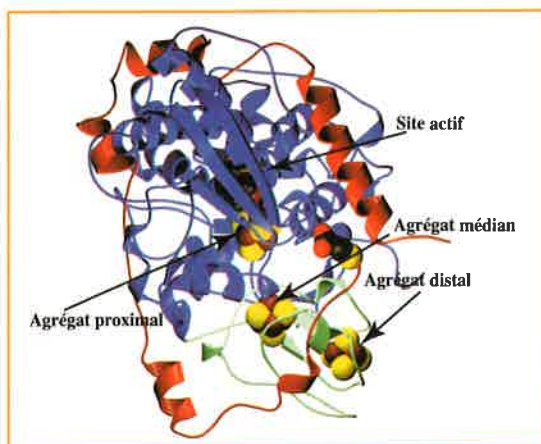


Figure 3 - Structure tridimensionnelle de l'hydrogénase à fer de la bactérie *Desulfovibrio desulfuricans*. La protéine est composée de deux sous unités représentées en bleu et en rouge. Comme pour les hydrogénases à nickel-fer (figure 1), le site actif est enfoui au cœur de la protéine. Les atomes de fer et de soufre, regroupés en agrégats, sont représentés par des sphères colorées en brun et jaune respectivement.

spectroscopie infrarouge comme une molécule de monoxyde de carbone et un ion cyanure. Il existe aussi un ligand diatomique pontant les deux atomes de fer, correspondant à une molécule de monoxyde de carbone supplémentaire. La présence de ces ligands diatomiques est donc une caractéristique

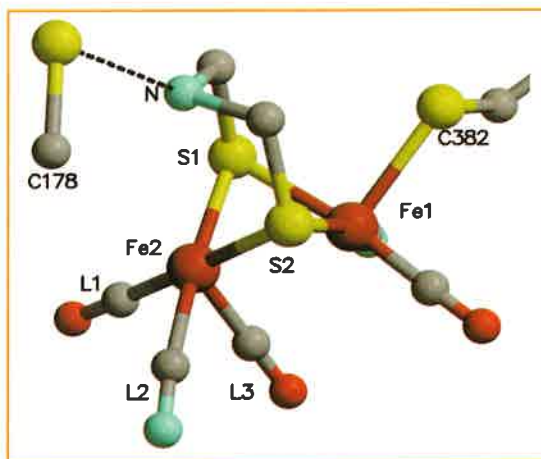


Figure 4 - Site actif dans l'état réduit de l'hydrogénase à fer issue de la bactérie *Desulfovibrio desulfuricans*. Les ligands de l'atome de fer Fe2, L1 et L3 correspondent chacun à une molécule de monoxyde de carbone, L2 correspond à un ion cyanure. Les mêmes types de ligands sont associés à l'atome de fer Fe1. Une petite molécule, modélisée comme une dithiométhylamine (N), relie les deux atomes de fer Fe1 et Fe2 grâce aux atomes de soufre S1 et S2. C382 représente la cystéine qui établit la seule liaison covalente entre ce site actif et le reste de la protéine.

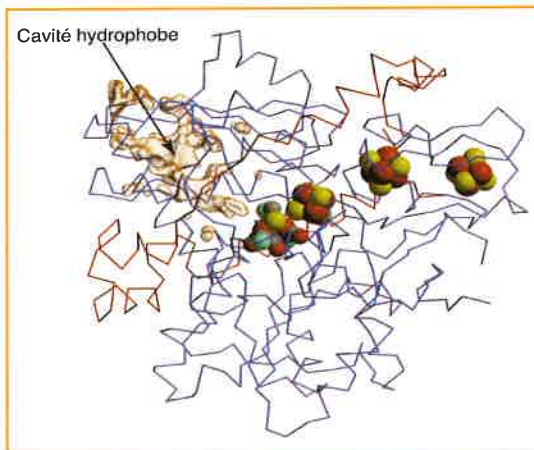


Figure 5 - Cavité hydrophobe reliant la surface de la protéine au site actif, dans le cas de l'hydrogénase à fer de la bactérie *Desulfovibrio desulfuricans*.

spécifique des hydrogénases. Un des atomes de fer (Fe1) est aussi lié à un atome de soufre d'une cystéine. Cette liaison est la seule liaison covalente qui relie le site actif à la protéine. Cette observation suggère que ce site actif proviendrait d'une molécule organométallique ancestrale, incorporée d'un seul bloc au sein d'une structure protéique, au cours de l'évolution. L'autre atome de fer (Fe2) présente, quant à lui, un site de coordination vacant, susceptible d'être le site de fixation de l'hydrogène moléculaire. L'étude topologique, coordonnée à une analyse cristallographique utilisant la diffusion de xénon sous pression dans les cristaux, a montré l'existence, comme pour les hydrogénases à nickel-fer, d'un canal hydrophobe reliant la surface de la protéine au site actif enfoui (figure 5). Ce canal débouche sur le site de coordination vacant du Fe2, ce qui semble confirmer son rôle de site de fixation de l'hydrogène moléculaire. Ces résultats sont confortés par l'analyse de la structure de la protéine en présence du monoxyde de carbone. En effet, ce dernier est un inhibiteur compétitif de l'enzyme et se fixe sur le site vacant du Fe2. L'analyse du site actif des hydrogénases à fer a aussi permis de proposer un mécanisme de coupure hétérolytique de l'hydrogène moléculaire, faisant intervenir l'atome d'azote central de la dithiométhylamine. De plus, l'analyse de différents états d'oxydoréduction de l'enzyme a révélé un mouvement du ligand monoxyde de carbone, pontant les deux atomes de fer qui, lors de la réduction de la protéine, quitte sa position symétrique entre les deux ions métalliques pour occuper une position terminale, lié à l'atome de Fe2 (figure 6).

Enfin, l'analyse de la structure tridimensionnelle des deux hydrogénases à fer résolues, combinée à

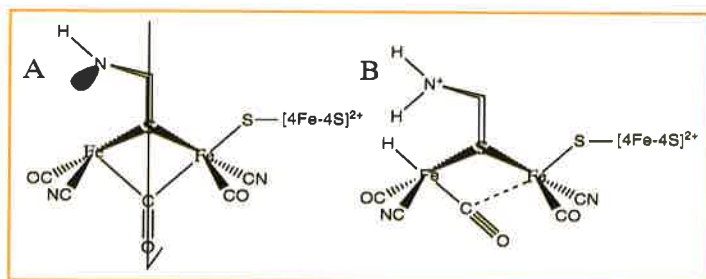


Figure 6 - Représentation du site actif des hydrogénases à fer dans l'état oxydé (A) avec le CO pontant les deux atomes de fer en position symétrique, et dans l'état réduit (B). Lors de la réduction, ce ligand se trouve lié uniquement à l'atome de fer Fe2 (figure 4).

une analyse de toutes les séquences en acides aminés disponibles, a permis de mettre en évidence un chemin reliant le site actif à la surface, pour l'accès ou l'évacuation des protons. Tous ces résultats sont très prometteurs quant à la compréhension du mécanisme réactionnel des hydrogénases à fer. En outre, l'obtention des structures des sites actifs des deux classes d'hydrogénases permet une analyse comparée de deux solutions naturelles à l'oxydation réversible de l'hydrogène moléculaire.

Comparaison des deux familles d'hydrogénases

Les deux familles d'hydrogénases ne présentent aucune homologie, ni pour leurs séquences en acides aminés, ni pour leurs structures tridimensionnelles. Néanmoins, nous pouvons noter quelques fortes ressemblances. Et, étant donné qu'elles ont la même activité catalytique, toute analogie entre les deux enzymes peut être considérée comme importante pour cette fonction. Ainsi, les deux classes d'enzymes possèdent un site actif enfoui au cœur de la protéine et possèdent des canaux hydrophobes spécifiques pour l'accès de l'hydrogène à ce site actif. Elles présentent toutes deux des centres fer-soufre disposés entre le site actif et la surface pour assurer le transfert des électrons. En outre, les sites actifs, en apparence différents, présentent de fortes similitudes. En effet, les deux classes d'hydrogénases sont les seules enzymes connues à posséder des ligands de type monoxyde de carbone ou cyanure. La présence de tels ligands, par ailleurs toxiques, n'est pas le fruit du hasard. Ce type de ligands permet de favoriser la forme réduite de l'atome de fer et confère à cet ion des propriétés proches de celles de métaux de transition plus riches en électrons comme le platine ou le palladium. Cette caractéristique du site actif

peut être reliée à la fixation et/ou à la catalyse de l'hydrogène. Enfin, les atomes de fer des sites actifs des deux classes d'hydrogénases présentent la même sphère de coordination : deux soufre de ligands thiolates, trois ligands diatomiques (cyanure ou monoxyde de carbone) et un site vacant lorsque l'enzyme est active. Cette ressemblance suggère une similarité dans les mécanismes réactionnels.

L'étude des hydrogénases permet donc d'espérer comprendre les solutions naturelles pour réaliser les réactions de consommation ou de production de l'hydrogène. Il semble ainsi possible, à partir de ces résultats, d'élaborer des composés biomimétiques, reprenant les caractéristiques indispensables aux protéines et donc de créer des catalyseurs capables de réaliser les réactions qui nous intéressent. Dans ce cadre, les hydrogénases à fer semblent de meilleurs candidats puisque le site actif est assez indépendant de la structure protéique qui l'entoure. Déjà, des chimistes ont commencé à élaborer des composés imitant ce site actif et espèrent bientôt concevoir, sur la base de ces travaux, un composé bon marché capable de cliver ou produire de l'hydrogène sans faire appel à des métaux chers et rares. De là, il n'y a qu'un pas pour imaginer qu'un jour, de telles molécules trouveront place dans le moteur de nos voitures.

Bibliographie

- Adams M.W., The structure and mechanism of iron-hydrogenases, *Biochim. Biophys. Acta*, **1990**, 1020, p. 115-145.
- Nicolet Y., Lemon B.J., Fontecilla-Camps J.C., Peters J.W., A novel FeS cluster in Fe-only hydrogenases, *Trends Biochem. Sci.*, **2000**, 25, p. 138-43.
- Volbeda A., Charon M.-H., Piras C., Hatchikian E.C., Frey M., Fontecilla-Camps J.C., Crystal structure of the nickel-iron hydrogenase from *Desulfovibrio gigas*, *Nature (London)*, **1995**, 373, p. 580-587.



Y. Nicolet

Yvain Nicolet

est stagiaire post-doctoral au laboratoire de cristallographie et de cristallogénèse des protéines à l'Institut de Biologie Structurale « Jean-Pierre Ebel » de Grenoble*



J.C. Fontecilla-Camps

Juan C. Fontecilla-Camps

dirige ce même laboratoire*

* CEA/CNRS, 41 rue Jules Horowitz, 38027 Grenoble Cedex 1.
Tél. : 04 38 78 59 20. Fax : 04 38 78 51 22.
E-mail : juan.fontecilla@ibs.fr



STOCKAGE ET DISTRIBUTION

Transport et stockage de l'hydrogène liquide et gazeux

Cyrille Millet

Summary Transportation and storage of liquid and gaseous hydrogen

Industrial gases like oxygen, nitrogen, carbon monoxide and hydrogen are produced and distributed all around the world for a large range of applications : petrochemicals and chemicals, steel, welding, float glass... The quantity of gas may be quite small (a one liter bottle per year) or very large (a few hundred of thousands of normal cubic meter per hour !). Therefore the way to produce and distribute gas is really adapted to the customer. For small to medium quantities hydrogen is compressed up to 200 bars in bottles or cylinders. For medium to large quantities it is necessary to liquefy hydrogen in order to minimize the cost of transportation. For very large quantities it is better to invest in 100 bars pipeline network. Up to now the industrial offer fulfills the needs.

With the coming of new energy applications for hydrogen (like rockets, fuel cells, turbine...), new technologies (on-site production, fuelling station, packaging, local network...) and new safety rules are to be developed. Air Liquide is intending to be a major actor in this field.

Mots-clefs Hydrogène, distribution, transport, stockage, pile à combustible.

Key-words Hydrogen, distribution, transportation, storage, fuel cell.

Air Liquide vend les gaz industriels et médicaux, et les services associés, à travers le monde entier.

Les principaux gaz exploités sont l'oxygène, l'azote, le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone et l'hydrogène. Le mode de conditionnement et les niveaux de pureté requis dépendent de l'application du client. Les quantités de gaz consommées varient fortement. Certains clients artisans consomment quelques litres de gaz par an tandis que des grandes industries consomment plusieurs centaines de milliers de m³ par heure.

Les économies d'échelles ont une très forte influence sur le prix du gaz. On peut ainsi noter plusieurs ordres de grandeurs de différence entre un gaz vendu en très petites quantités et un gaz vendu en fortes quantités.

La logique de distribution des gaz industriels est représentée dans la *figure 1*. Une unité centrale génère de grandes quantités de gaz. Pour l'hydrogène, il s'agit en général d'unités de reformage à la vapeur de gaz naturel. Ces unités produisent quelques centaines à quelques milliers de kilogrammes d'hydrogène par heure. L'hydrogène ainsi produit sous une pression de 10 à 30 bars est purifié dans des bouteilles d'adsorption, puis il est comprimé à une pression comprise entre 75 et 100 bars pour être injecté dans un réseau de pipelines (*figures 2, 3 et 4*).

Ce réseau hydrogène permet de connecter les principaux points de production de l'hydrogène aux principaux points de son utilisation. Il a également un rôle de réservoir : lorsqu'une consommation exceptionnelle se produit (pourquoi pas le plein

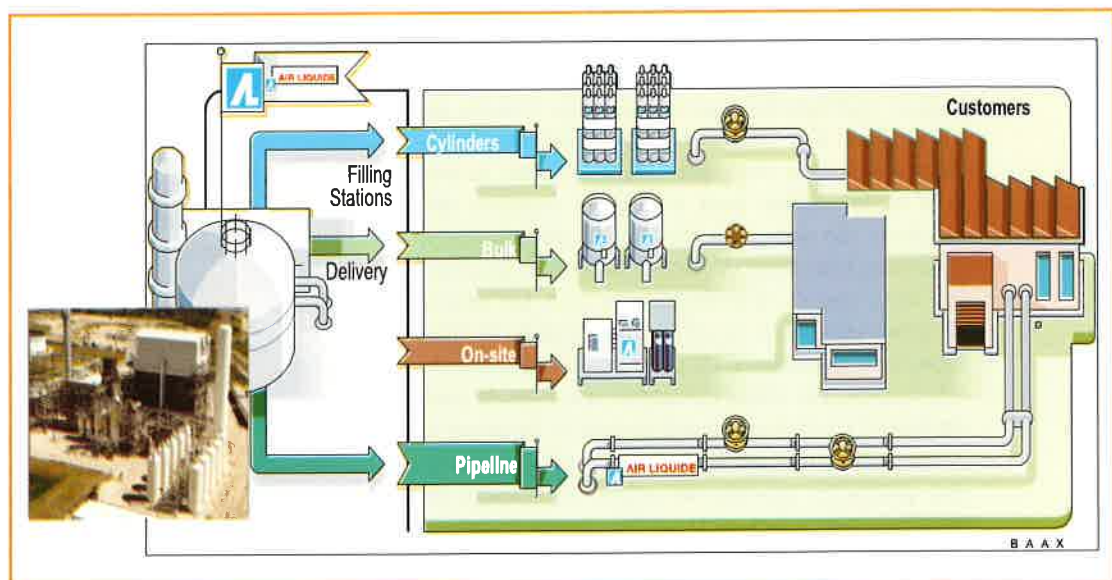


Figure 1 - Logistique de distribution des gaz industriels.

STOCKAGE ET DISTRIBUTION



simultané de bus hydrogène qui rentrent au dépôt le soir !), alors l'ensemble des canalisations répond à la demande.

Comme le montrent les figures 2, 3 et 4, ce réseau a une couverture importante, mais insuffisante pour répondre à la demande de consommateurs moins

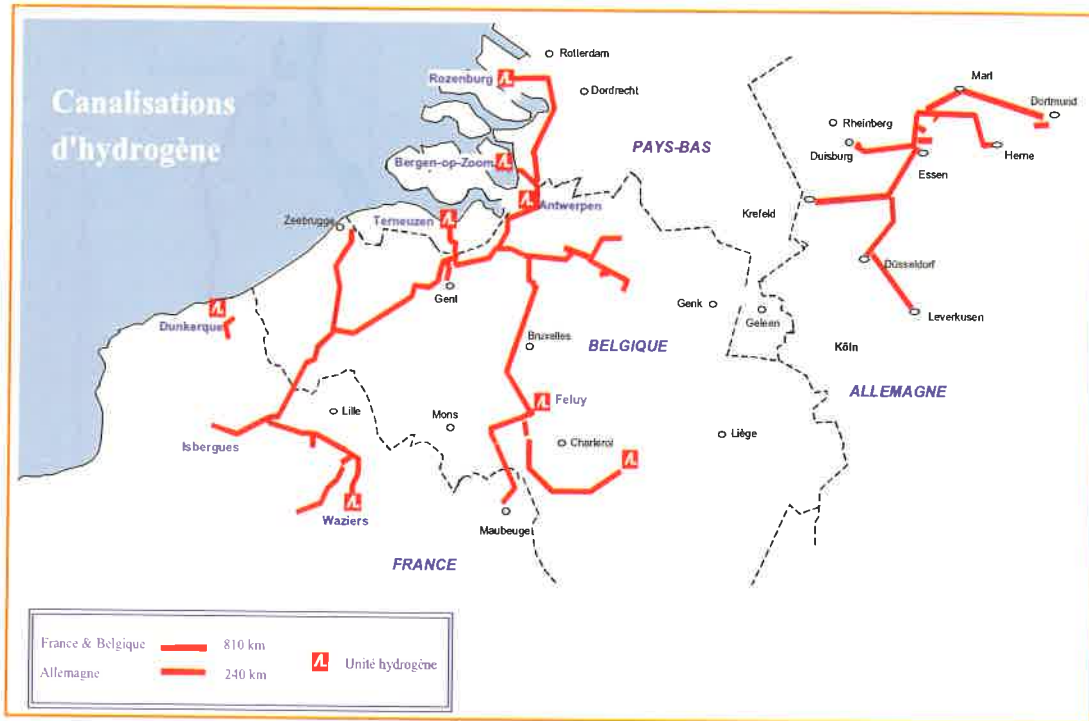


Figure 2 - Réseaux Nord de distribution d'hydrogène gazeux par pipelines.

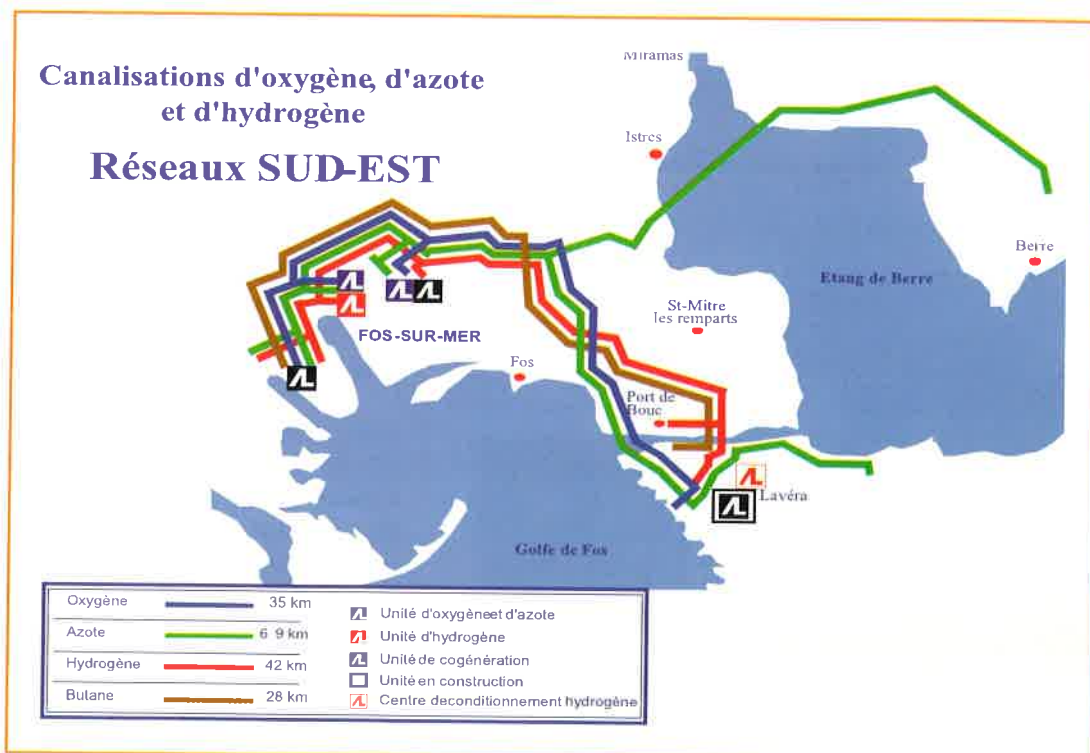


Figure 3 - Réseaux Sud-Est des canalisations d'oxygène, d'azote et d'hydrogène.



STOCKAGE ET DISTRIBUTION

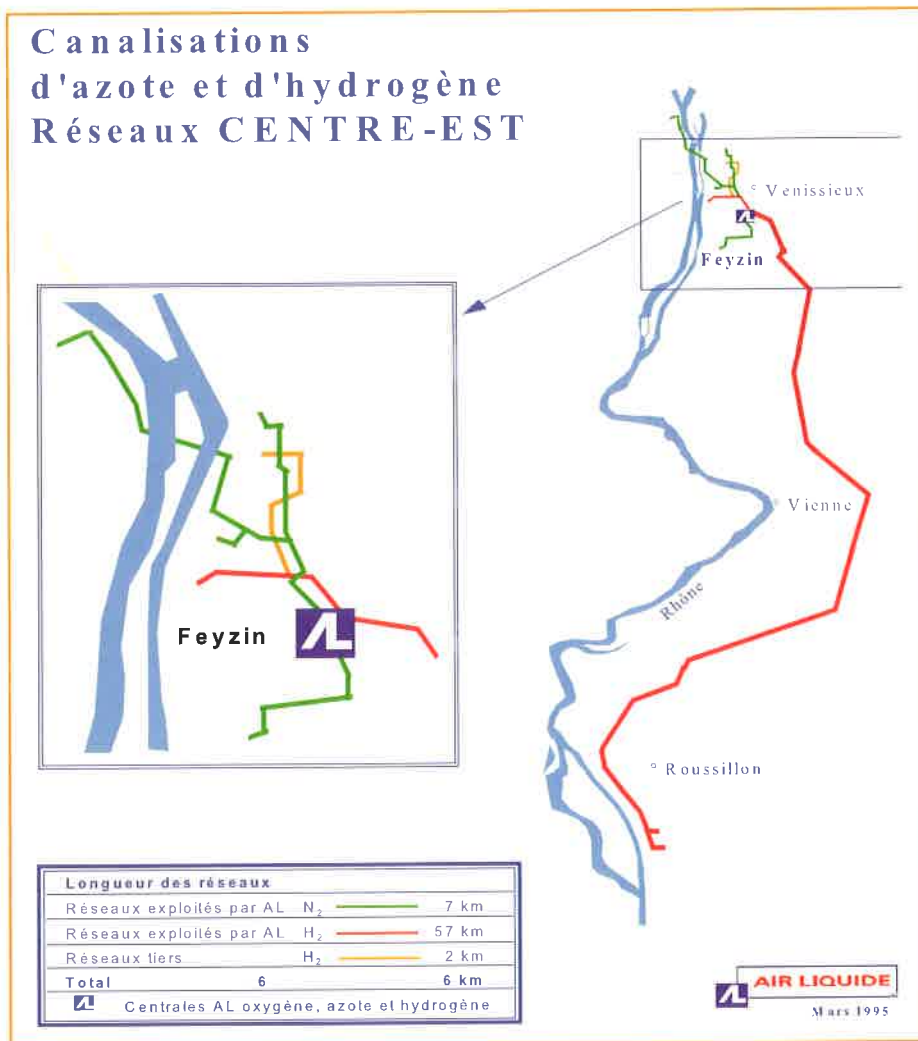


Figure 4 - Réseaux Centre-Est des canalisations d'azote et d'hydrogène.

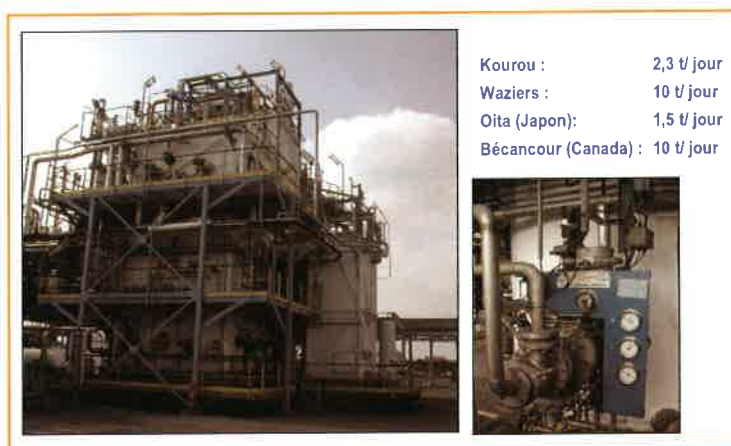


Figure 5 - Boîte froide de liquéfaction de l'hydrogène à Waziers et turbine de détente de l'hydrogène conçue à la division des Technologies Avancées d'Air Liquide.

importants et éloignés des bassins de production de l'hydrogène. Dans ce cas, l'hydrogène est transporté sur route et stocké auprès du consommateur.

Pour transporter quelques tonnes d'hydrogène, et de manière la plus économique possible, il s'agit de le liquéfier. Les unités de liquéfaction d'hydrogène opérées par Air Liquide sont les suivantes : Kourou (2,3 t/jour), Waziers (10 t/jour) (figure 5), Oita au Japon (1,5 t/jour) et Bécancour au Canada (10 t/jour).

L'unité de liquéfaction est en général alimentée par un reformer dédié, ou bien par le réseau de pipelines. L'hydrogène liquide produit est stocké



Figure 6 - Semi-remorque pour le transport d'hydrogène liquide.

dans de très importants réservoirs à super isolation sous vide. L'unité de liquéfaction de Waziers est ainsi équipée de quatre réservoirs de 250 000 litres, soit au total un stockage de près de 70 tonnes d'hydrogène.

Cette réserve d'hydrogène peut être particulièrement utile en cas de secours. En effet, si la quantité d'hydrogène insufflée dans le réseau par les unités de production est momentanément insuffisante, alors des pompes compriment l'hydrogène liquide, il est ensuite vaporisé et injecté dans le réseau.

En fonctionnement normal, ces réservoirs sont reliés à des stations de remplissage de camions semi-remorques d'une capacité de 50 m³, soit un peu plus de 3 tonnes d'hydrogène (figure 6). Le temps de remplissage d'une semi-remorque est de plusieurs heures.

Les risques de l'installation sont maîtrisés. Le site est équipé de nombreux détecteurs de fumée, d'explosimètres, de caméras UV, de sondes de température, ainsi que de systèmes d'extinction automatiques.

Le camion d'hydrogène se rend ensuite sur le site consommateur d'hydrogène qui peut être fort éloigné, c'est-à-dire à plusieurs milliers de kilomètres. Le site consommateur d'hydrogène est équipé d'un réservoir pour stocker l'hydrogène liquide apporté par le camion. Ce réservoir a en général une capacité comprise entre 16 et 100 m³.

Avant de se connecter au réservoir, le camion effectue une mise à la terre. Ensuite, un flexible de dégazage et un flexible de transfert du gaz liquéfié sont mis en place. Des étapes de balayage à l'azote permettent de s'assurer que l'hydrogène n'est pas

mis en contact avec de l'air. Le « dépotage » (terme consacré par les gaziers pour exprimer l'étape où le camion vide son chargement dans le réservoir de réception) dure une bonne heure.

L'hydrogène liquide peut ainsi être transporté et stocké aisément grâce à sa densité accrue (près de 70 kg/m³). Cependant, la réglementation limite parfois son utilisation à cause des périmètres de sécurité imposés qui sont très importants.

Outre l'intérêt économique, inhérent à tout transport d'un gaz préalablement liquéfié, l'intérêt de l'hydrogène liquide est aussi son utilisation en tant qu'ergol cryogénique.

Ariane 4 emporte 1,9 tonne d'hydrogène liquide, et Ariane 5 en emporte 27 tonnes (figure 7). Ces réservoirs ultralégers ne sont pas super isolés. Le remplissage en hydrogène se fait très peu de temps avant le décollage de la fusée, et il s'agit seulement d'éviter la formation de givre sur la paroi du réservoir.



Figure 7 - Réservoirs d'hydrogène d'Ariane 4.

L'hydrogène gazeux, comprimé à 200 bars, est également distribué par des camions. Les quantités d'hydrogène transportées sont plus faibles, il s'agit au maximum de quelques centaines de kilogrammes. Ce mode de transport est adapté à des distances ne dépassant pas quelques centaines de kilomètres, et à une consommation en hydrogène suffisamment faible (quelques kilogrammes par heure).

Le volume intérieur des bouteilles va d'un litre à plus de 1 000 litres. Les bouteilles de 50 L verticales peuvent être groupées en cadre (un cadre peut contenir jusqu'à 28 bouteilles), et les bouteilles de 560 ou de 1 128 L sont fixées horizontalement sur des semi-remorques (figure 8).

Malgré la quantité d'hydrogène transportée assez faible (jusqu'à 370 kg), le poids plein de la



STOCKAGE ET DISTRIBUTION

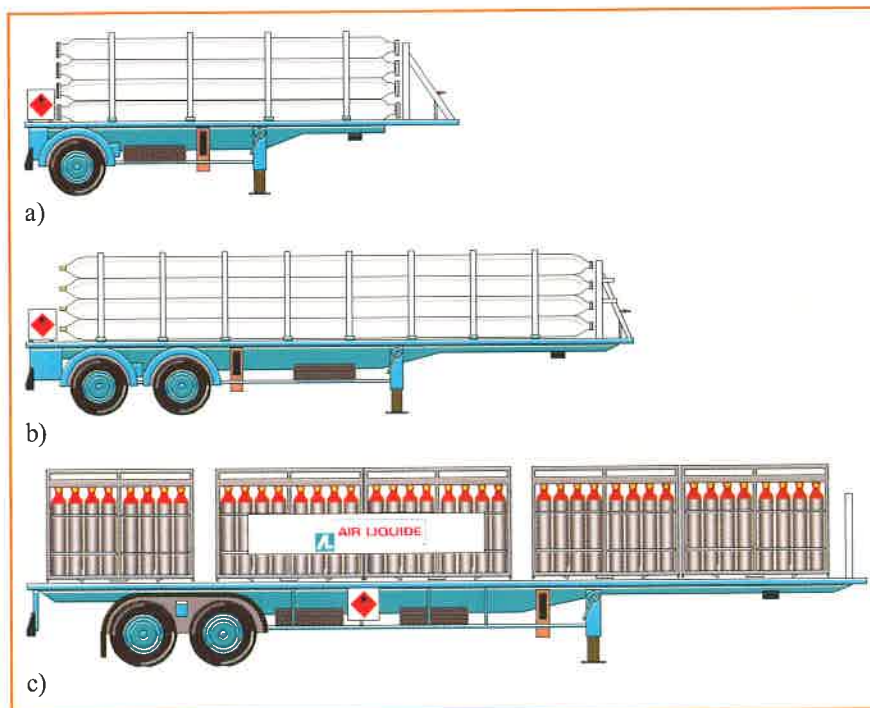


Figure 8 - Transport des bouteilles d'hydrogène : a) 1 600 Nm³ ; b) 3 360 Nm³ et c) 2 460 Nm³ d'hydrogène.

semi-remorque n'en demeure pas moins important (aux environs de 30 tonnes).

Pour conclure, le transport et le stockage d'hydrogène liquide et gazeux répondent à la demande industrielle d'aujourd'hui.

De nombreux projets de démonstration de nouvelles technologies (piles à combustible, turbines, moteurs thermiques) utilisent l'hydrogène comme source d'énergie. Ce type d'application est nouveau pour les gaziers. En effet, ceux-ci vendent des gaz pour leurs propriétés chimiques : oxydant, réducteur, inerte, synthèse... Les lanceurs de satellites sont les seuls engins qui utilisent l'hydrogène comme source d'énergie. Si l'hydrogène devient un vecteur d'énergie, la demande va fortement s'accroître et les infrastructures industrielles devront s'adapter. De par leurs compétences et leurs infrastructures existantes, les gaziers comme Air Liquide ont un rôle majeur à jouer dans :

- la mise au point de générateurs à faible débit pour produire directement auprès du consommateur,
- la définition des unités de liquéfaction à faible coût,
- l'extension du réseau de pipelines,

- le développement de technologies pour conditionner l'hydrogène sous pression ou sous forme liquide avec une ergonomie accrue (poids, volume, mise en œuvre),
- la proposition des règles de sécurité pour l'exploitation de l'hydrogène vecteur d'énergie,...

Les freins liés à la réglementation, au coût et à la logistique sont certainement les plus contraignants. Cependant les solutions existent, et les avantages liés à l'hydrogène sont tels que l'économie de l'énergie de demain y viendra certainement.

Air Liquide entend participer activement à cette évolution du marché, et devenir un acteur majeur de l'hydrogène de demain, comme il est un acteur majeur de l'hydrogène d'aujourd'hui.

Cyrille Millet

est coordinateur technique de l'offre hydrogène pour les piles à combustible chez Air Liquide*.

* Air Liquide DTA, 2 rue de Clémencière, BP 15, 38360 Sassenage.
Tél. : 04 76 43 63 99. Fax : 04 76 43 60 90.
E-mail : cyrille.millet@airliquide.com



Les nanotubes de carbone et le stockage de l'hydrogène

Farida Lamari Darkrim et Pierre Malbrunot

Summary Carbon nanotubes and hydrogen storage

Hydrogen gas storage is studied in order to ensure energy to electric vehicles which would enable no pollutant emissions. Despite many works devoted to gas storage by adsorption in microporous materials, hydrogen storage using adsorption process is not up to date developed for practical purpose. Indeed, due to the low gas density, the hydrogen gas is more difficult to store and then the autonomy required to ensure the viability of this project is not reached. These last years, many works dealt with the possibility to store the gas in microporous activated carbons (which are limited by the wide pore size distribution) and carbon nanomaterials. These last adsorbents seem to possess regular nanoscale dimension pores which would enable to adsorb large amounts of gas. This paper relates different experimental and theoretical works published on hydrogen adsorption in nanostructured carbon materials.

Mots-clés Stockage de l'hydrogène, adsorption, nanotubes de carbone.

Key-words Hydrogen storage, adsorption, single and multi-walled carbon nanotubes.

Lorsqu'un gaz est en contact avec un solide, certaines molécules de ce gaz sont retenues sur la surface du solide par l'effet des forces de Van der Waals. La quantité de gaz ainsi « adsorbée » par le solide, dit alors l'adsorbant, est une quantité d'excès ; elle représente la quantité supplémentaire de gaz qui peut être introduite dans un volume donné par rapport à celle qui occuperait ce même volume dans des conditions identiques de température et de pression en l'absence d'adsorption [1]. L'adsorption s'exprime en quantité de gaz par rapport à l'unité de masse d'adsorbant : mole par gramme (mole.g^{-1}) ou gramme par gramme (g.g^{-1}), ou plus couramment en pourcentage de masse de gaz adsorbé par rapport à la masse d'adsorbant (%), unité qui est à l'origine du terme stockage gravimétrique.

L'adsorption d'un gaz augmente lorsque la pression du gaz augmente (en fait lorsque la densité du gaz augmente). A l'inverse, le gaz est libéré – on dit qu'il est désorbé – lorsque la pression du gaz diminue. L'adsorption est inversement proportionnelle à la température ; elle est relativement faible à température ambiante et disparaît pratiquement à plusieurs centaines de degrés Celsius. De plus, étant un phénomène de surface, elle est d'autant plus importante que le solide adsorbant est finement divisé et poreux. L'adsorption des gaz sous pression est par principe très adaptée au stockage des gaz comprimés dont il augmente les performances, soit qu'il permet de stocker plus de gaz à une pression donnée ou de stocker la même quantité à une pression plus faible. On comprend ainsi que le stockage des gaz par adsorption soit entièrement lié à l'adsorption au point qu'étudier ce mode de stockage revient en fait à étudier l'adsorption, c'est ce qui est le cas du présent article.

Malgré de nombreux progrès réalisés au niveau des carbones microporeux, la mise en application du

stockage par adsorption n'a pas connu beaucoup de développements hormis la tentative québécoise de stocker du gaz naturel dans des pastilles de carbone superactivé [2]. Quant à l'hydrogène, son cas est encore plus difficile car, étant dans les conditions normales un gaz très cinétique, son adsorption est plus faible que celle de la plupart des gaz et de ce fait, les tentatives pour le stocker par adsorption ont été encore moins convaincantes que pour les autres gaz [3]. Or depuis quelques années, la voiture électrique à pile à combustible à hydrogène n'émettant aucun résidu apparaît comme étant la meilleure solution pour éliminer la pollution urbaine due à la circulation automobile. Jusqu'à ce jour, le développement d'un tel véhicule est en grande partie limité par le stockage de l'hydrogène à bord qui n'est pas suffisant pour assurer au véhicule une certaine autonomie. Dans ce contexte, on imagine avec quel intérêt ont été examinés les nanotubes de carbone – ces nouvelles macromolécules découvertes en 1991 par Iijima [4] – pour ce que pouvait être leur potentialité à emmagasiner de l'hydrogène dans leur microstructure régulière.

Les nanotubes de carbone

Il s'agit de structures graphitiques tubulaires nanométriques susceptibles de nombreuses applications surtout en micro-électronique et en mécanique. Il existe deux types de nanotubes qui se différencient par leur paroi :

- les nanotubes à paroi simple : « single walled nanotubes » (SWNT) (figure 1),
- et les nanotubes à parois multiples : « multi-walled nanotubes » (MWNT) (figure 2).

Les nanotube à paroi simple sont constitués d'une feuille de graphène roulée en un cylindre de un à deux nanomètres de diamètre et plusieurs microns de longueur. Ils se présentent alignés et regroupés



STOCKAGE ET DISTRIBUTION



Figure 1 - Coupe d'un faisceau de nanotubes monoparoi (vue microscopie électronique à transmission). (Source : <http://cnst.rice.edu/images>).

en faisceaux de dix à vingt tubes parallèles. Leur obtention à l'état pur et en grande quantité, c'est-à-dire au-delà de plusieurs grammes, reste encore un challenge. La méthode la plus répandue pour obtenir ces nanotubes à paroi simple est une décharge électrique entre deux électrodes de carbone sous atmosphère contrôlée et en présence d'un catalyseur (mélange nickel-yttrium) [5]. Mais dans le produit obtenu subsistent de nombreuses impuretés (carbone amorphe, particules métalliques) difficiles à éliminer quelle que soit la méthode utilisée : traitement à l'acide nitrique, dispersion par sonification dans un surfactant, filtration et traitement haute température sous atmosphère neutre ou légèrement oxydante. Enfin, et c'est là un inconvénient pour la pénétration de l'hydrogène à l'intérieur des tubes, leurs extrémités sont obturées par une capsule d'atomes de carbone disposés en pentagones. La purification et l'ouverture des nanotubes sont donc les préparations indispensables à l'adsorption de l'hydrogène.

Un nanotube multiparoi est un emboîtement de tubes coaxiaux en feuille de graphène dont le nombre peut aller de deux à cinquante. Sur chaque tube, les hexagones d'atomes de carbone sont disposés en hélice autour de l'axe du tube dont le diamètre extérieur peut aller de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Ces nanotubes peuvent également être obtenus par décharge d'arc électrique, mais sont le plus souvent synthétisés à partir de pyrolyses catalytiques d'hydrocarbures [6]. Les échantillons produits nécessitent également une purification mais pas

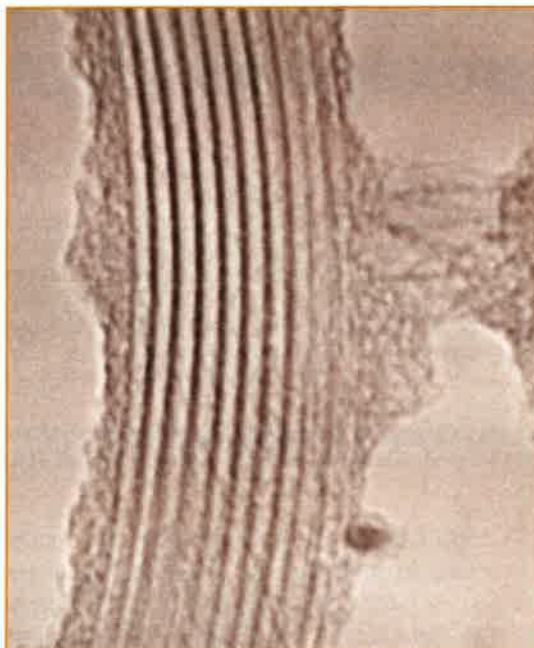


Figure 2 - Nanotubes multiparoi (coupe longitudinale microscopie électronique à transmission). (Source : <http://cnst.rice.edu/images>).

d'ouverture car ils ne sont pas obturés lors de leur synthèse.

Mesure de l'adsorption de l'hydrogène dans les nanotubes

Il existe traditionnellement deux méthodes pour mesurer l'adsorption des gaz : la méthode volumétrique et la méthode gravimétrique. L'une et l'autre ont été utilisées au cours des travaux relatés dans ce qui suit. La première repose sur la définition de quantité d'excès qu'est l'adsorption ; elle consiste à mesurer la quantité de gaz supplémentaire qu'il faut introduire dans un volume donné contenant un adsorbant par rapport à celle qu'il faudrait y introduire pour obtenir la même température et la même pression en l'absence d'adsorption (cette dernière quantité étant déterminée à partir des données d'état PVT du gaz). Cette mesure peut également se faire par désorption, on détermine alors les quantités de gaz récupérées en vidant la cellule contenant l'adsorbant. La seconde méthode consiste à mesurer à l'aide d'une microbalance l'augmentation de masse de l'adsorbant lorsqu'il est en présence du gaz (correction faite de la poussée d'Archimède).

Tubes à simple paroi

Dillon et ses collaborateurs furent les premiers à publier des résultats de l'adsorption de l'hydrogène



dans des nanotubes [7]. Ils ont mesuré la désorption de l'hydrogène d'échantillons de nanotubes non purifiés suivant un protocole expérimental qu'ils ont dénommé « temperature programmed desorption » (TPD). En exploitant leurs données, ils ont prédit un pouvoir de stockage de l'hydrogène à température ambiante de 5 à 10 % et en optimisant le diamètre des nanotubes pour la plus grande adsorption possible, ils ont été jusqu'à affirmer qu'à masse et volume identiques, la capacité énergétique des nanotubes serait équivalente à celle d'un réservoir d'automobile ! Une extrapolation sympathique mais qui jusqu'alors n'est plutôt qu'une fiction optimiste. Dans un travail plus récent, ces mêmes auteurs ont réalisé des mesures du même type sur des nanotubes qu'ils avaient ouverts par oxydation [8]. En extrapolant leurs résultats à des échantillons purs, ils obtiennent un pouvoir de stockage massique de 10 %.

Ye et ses collègues ont mesuré l'adsorption de l'hydrogène à différentes températures et différentes pressions dans des échantillons qu'ils ont eux-mêmes élaborés, purifiés et coupés [9]. A 80 K, pour un domaine de pression allant de 40 à 80 bar, ils ont trouvé une adsorption de l'ordre de 0,5 atome/atome, valeur qu'ils jugent intéressante pour le stockage de l'hydrogène. Enfin, Liu et son équipe ont déterminé l'adsorption de l'hydrogène par des nanotubes pour obtenir des adsorptions massiques de respectivement 2, 2,5 et 4 % suivant le degré de purification de leurs échantillons [10].

Tubes multiparois

Zhu et ses collaborateurs ont préparé leurs échantillons par décomposition catalytique de l'acétylène puis les ont purifiés par attaque acide et traités à très haute température [11]. Ils ont mesuré une adsorption de l'hydrogène pouvant aller en masse jusqu'à 5,08 %. Wu, Chen, Lin et Tan ont eux décomposé de l'oxyde de carbone et du méthane en présence d'un catalyseur composé d'un mélange de cobalt et d'oxyde de lanthane dont la composition leur a permis de contrôler la dimension des nanotubes [12]. A partir d'une valeur de l'adsorption de l'hydrogène de seulement 0,25 % massique, ils concluent que leurs nanotubes sont « aptes à retenir une certaine quantité d'hydrogène dans les conditions ambiantes » ! Plus récemment, les mêmes auteurs ont publié des données sur le stockage de l'hydrogène dans des nanotubes multiparois dopés au lithium et au potassium. Entre 200 °C et 400 °C et 1 bar, ils ont obtenu un stockage en masse de 20 % pour les nanotubes au lithium et

14 % pour ceux au potassium. Quelques mois plus tard, Yang, reprenant les mêmes expériences, a découvert que ces valeurs élevées étaient en réalité dues à des restes d'humidité dans l'hydrogène utilisé et que les valeurs correctes n'étaient seulement que de 2,5 % et 1,8 % [13], des résultats confirmés peu après par une autre équipe travaillant autour de Pinkerton [14].

Structures de carbone particulières

Parmi les micro-éléments carbonés autres que les nanotubes susceptibles de retenir de l'hydrogène dans leur structure, il faut citer les nanofibres de graphite – graphite nano-fibers (GNF) – mises au point et étudiées par Rodriguez, Chambers et Baker et coll. [15]. Par dissociation d'hydrocarbures avec un catalyseur métallique, ils ont obtenu des microplaquettes de graphite d'une largeur de 3 à 50 nanomètres et parfaitement empilées les unes sur les autres. Ces auteurs ont prétendu que ce matériau exposé à une pression de 120 bar d'hydrogène à la température ambiante était capable d'adsorber entre ces plaquettes jusqu'à 23 litres (STP) de ce gaz par gramme de carbone, soit en pourcentage massique une adsorption de 65,55 %. Une valeur dépassant d'un ordre de grandeur les valeurs habituelles : le problème du stockage de l'hydrogène était résolu ! Malheureusement jusqu'à ce jour, nulle part dans le monde ces résultats n'ont pu être confirmés ni par l'expérience ni par la théorie. Ainsi Browning et ses collaborateurs n'ont obtenu que 4 à 6,5 % suivant la préparation de leur nanofibres [16], alors que Gupta et ses collègues, en dopant leurs nanofibres au lithium et au potassium, ont pu stocker jusqu'à 10 % d'hydrogène à 120 bar et à température ambiante [17].

Le *tableau 1* résume tous les résultats précédents. Excepté pour les résultats sur les nanofibres de l'équipe Rodriguez, le stockage de l'hydrogène par adsorption à la température ambiante est en masse de l'ordre de quelques %. La relative dispersion des résultats est due à la différence entre les échantillons (pureté, traitement préalable etc.) mais aussi aux mesures mêmes de l'adsorption qui, réalisées sur de très petits échantillons (au plus quelques dizaines de milligrammes) par des méthodes d'une grande sensibilité, ne sont pas toujours très précises ni surtout très reproductibles. Parfois même au cours de leurs expériences, les auteurs ne peuvent distinguer exactement la quantité d'hydrogène qui est réellement adsorbée de celle qui peut être retenue par combinaison chimique avec l'adsorbant, d'où l'utilisation prudente du mot « uptake » et non adsorption.



STOCKAGE ET DISTRIBUTION

Tableau I - Résumé des résultats sur l'adsorption de l'hydrogène dans les nanotubes. La première colonne donne les références, la deuxième le type d'adsorbant, la troisième la valeur de l'adsorption en % massique, les deux dernières donnent la température et la pression.

Références	Adsorbant	Stockage (%)	Température (K)	Pression (bar)
Dillon et al. [7]	SWNT	5 à 10	300	0,4
Dillon et al. [8]	SWNT	10	300	0,4
Ye et al. [9]	SWNT	8	80	80
Liu et al. [10]	SWNT	4	300	120
Zhu et al. [11]	MWNT	5	300	100
Wu et al. [12]	MWNT	0,25	300	1
Yang [13]	MWNT Li dopé	2,5	200-400	1
Pinkerton et al. [14]	MWNT K dopé	1,8	300	1
Chambers et al. [15]	GNF	65	300	120
Browning et al. [16]	GNF	6,5	300	120
Gupta et al. [17]	GNF	10	300	120
Darkrim et al. [20]	SWNT	11	80	100

Il paraît encore peut être prématuré de songer à appliquer l'adsorption dans les nanotubes pour stocker l'hydrogène à bord d'un véhicule et ce d'autant qu'il faudra également résoudre les problèmes de mise en œuvre de ce mode de stockage (vitesse d'adsorption et de désorption, effets thermiques etc.) qui ont été mis en évidence et étudiés par Lamari [18].

Simulation de Monte-Carlo de l'adsorption de l'hydrogène

La simulation de l'adsorption des gaz sur des surfaces solides à partir de la mécanique statistique a ces dernières décennies permis d'obtenir des résultats d'un tel intérêt qu'elle fut la première des méthodes mises en œuvre pour l'étude de l'adsorption dans les nanotubes [19]. C'est ainsi qu'à partir des seules données du potentiel intermoléculaire hydrogène-carbone, il a été établi que l'hydrogène pouvait être adsorbé dans les nanotubes de carbone monoparoï : 4 % à 100 bar et à la température ambiante [20] et 11,2 % massique à 77 K [21], des résultats en bon accord avec l'expérience. Ces mêmes simulations ont par ailleurs permis de localiser les molécules d'hydrogène et de montrer qu'elles étaient non seulement présentes à l'intérieur des tubes mais également entre les tubes constituant les faisceaux. Il a été ainsi établi quelles

étaient les configurations optimales pour une adsorption maximale : à la température ambiante, une configuration hexagonale constituée de nanotubes d'un diamètre de 1,2 nm, distants de 0,7 nm [20] et à 77 K des nanotubes d'un diamètre de 2,2 nm, distants de 1,1 nm [21].

Conclusion

Peut-on espérer stocker valablement de l'hydrogène dans les nanotubes de carbone ?

Probablement, si l'on considère les avancées au niveau de la synthèse des nanotubes monoparoï (en particulier de la méthode par arc électrique), des procédés de leur purification (oxydation et traitement à haute température), de leur ouverture (oxydation ou abrasion), mais aussi des premiers résultats de mesures de l'adsorption de l'hydrogène. En fait, un des problèmes techniques essentiel à résoudre est de pouvoir augmenter à la fois les quantités produites et les rendements pour assurer de la disponibilité à un prix de revient acceptable. Oui, si l'on prend en compte les données de l'adsorption de l'hydrogène obtenues par l'expérience et par la simulation de Monte-Carlo car elles montrent que dans tous les cas, l'adsorption dans les nanotubes est plus importante que dans les meilleurs adsorbants carbonés. De plus, les simulations ont révélé l'intérêt que pourrait



avoir l'optimisation du diamètre des nanotubes monoparoï et de leur espacement dans les faisceaux. Enfin, un dernier point très important est la grande facilité avec laquelle on peut augmenter la densité apparente des nanotubes par compactage. En effet, dans un volume donné, si la quantité d'hydrogène stocké dépend du pouvoir adsorbant (en pourcentage massique), elle dépend aussi de la masse totale de l'adsorbant qui a intérêt à être la plus grande possible, et pour cela cet adsorbant doit être le plus compact possible pour présenter une grande densité apparente. Or les nanotubes, grâce à leur structure fibreuse, se compactent aisément (à l'aide d'une simple presse uniaxiale) pour donner un solide non friable d'une densité apparente de 800 kg.m^{-3} dont les propriétés adsorbantes ne sont pas altérées [22]. Cela n'est pas le cas des adsorbants carbonés microporeux courants : ils ont une faible densité apparente et ne se compactent pas sans l'adjonction de liants qui diminuent leur pouvoir adsorbant.

Cet ensemble de dispositions très favorables au stockage de l'hydrogène par adsorption dans les nanotubes de carbone explique le nombre important de travaux expérimentaux et théoriques réalisés et entrepris, que ce soit pour résoudre les problèmes de fabrication en grande quantité, de purification, d'ouverture des tubes, que pour comprendre les mécanismes de fixation de molécules de carbone sur les surfaces de graphène qui constituent ces nanotubes.

Un article plus détaillé intitulé « Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanomatubes » paraîtra prochainement dans la revue International Journal of Hydrogen Energy.

Références

- [1] IUPAC, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, *57*, p. 603.
- [2] Bose T.K., Chahine R., St-Arnaud J.M., *Canadian Patent* n° 1310949, **1992**.
- [3] Amankwak K.A.G., Hoth J.S., Schwartz J.A., *Int. J. Hydrogen Energy*, **1989**, *14*, p. 437.
- [4] Iijima S., *Nature*, **1991**, *354*, p. 56.
- [5] Journet C., Maser W.K., Bernier P., Lamy de la Chapelle M., Lefrant S., Deniard P., Lee R., Fischer J.E., *Nature*, **1997**, *388*, p. 756.

- [6] Colbert D.T., *Science*, **1994**, *266*, p. 1218.
- [7] Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedal T.A., Kiang C.H., Bethune D.S., Heben M.J., *Nature*, **1997**, *386*, p. 377.
- [8] Dillon A.C., Bekkedal T.A., Jones K.M., Heben M.J., *Fullerenes*, **1999**, *3*, p. 716.
- [9] Ye Y., Ahn C.C., Witham C., Fultz B., Liu J., Rinzler A.G., Colbert D., Smith K.A., Smalley R.E., *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *74*, p. 2307.
- [10] Liu C., Fan Y.Y., Liu M., Cong H.T., Cheng H.M., Dresselhaus M.S., *Science*, **1999**, *286*, p. 1127.
- [11] Zhu H.W., Ci L.J., Chen A., Mao Z.Q., Xu C.L., Xiao X., Wei B.Q., Liang J., Wu D.H., *Proceeding 13th World Hydrogen Energy Conference*, Beijing, Chine, juin 2000, Z.Q. Mao and T.N. Veziroglu Ed., published by International Association for Hydrogen Energy, **2000**, p. 560.
- [12] Wu H.B., Chen P., Lin J., Tan K.L., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2000**, *25*, p. 261.
- [13] Yang R.T., *Carbon*, **2000**, *38*, p. 623.
- [14] Pinkerton F., Wickle B., Olk C., Tibbetts G., Meisner G., Meyer M.S., Herbst J., *10th Canadian Hydrogen Conference*, Québec, Canada, juin 2000, Proceeding published by Canadian Hydrogen Association, T.K. Bose Ed., **2000**.
- [15] Chambers A., Park C., Terry R., Baker K., Rodriguez N., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, p. 4254.
- [16] Browning D.J., Gerrard M.L., Laakeman J.B., Mellor I.M., Mortimer R.J., Turpin M.C., *Proceeding 13th World Hydrogen Energy Conference*, Beijing, Chine, juin 2000, Z.Q. Mao and T.N. Veziroglu Ed., published by International Association for Hydrogen Energy, **2000**, p. 580.
- [17] Gupta B.K., Awasthi K., Srivastava O.N., *Proceeding 13th World Hydrogen Energy Conference*, Beijing, Chine, juin 2000, Z.Q. Mao and T.N. Veziroglu Ed., published by International Association for Hydrogen Energy, **2000**, p. 487.
- [18] Lamari M., Malbrunot P., *AIChE Journal*, **2000**, *46*, p. 632.
- [19] Maddox M.W., Gubbins K.E., *Langmuir*, **1995**, *11*, p. 2988 ; Maddox M.W., Sowers S.L., Gubbins K.E., *Adsorption*, **1996**, *2*, p. 23.
- [20] Darkrim F., Levesque D., *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, p. 4981.
- [21] Darkrim F., Levesque D., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, p. 6773.
- [22] Darkrim F., Malbrunot P., *Proceeding 12th World Hydrogen Energy Conference*, Buenos Aires, Argentine, juin 1998, J.C. Bolchich and T.N. Veziroglu Ed., published by International Association For Hydrogen Energy, **1998**, p. 1201.

Farida Lamari Darkrim

est chercheur au Laboratoire d'ingénierie des matériaux et des hautes pressions du CNRS*.



P. Malbrunot

Pierre Malbrunot

est membre de l'Association Française de l'Hydrogène.

* Université Paris XIII, 93430 Villetaneuse.
E-mail : farida.darkrim@limhp.univ-paris13.fr



Les piles à combustible : des caractéristiques aux domaines d'applications

Thierry Alleau et Françoise Barbier

Summary Fuel cells: from their characteristics to their application fields

The fuel cell offers a combination of benefits which will ensure it a place in the power generation and transport markets of the future. It is an efficient source of power and produces extremely low emissions. It also has few moving parts and potentially a long lifetime with low maintenance costs.

Cars with fuel cell engines have the potential to be quiet and clean – enhancing the quality of life for many people and reducing damage costs associated with pollution.

Stationary power generation also has much to gain should the fuel cell become widespread, and some fuel cell systems for this market are in the precommercial stage.

Radical new battery technology promises much more power for portable devices; some companies are developing fuel cells that turn methanol directly into electricity and could have many times the capacity of conventional batteries.

Mots-clés Pile à combustible, principes, caractéristiques, applications.

Key-words Fuel cell, principles, characteristics, applications.

La pile à combustible (PAC) est un convertisseur d'énergie qui fournit de l'électricité et de la chaleur à partir d'hydrogène et d'oxygène. Le principe a été découvert vers le milieu du XIX^e siècle et, depuis cette époque, l'intérêt porté à cette technique a été l'objet de mouvements de flux et de reflux. Un regain d'intérêt se manifeste pour cette technologie depuis le début des années 1990 en raison de la nouvelle donne énergétique qui se dessine (contexte de mondialisation et d'ouverture des marchés, sécurité d'approvisionnement à long terme, construction d'un développement énergétique durable, respect de l'environnement...).

Dans un pays comme la France, la consommation d'électricité ne représente que 40 % de la consommation totale d'énergie. Une grande part de la consommation vient des transports qui contribuent pour une large part à l'émission de gaz à effet de serre et au réchauffement climatique. Une autre préoccupation est l'épuisement à terme des énergies fossiles. Il faudra donc assurer une transition en développant des énergies non productrices de gaz à effet de serre. Ce nouveau vecteur énergétique devrait être l'hydrogène. Les premières applications de l'hydrogène devraient concerner l'alimentation des piles à combustible, ce gaz pouvant y être utilisé avec un rendement élevé. Ceci explique les importants efforts de recherches et de développements industriels conduits actuellement dans le monde sur cette technique.

Dans cet article, après un bref aperçu historique, le principe du fonctionnement des piles à combustible est rappelé. Les différents types de piles sont

également décrits avec leur état d'avancement. Enfin, les grands domaines d'applications des piles à combustible sont présentés à travers quelques exemples.

Historique sur les piles à combustible

Le principe de la pile à combustible a été démontré en 1839 par l'anglais William Grove [1-2]. Il réalisa la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau en plaçant des électrodes de platine dans des tubes remplis d'hydrogène et d'oxygène et en plongeant le tout dans de l'acide sulfurique. Il avait testé ce qui se révélera être un précurseur de la pile à acide phosphorique (PAFC). Le rendement de sa cellule électrochimique était évidemment très faible, mais il avait saisi l'importance du contact à trois phases (gaz, électrolyte et platine) nécessaire à la production d'énergie. Cette technique fut ensuite mise en sommeil devant le développement plus rapide des générateurs thermiques et des accumulateurs et piles électriques aux environs des années 1860. Néanmoins, en 1895, W.W. Jacques [3] construisit la première pile à combustible de puissance (1,5 kW).

C'est à partir des années 1930 que les piles à combustible gagnèrent en maturité et en crédibilité grâce aux travaux de F.T. Bacon [4]. Vers 1935, il réalisa la première pile hydrogène/oxygène en milieux KOH aqueux (potasse), qui aboutira en 1953 à la réalisation du premier prototype industriel de puissance notable (quelques kWe) pour des densités de courant de 1 A/cm^2 à 0,8 V. Le principe physique étant validé, les



recherches et développements démarrèrent dans le monde.

Durant la période 1950-1965, les premières applications de pointe concernèrent principalement les domaines spatiaux et océanographiques. La pile à combustible a été adoptée par la NASA, notamment pour les véhicules spatiaux habités Gemini en 1963 et Apollo en 1968. Les piles à électrolyte solide polymère (PEMFC) avaient été initialement sélectionnées pour leur simplicité de construction (assemblage tout solide), mais les membranes électrolytes disponibles à cette époque n'avaient pas les qualités requises, si bien qu'elles furent abandonnées au profit du développement des piles alcalines (AFC). Pour ces applications, le prix était secondaire. Il s'agissait de disposer de sources électriques fiables, performantes et sans rejets toxiques.

La réussite technologique des programmes spatiaux à laquelle s'ajoute une conjonction de faits comme la signature du *Clean Air Act* aux États-Unis en 1969-1970 et la 1^{ère} crise du pétrole en 1973 encouragèrent un grand nombre de recherches entre les années 1965-1980 [5]. En 1970, DuPont de Nemours met au point la membrane Nafion[®] pour les électrolyseurs chlore-soude ; elle sera aussi utilisée pour les piles à électrolyte solide polymère. Les compagnies électriques et gazières américaines investissent dans des recherches pour des applications stationnaires qui aboutissent à la réalisation d'unités expérimentales de plusieurs MW, fonctionnant sur le principe des piles à acide phosphorique (Westinghouse, United Technologies Corporation). En France, plusieurs firmes industrielles mènent des recherches et aboutissent à la réalisation de piles au méthanol et à l'hydrazine de 1 kW (Alstom) et de piles alcalines (Compagnie Générale d'Électricité, Institut Français du Pétrole...). Le premier choc pétrolier relance également les travaux sur la PAC appliquée aux véhicules. En 1973, des prototypes roulants de General Motors et Ford font leur apparition, équipés d'une pile à hydrogène avec stockage d'hydrogène. Cependant, on bute encore sur les problèmes d'industrialisation (piles et auxiliaires), de durée de vie des piles (trop limitée), de fourniture et stockage du carburant, de bilan énergétique global et de coût. En outre, de 1965 à 1980, les rendements des moteurs thermiques progressent et les moteurs diesel font l'objet de nombreuses améliorations.

Suite au second choc pétrolier de 1979, une étude sur l'évaluation des possibilités de développement de la PAC pour la traction automobile fut menée en France, associant les industriels (Renault, EDF, GDF, Air Liquide, CGE) et des laboratoires

(IFP, CEA, IRT, Sorapec). De nombreuses incertitudes techniques, économiques et sécuritaires ne purent être levées. Face à ce constat, les programmes de recherche furent arrêtés fin 1981.

A partir de cette période [6-7], seuls quelques pays continuent leurs efforts dans ce domaine : principalement le Japon pour des utilisations stationnaires de forte puissance (filiale acide PAFC, carbonate fondu MCFC et oxyde solide SOFC), l'Allemagne (filiale MCFC) et la Belgique (filiale alcaline AFC). La France a repris des travaux sur la pile PEMFC en 1988 (CEA). Pour les autres pays, seule subsistait une veille technologique.

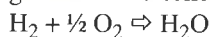
Après ces années de ralentissement, les préoccupations environnementales et la responsabilité des émissions de CO₂ dans l'effet de serre relancent fortement les recherches sur les piles à combustible. Dès 1990, des programmes importants sont de nouveau engagés aux États-Unis, au Canada et au Japon. Comparé à celui de ces pays, l'engagement de l'Europe est plus timide car les sommes investies sont plus modestes. En France, on peut citer le programme VPE – véhicule propre et économe – qui démarre en 1990 avec le CEA, le CNRS et les constructeurs automobiles PSA et Renault, sous l'égide de l'Ademe. Les points forts et les points faibles sont tirés des recherches antérieures, à travers les piles stationnaires en service et les piles embarquées sur des véhicules prototypes.

Pour conduire à des réalisations compétitives, les travaux actuels doivent, en particulier, répondre aux questions suivantes : rendement énergétique au moins aussi élevé que celui des technologies concurrentes (performances et durée de vie des composants de la pile), hydrogène stocké embarqué ou reformeur embarqué pour les véhicules, coût énergétique du carburant, distribution et production de l'hydrogène, sûreté du système, réglementation...

Principe de fonctionnement et types de piles à combustible

Principe

Une pile à combustible est un système électrochimique (convertisseur d'énergie) qui convertit directement l'énergie chimique d'une réaction d'oxydoréduction en énergie électrique. Dans le cas d'une pile hydrogène/oxygène, cette conversion – avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur – se réalise selon la réaction chimique globale universellement connue :





PILES À COMBUSTIBLE

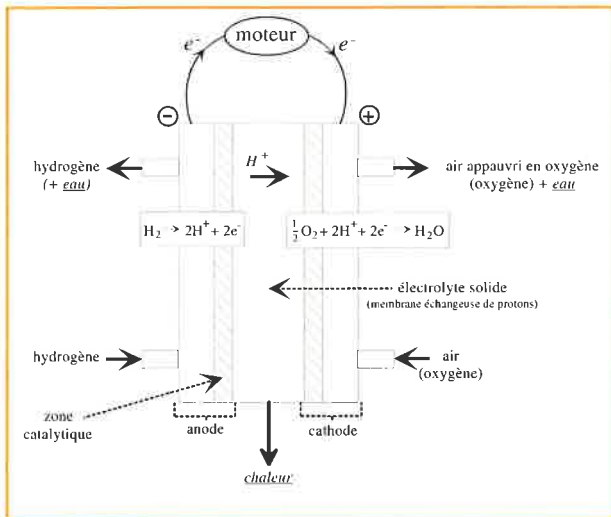


Figure 1 - Schéma de principe d'une pile à combustible hydrogène/oxygène à membrane polymère acide (type PEMFC).

Elle fonctionne donc sur le mode inverse de l'électrolyse de l'eau. La réaction s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes garnies de catalyseur (l'anode pour l'oxydation de l'hydrogène et la cathode pour la réduction de l'oxygène) et séparées par un électrolyte, matériau qui bloque le passage des électrons mais laisse circuler les ions (figure 1).

Les trois composants (anode, électrolyte, cathode) constituent la cellule électrochimique élémentaire. Pour obtenir une tension suffisante, il suffit d'empiler les éléments en série. Un matériau d'interconnexion (plaque bipolaire) permet l'assemblage des cellules entre elles. Il a pour fonction de collecter les électrons provenant des électrodes mais aussi de séparer les gaz comburant et combustible. Des informations complémentaires sur ce sujet sont consultables dans la littérature [5, 8-9].

Le principe de fonctionnement est donc tout à fait similaire à celui d'une pile électrique conventionnelle. Dans cette dernière, l'oxydant et le réducteur sont progressivement consommés et on s'en débarrasse lorsque la matière active est épuisée. Dans une pile à combustible, l'anode est alimentée en continu par un combustible provenant d'un réservoir et la cathode est le plus souvent alimentée par l'oxygène de l'air.

Par rapport aux convertisseurs d'énergie classiques (moteurs à combustion interne, turbines), les piles à combustible présentent un certain nombre d'avantages :

- Utilisant de l'hydrogène et de l'oxygène, elles ne rejettent que de la vapeur d'eau. La pile à combustible est donc une technologie propre, la réaction chimique se faisant à des températures

plus basses que la combustion dans les moteurs ou les turbines à gaz. Si l'hydrogène est utilisé pur, les seuls rejets sont de l'eau et de la chaleur. Si un autre combustible est utilisé (gaz naturel, méthanol...), les émissions de CO sont très faibles (inférieures à 10 ppm) et les émissions de CO₂ sont légèrement plus faibles que pour un moteur thermique.

- Le rendement de conversion est très élevé (le rendement électrique brut peut atteindre 50 % et le rendement global peut aller jusqu'à 80 % en cogénération) car il n'est pas soumis aux limitations du cycle de Carnot.
- Elles sont plus silencieuses car, à l'exception des pompes, il n'y a pas de pièces mobiles.
- Elles sont, dans le principe, simples à utiliser car elles réalisent en une seule étape la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique alors que les filières classiques, telles que la production d'électricité par les centrales thermiques, présentent au moins trois étapes successives : transformation de l'énergie chimique en énergie thermique par la combustion, transformation de l'énergie thermique en énergie mécanique dans la turbine et transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique par l'alternateur.
- Elles peuvent utiliser différentes variétés de combustible.

Types de piles à combustible

Les piles peuvent être classées suivant de nombreux critères : température de fonctionnement, nature de l'électrolyte (solide ou liquide, acide, base...), charge de l'ion diffusant dans l'électrolyte (positive pour l'électrolyte acide et négative pour l'électrolyte alcalin), type de combustible, pile à oxydation directe ou indirecte. La classification communément adoptée est basée sur la nature de l'électrolyte et on distingue cinq types principaux de piles à combustible [8] :

- les piles à électrolyte alcalin (AFC : alkaline fuel cell),
- les piles à électrolyte polymère solide (PEMFC : proton exchange membrane fuel cell),
- les piles à acide phosphorique (PAFC : phosphoric acid fuel cell),
- les piles à carbonate fondu (MCFC : molten carbonate fuel cell),
- les piles à oxyde solide (SOFC : solid oxide fuel cell).

Le tableau 1 regroupe leurs principales caractéristiques. Pour la plupart des piles fonctionnant à basse et moyenne température, l'hydrogène est le combustible le plus utilisé car c'est celui qui



Tableau I - Les différents types de piles à combustible.

Type de pile	Température de fonctionnement (°C)	Électrolyte	Réaction		Domaine d'utilisation
			- Anode	- Cathode	
AFC	60-90	alcalin KOH (liquide)	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$1/2 O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	Espace, transports 1-100 kW
PEMFC	60-90	polymère perfluoré $SO_3^-H^+$ (solide)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	Portable, transports, stationnaire 100 mW-1 MW cogénération
PAFC	160-220	acide phosphorique PO_4H_3 (liquide)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	Stationnaire 200 kW-10 MW cogénération
MCFC	620-660	sel fondu Li_2CO_3/K_2CO_3 (liquide)	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$1/2 O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	Stationnaire 500 kW-10 MW cogénération
SOFC	750-1000	céramique ZrO_2/Y_2O_3 (solide)	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	Stationnaire, transports 1 kW-10 MW Cogénération

possède la plus grande réactivité. Notons qu'un autre type de pile relativement nouveau (DMFC : direct methanol fuel cell), pile à combustible direct, fait également l'objet d'un certain nombre de recherches. En fait, cette pile s'apparente aux PEMFC de par son électrolyte et sa température. Sa particularité est qu'elle est alimentée en méthanol qui réagit directement à l'anode pour libérer les ions H^+ .

Entre ces divers types, un utilisateur potentiel fera un choix selon les paramètres qui lui sont imposés par son cahier des charges, comme :

- **La température de fonctionnement** : ce choix a des conséquences sur le temps de démarrage et sur le souhait ou non de valoriser la chaleur produite. C'est ainsi qu'on choisit la PEMFC ou l'AFC pour les véhicules automobiles légers, la basse température permettant à la fois un démarrage rapide et une évacuation aisée de la chaleur par les systèmes classiques actuels. On pourra choisir la SOFC ou la MCFC si on veut profiter au mieux de l'énergie résiduelle contenue dans ses rejets gazeux à haute température pour alimenter un cycle thermodynamique aval.

- **La durée de vie** : les piles « tout solide » (PEMFC et SOFC) peuvent prétendre à des durées de vie sensiblement supérieures à celles qui exigent la manipulation et le transfert d'électrolyte liquide,

lequel est – de surcroît – à l'origine de phénomènes de corrosion pas toujours faciles à contrôler. Par exemple, la PEMFC retenue par les Américains pour les futures stations lunaires, a déjà fait la preuve d'un bon fonctionnement au-delà de 50 000 heures.

- **Les contraintes de volume et masse** : selon que l'application est mobile (portable, transports) ou fixe (générateurs stationnaires), on peut être amené à faire des choix différents. Par exemple, la PEMFC se présente actuellement comme la plus compacte (1,4 kW/litre et 1 kW/kg pour la pile seule et 300 W/litre et par kilo environ pour le système générateur électrique complet) et a été ainsi sélectionnée pour la quasi totalité des projets de générateurs mobiles.

- **L'échéance** : les divers types de piles ne sont pas aujourd'hui au même stade de développement : c'est ainsi que les plus développées sont les PAFC de 200 kW (PC 25) de ONSI Corp. (États-Unis), disponibles et déjà vendues à plus de 200 exemplaires alors que les PEMFC – aujourd'hui au stade de prototypes – ne devraient être construites en grande série qu'à partir de 2005.

- **Le coût attendu** : du fait de son marché potentiel (le transport automobile) et de son fort développement probable, la pile PEMFC sera très



PILES À COMBUSTIBLE

vraisemblablement celle qui atteindra les prix les plus bas (on estime généralement le prix plancher qui devrait être atteint vers 2010 – pour la pile d'un véhicule léger – aux environs de 40 €/kW).

État d'avancement des diverses filières de piles à combustible

La pile AFC

La pile alcaline a été essentiellement développée pour l'espace après que les premières piles de type acide, réalisées pour les vols spatiaux Gemini, n'aient pas donné toute satisfaction du fait de l'absence de membrane électrolyte performante (la membrane Nafion[®] de DuPont de Nemours ayant été mise au point plus tard). Aujourd'hui, ce type de pile (en 2 modules de 5 kW), accompagne tous les vols habités de la NASA et donne entière satisfaction.

En Europe, à l'occasion du projet spatial Hermès, au début des années 90, une technologie de même type avait été retenue et développée chez Siemens et la société belge Elenco. Ce projet a été par la suite abandonné et, en 1994, une société anglaise (Zevco) a repris les connaissances acquises par Elenco pour tenter de les valoriser dans le domaine du transport terrestre. C'est ainsi qu'un prototype de taxi londonien a été équipé, en juillet 1998, d'une pile AFC de 5 kW pour charger les batteries d'un véhicule électrique.

Cette technologie est simple et pourrait permettre d'atteindre des coûts assez bas (les catalyseurs employés dans cette pile ne nécessitent pas nécessairement de métaux précieux pour l'anode). Un inconvénient majeur est sa sensibilité au CO₂, polluant majeur de la potasse, ce qui nécessite de traiter l'air pour l'éliminer. La société Zevco, devenue ZeTek Power, est la seule à poursuivre aujourd'hui le développement de cette filière pour des applications terrestres et marines. Elle vient d'implanter un site de production industrielle en Allemagne, à Cologne, et un centre de recherches à Chambéry.

La pile PEMFC (figure 2)

Ce type de pile est celui sur lequel sont actuellement concentrés les plus gros efforts de développement. Ce constat tient au fait que la pile PEMFC semble la plus prometteuse comme convertisseur électrochimique alimentant les portables et les véhicules légers du futur. Ces efforts de recherche pour augmenter les performances et diminuer le coût (d'un

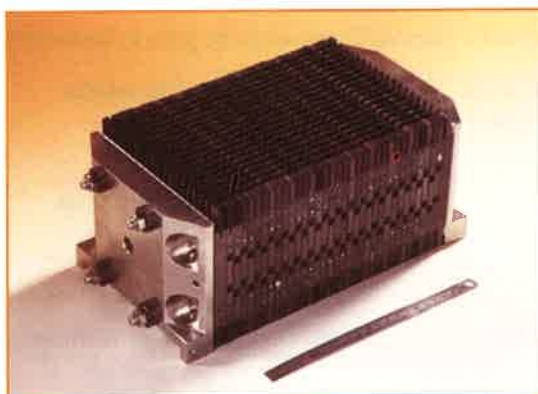


Figure 2 - Prototype de pile PEMFC de 1 kW (CEA).

facteur 5 à 100 selon l'application) aussi bien de la pile elle-même (membrane, charge de platine, plaques d'interconnexion) que de ses périphériques, sont à la hauteur de l'enjeu, c'est-à-dire considérables : par exemple, l'alliance Ballard-DaimlerChrysler-Ford avait déjà investi plus d'un milliard de dollars sur le sujet, en moins de trois ans, à fin 1999, et Renault-Nissan a lancé en 2001, un projet de près d'un milliard de dollars sur 5 ans ! A en croire ces constructeurs, le véhicule à pile à combustible est destiné à remplacer le véhicule thermique actuel à partir de 2005-2010. Cet objectif a été repris par d'autres constructeurs tels que General Motors, Ford, Toyota, Mazda et Honda.

Cette technologie retient l'attention pour trois raisons essentielles : température de fonctionnement relativement basse – point essentiel pour l'application automobile, insensibilité à la présence de CO₂ dans l'air, technologie tout solide. Il faut néanmoins développer des catalyseurs présentant une bonne résistance à l'empoisonnement par le CO.

La pile PAFC

La partie la plus visible de l'activité PAFC dans le monde se résume à celle de la société américaine ONSI Corp. qui commercialise la pile PC 25 de 200 kW depuis plusieurs années avec un certain succès (plus de 2 millions d'heures de fonctionnement cumulées). Leur coût – encore 10 fois trop élevé – est voisin de 3 000 €/kW. Malgré ces durées de fonctionnement, les développements potentiels de cette technologie ne sont pas considérés comme très importants. Un inconvénient est que l'acide phosphorique se solidifie en augmentant de volume, ce qui impose de fortes contraintes en cas d'arrêt, et que le milieu est très agressif, ce qui limite les températures susceptibles d'être atteintes et nécessite d'utiliser des matériaux coûteux.



La pile MCFC

De nombreux prototypes de quelques dizaines de kW à 2 MW ont été construits et testés depuis plusieurs années. Par exemple, la filiale MTU de Daimler teste un prototype de 280 kW depuis fin 1997, MCFC Research Ass. (Japon) a mis en service un prototype de 1 MW qui est une version reconfigurée d'un modèle de 2 MW qui a connu de nombreux déboires, FuelCell Energy Inc. (anciennement ERC) a testé une pile de 1 MW et teste depuis mai 2001 une pile de 270 kW (+ 160 kWth) à Bad Neustadt en collaboration avec l'allemand MTU. Ce type de pile ne requiert pas la présence de métaux précieux, mais des difficultés majeures d'ordre technologique subsistent (fonctionnement en milieu corrosif à température très élevée, problèmes d'étanchéité des cellules).

La pile SOFC

Ce type de pile – qui est à un état de développement moins avancé que la PEMFC – suscite actuellement un très grand intérêt compte tenu de ses performances présentes et potentielles. En effet, le haut niveau de température des rejets thermiques (de l'ordre de 800 °C) permet une valorisation intéressante au travers de cycles combinés (on peut attaquer une turbine à gaz en sortie de pile, puis valoriser thermiquement des rejets à 300-400 °C), ce qui conduit à un rendement global (électrique + thermique) supérieur à 80 %. En outre, elle permet l'utilisation directe d'hydrocarbures, comme le gaz naturel, qui peuvent être facilement reformés en se passant de catalyseurs à base de métaux nobles. Cette filière fait l'objet d'efforts importants aussi bien aux États-Unis sous l'impulsion du DoE (programme SECA : solid state energy conversion alliance), qu'au Japon dans le cadre du programme NEDO/Sunshine (la qualité de la recherche japonaise sur les céramiques est connue), et qu'en Europe avec l'aide des programmes européens 5^e PCRD (projet de 1 MWe lancé en 2000 avec Siemens-Westinghouse, le DoE et EDF).

Deux grandes familles technologiques sont développées [10] :

- **La technologie cylindrique**, dont Westinghouse est le leader. Récemment rachetée par Siemens, elle a déjà cumulé plus de 70 000 heures de fonctionnement et un prototype de 100 kW fonctionne avec succès depuis près de deux ans (un prototype est installé à Westvoort, Hollande, et est alimenté au gaz naturel). La société souhaite proposer une pile SOFC en 2003 pour des

générateurs de 250 kW de puissance à des prix avoisinant les 1000-1500 €/kWe.

- **La technologie planaire**, plus complexe mais potentiellement plus compacte et peut-être plus économique, développée aux États-Unis, au Japon et en Europe, et dont les prototypes en test sont au niveau de quelques kW. Les acteurs européens sont Sulzer Hexis, les laboratoires allemands de Jülich (qui ont repris récemment la technologie développée par Siemens) et Stuttgart, les laboratoires hollandais de ECN. En France, EDF, GDF, Alstom et Renault manifestent un intérêt certain pour l'utilisation des SOFC. Les laboratoires du CNRS et du CEA sont impliqués dans cette filière. La réalisation d'un prototype à l'horizon 2003 sera la première en France d'une pile SOFC. La R & D menée par le CEA porte également sur la recherche d'un électrolyte fonctionnant à température plus basse (600 à 700 °C), qui pourrait permettre d'augmenter la durée de vie de la pile, en diminuant les réactions de dégradation aux interfaces, et de faire baisser fortement son prix par l'emploi de matériaux moins coûteux (par exemple, alliages métalliques pour les interconnecteurs à la place des céramiques).

À travers cet état de l'art, on peut constater le rôle crucial de la science des matériaux dans le développement des technologies des piles à combustible. Le choix des matériaux (performances et coûts) et les problèmes d'ingénierie doivent être largement considérés pour assurer une pénétration rapide du marché. Un document récent fait le point sur ce sujet [11].

Les grands domaines d'applications de la pile à combustible

Il y a aujourd'hui trois grands domaines dans lesquels on promet un brillant avenir à la pile à combustible : l'alimentation d'appareils portables, la propulsion de véhicules et la génération stationnaire d'électricité. Pour plus de détails, on peut également consulter le document [12].

Les applications « portable »

Dans cette famille, on inclut essentiellement le téléphone mobile (qui consomme une puissance de l'ordre de 100 mW en veille et 1 W en conversation) et l'ordinateur portable (qui consomme une puissance de l'ordre de 30 W). Ces deux applications connaissent une très forte



PILES À COMBUSTIBLE

croissance, mais sont de plus en plus handicapées par l'autonomie de leur batterie, même la plus performante comme la batterie lithium-ion. Cette dernière atteint aujourd'hui une énergie spécifique de l'ordre de 130 Wh/kg, qui n'augmentera plus significativement et qui laisse classiquement quelques jours d'autonomie à un téléphone et environ 3 heures à un ordinateur portable. Or, les clients demandent 5 à 10 fois mieux et la batterie électrochimique a aujourd'hui atteint ses limites.

Avec une pile à combustible couplée à une batterie, objet de recherches importantes essentiellement aux États-Unis (Motorola, Manhattan Scientifics, MTI Micro Fuel Cells) et au Japon (Sony, NEC), l'autonomie ne sera alors limitée que par la taille du réservoir (hydrogène ou méthanol) : on rechargera son portable comme on recharge un briquet ou un stylo à encre, en quelques secondes, et chaque recharge donnera 5 à 10 fois plus d'autonomie qu'une batterie actuelle... pour le même encombrement !

L'engouement pour ce secteur est tel qu'aujourd'hui de nombreux congrès internationaux ne traitent que de ce sujet : on en est actuellement au stade des prototypes et on peut imaginer les premiers produits commerciaux à l'horizon de 3 à 4 ans. Ce marché de la micropile à combustible pourrait ainsi être le premier à apparaître réellement. Dans ce secteur, les critères économiques seront probablement d'une importance moindre que pour les autres domaines d'applications, dans la mesure où la qualité du nouveau service rendu justifiera – au moins dans un premier temps – un surcoût par rapport à la solution de référence (on vise 4 à 6 €/W dans ce domaine, comparé à 6 centimes €/W dans le secteur automobile). La technologie qui sera utilisée pour cette application est la PEMFC du double fait de sa basse température de fonctionnement (50 à 70 °C) et de sa technologie « tout solide », alimentée soit directement en hydrogène soit en méthanol dans sa version dite « méthanol direct ». En France, les laboratoires du CEA travaillent activement sur ce sujet et fin 2003, un prototype de pile à combustible miniature intégrée devrait voir le jour grâce à des technologies de fabrication dérivées de la microélectronique.

Les applications « transport »

C'est le domaine d'application qui est à l'origine du développement de la pile à combustible à partir du début des années 1990. Il faut distinguer le cas des véhicules lourds (transport de passagers ou de marchandises) du cas des véhicules légers, du fait des



Figure 3 - Les prototypes Necar 5 (premier plan) et Jeep.

durées de vie nécessaires (3 000 h pour le véhicule léger et 50 000 h pour les véhicules lourds) :

Dans le domaine des **véhicules légers**, de nombreux prototypes ont vu le jour depuis 1993 (figure 3) :

- L'allemand DaimlerChrysler, qui s'équipe en piles à combustible chez Ballard, a montré cinq prototypes Necar (New ElectricCar), alimentés soit en hydrogène (Necar 4 en hydrogène liquide et Necar 4 Adv. en hydrogène sous pression), soit en méthanol (Necar 5 présenté en novembre 2000 et équipé du module Ballard Mark 900).

- Les américains ont également présenté des prototypes : General Motors a présenté un véhicule sur une base Opel Zafira (HydroGen3 en décembre 2000) équipée d'une pile Ballard de 90 kW ainsi qu'un Precept équipé d'une pile « maison » de 75 kW, et Ford la Think FC5 alimentée par une pile Ballard au méthanol.

- Les japonais ne sont pas en reste : Toyota qui a présenté son dernier prototype de véhicule hybride à pile à combustible FCHV-4 (2001), Nissan avec sa Xterra, Mitsubishi, Honda avec ses prototypes FCX-V3 et V4 (2001), Daihatsu et Mazda avec sa Premacy FC-EV (2001). Ces véhicules sont alimentés en hydrogène pour la plupart et certains en méthanol.

- Le français Renault, associé à Air Liquide dans le cadre d'un programme européen Joule, a quant à lui présenté à la mi-98 son prototype Laguna équipé d'une pile de Nora (aujourd'hui Nuvera fuel cells) de 30 kW. Enfin, en juin 2001, PSA Peugeot Citroën a présenté deux démonstrateurs sur la base d'un Peugeot Partner : Hydro-Gen alimenté par une pile Nuvera de 30 kW (hydrogène gazeux stocké dans un réservoir sous 700 bars, validé par le CEA), et Taxi PAC alimenté par une pile HPower de 5 kW (hydrogène stocké sous forme gazeuse à 300 bars).

La propulsion électrique à partir d'une pile à combustible devrait se faire en plusieurs étapes successives même si certains constructeurs (comme



DaimlerChrysler, General Motors, Honda ou Toyota) annoncent l'industrialisation en masse prochainement. En France, le groupe PSA considère que la première application (entre 2005-2010) se fera dans un premier temps sur des véhicules électriques utilitaires avec une pile alimentée par de l'hydrogène embarqué et hybridée par des batteries. D'ici à l'horizon 2010-2020, on peut penser que les véhicules à PAC seront équipés, pour la plupart, d'un reformeur alimenté par exemple avec de l'essence de synthèse, du gaz naturel ou du méthanol. En effet, malgré l'existence de plusieurs prototypes présentés avec de l'hydrogène stocké à bord (sous forme liquide, gazeuse ou absorbé dans un hydrure), le combustible utilisé dans une première phase sera vraisemblablement – pour des raisons de sûreté, de réglementation et de logistique de distribution – un combustible hydrogéné alimentant un reformeur embarqué. C'est plus tard, à partir de 2020, que l'on mise sur le développement de la filière carburant hydrogène.

La technologie utilisée dans ces applications sera essentiellement de type PEMFC. Cependant, l'utilisation des piles SOFC n'est pas exclue pour alimenter les unités auxiliaires de bord (à un niveau de puissance de 5 kWe). L'équipementier américain Delphi a déjà présenté des prototypes SOFC concurremment à IFC (International Fuel Cells) qui en a présenté du type PEMFC montés sur quelques véhicules BMW. Pour le développement commercial des piles dans ce secteur, des coûts acceptables doivent cependant être atteints : moins de 60 €/kW pour une production de 100 000 véhicules par an, soit un coût d'environ 3 500 € pour un système PAC de 60 kW (si on tient compte de l'effet de production en série sur l'abaissement du coût, un facteur 10 doit encore être gagné par rapport à aujourd'hui pour atteindre ce coût objectif).

Dans le domaine des *véhicules lourds*, plusieurs prototypes de bus ont été construits à partir de 1993 :

- Le canadien Ballard a fait office de pionnier avec six bus (équipés d'une pile de 200 kW), qui ont aujourd'hui achevé leurs tests en service régulier à Vancouver et à Chicago, et annonce une commercialisation dès l'an 2002 dans le cadre de sa collaboration avec DaimlerChrysler au travers de leur société commune XCELLSiS.

- L'allemand DaimlerChrysler, sur la base de la même technologie Ballard, a présenté en 1997 le prototype Nebus. Evobus, une de ses filiales, prévoit de faire rouler 30 bus et d'équiper 10 villes en Europe de son véhicule Citaro à partir de fin 2002 (projet européen du 5^e PCRD).

- Le groupe Irisbus (Iveco et Renault V.I.) lance trois expériences simultanées à Paris (début 2003), Madrid (fin 2002) et Turin (juin 2001). L'Irisbus de Paris sera équipé d'une pile PEMFC de 60 kW fournie par Air Liquide/Nuvera (devenu la nouvelle société Axane) et travaillera en mode hybride avec un bloc de batteries. Les partenaires de ce projet sont RATP, Air Liquide/Nuvera, Alstom et Inrets. La traction des bus avec une technologie PEMFC pourrait donc voir le jour assez rapidement (entre 2003-2006). Compte tenu de la durée de vie attendue de ces véhicules, la situation économique de cette application est proche de celle du « stationnaire ». Les coûts acceptables pour cette application sont de 150 à 200 €/kW. Les constructeurs estiment qu'en 2010 on aboutira à des prix équivalents à ceux d'un bus classique. On peut considérer que le lancement du bus alimenté en hydrogène sous pression sur le toit du véhicule enclenchera le processus pour la voiture individuelle.

A ces applications routières, il convient d'ajouter l'intérêt de certains constructeurs de piles pour le transport ferroviaire et urbain (par exemple, un tramway sans caténaire utilisant une pile à combustible hybridée avec des batteries). Par ailleurs, il faut aussi noter un intérêt croissant des constructeurs maritimes (navires civils et militaires, sous-marins) pour les piles à combustible à électrolyte solide, pour une propulsion plus propre, plus efficace et plus discrète. De telles applications sont visées par la nouvelle société HELION, filiale du groupe Technicatome.

Les applications « stationnaire »

Compte tenu des nouvelles lois sur la dérégulation du secteur électrique et des tendances vers la décentralisation de la production d'énergie électrique, ce secteur commence à intéresser de nombreux industriels, en particulier aux États-Unis. La génération stationnaire d'énergie peut s'effectuer dans des centrales électriques et par la mise en œuvre de la cogénération électricité-chaleur. Les piles à combustible peuvent être une solution à la difficulté d'implanter de nouvelles lignes électriques (que ce soit dans les endroits isolés, saturés ou protégés comme les parcs) et peuvent, par ailleurs, constituer des systèmes de secours de grande fiabilité.

L'activité est centrée sur deux grands domaines d'applications : la production collective (les puissances mises en jeu sont dans la gamme 200 kWe quelques MWe) et la production individuelle (les puissances mises en jeu sont dans la gamme 1-7 kWe).



PILES À COMBUSTIBLE

Dans le domaine de la *production collective*, on trouve les projets suivants :

- Deux pôles se sont créés autour d'une filiale du canadien Ballard (la société Ballard Generation Systems, BGS) : un pôle européen avec Alstom-Ballard et un pôle asiatique avec le japonais Ebara. Cet ensemble s'est donné pour objectif la diffusion de co-générateurs (électrique-thermique) de type PEMFC (d'une puissance de 250 kW électriques et 230 kW thermiques). Un exemplaire est en cours d'expérimentation depuis octobre 2000 à Berlin, dans le cadre d'un projet européen avec EDF, Bewag AG, HEW, Preussen Elektra et VEAG. Trois autres du même type sont en montage par ailleurs.

- De son côté, l'américain ONSI Corp. commercialise depuis plusieurs années la pile PAFC (PC 25) de 200 kWe. Un modèle qui fonctionne en co-génération a été implanté en France en octobre 1999 par EDF et GDF, à Chelles dans la région parisienne, pour l'alimentation d'un groupe HLM et fonctionne normalement.

- D'autres technologies font l'objet de tests mais ne sont pas encore au stade d'une commercialisation proche (voir précédemment, l'état de l'art sur les technologies MCFC et SOFC).

Dans le domaine de la *production individuelle* (résidentiel), plusieurs projets sont en cours de réalisation :

- Associée à General Electric (GE MicroGen), la société américaine Plug Power LLC lance un générateur de 7 kW (HomeGen 7000). Des tests sont en cours avec une dizaine de prototypes en situation réelle (en Europe, avec le fabricant de chaudières allemand Vaillant) et la commercialisation est prévue en 2003 avec un coût annoncé de 0,1 centimes €/kWh électrique.

- Des programmes de même nature mais de moindre ampleur ont été engagés avec les américains Northwest Power Systems (devenu IdaTech), Avista Labs, General Motors et Dais Analytic Corporation (*figure 4*). Ces appareils, basés sur une technologie de type PEMFC, fournissent électricité et chaleur à 60 °C (chauffage et eau chaude). Ils sont alimentés par des combustibles classiques : un reformeur transforme le combustible hydrocarbure en hydrogène. GDF teste actuellement sur son centre cette technologie avec une pile H Power de 5 kW alimentée par du gaz naturel. EDF mène également pour un an une expérience avec une pile à combustible alimentée par du méthanol et construite par IdaTech.

- Une voie SOFC est développée par Sulzer Hexis (Suisse) et plus récemment par Siemens-Westinghouse, visant à proposer en Europe un



Figure 4 - Le prototype de pile de type « résidentiel » General Motors.

système fournissant électricité (1 kW) et chaleur, le tout connecté au réseau électrique.

Le coût objectif dans ce secteur se situe autour de 750-1 000 €/kW installé pour le système complet (en moyenne puissance). Il est très proche du niveau actuel de développement de cette technologie (même s'il faut encore le réduire d'environ un facteur 3), ce qui explique les délais proches – à partir de 2002 – généralement annoncés par les divers constructeurs (essentiellement américains jusqu'à maintenant) déjà engagés sur ce marché. Ce sera probablement le premier marché de masse à être occupé par la technologie « pile à combustible ».

Conclusion

Depuis une quinzaine d'années et du fait de leurs performances énergétiques et environnementales, les piles à combustible connaissent un développement spectaculaire dans toutes les gammes de puissance, de dizaines de mWe à quelques MWe. Les caractéristiques techniques obtenues aujourd'hui sont très proches de celles attendues. Toutefois, certaines performances doivent encore être améliorées, comme la durée de vie et le coût qui restent aujourd'hui un obstacle à leur diffusion, en particulier dans le domaine du transport et, dans une moindre mesure, dans celui du stationnaire.

Pour des raisons liées à la fiabilité et à des contraintes d'industrialisation en grande série, le concept d'électrolyte solide est plus attractif que celui de l'électrolyte liquide. C'est la raison pour laquelle se dessine aujourd'hui un consensus international pour privilégier la filière des piles à électrolyte polymère solide (PEMFC) et celle des



pires à oxyde solide (SOFC). Les piles alcalines (AFC), sauf développement d'une membrane anionique solide, devraient rester employées dans le domaine restreint des véhicules spatiaux et sous-marins.

Malgré les efforts de recherche importants déjà consentis à l'étranger dans le domaine des piles à combustible et de l'avance indéniable prise par certains pays, la France peut encore se positionner sur des ruptures technologiques.

Pour la technologie PEMFC, de fortes améliorations des performances du cœur de pile, de la fiabilité et des prix de revient sont nécessaires pour atteindre des produits commercialisables en grande série. Les ruptures technologiques espérées concernent pour l'essentiel la plaque bipolaire et la membrane polymère (augmentation de la température de fonctionnement pour améliorer la catalyse, simplifier l'évacuation de la chaleur et réduire les contraintes associées au combustible telles que la sensibilité au monoxyde de carbone) bien que le domaine des catalyseurs ne soit pas non plus à écarter. Par ailleurs, il faut optimiser la fabrication des ensembles électrodes-membrane tant leur jonction est essentielle pour les performances.

La technologie SOFC, encore assez peu développée mondialement par rapport à la technologie PEMFC, nécessite encore beaucoup de R & D (développer de nouveaux matériaux pour abaisser la température de fonctionnement, améliorer la conductivité ionique, la stabilité chimique et les propriétés mécaniques en particulier vis-à-vis du cyclage thermique, développer des interconnecteurs avec des matériaux adaptés à des températures de fonctionnement plus basses...).

Les recherches concernent également l'ensemble du système intégrant la pile à combustible et pas seulement le cœur de pile (par exemple, les technologies de reformage, les équipements comme les centrales d'air, les compresseurs ou les électrovannes, l'électronique de puissance, l'intégration des systèmes, la gestion de l'ensemble du système, y compris le cas des systèmes hybrides). Enfin, le problème du carburant est une composante importante de la filière. Concernant l'hydrogène, il

convient de séparer le cas de sa production *in situ* (reformeur embarqué) de sa production *ex situ* sur site industriel. Les technologies de stockage font aussi l'objet d'un important effort de recherche.

Enfin, il ne faut pas oublier les aspects de la réglementation qui représentent des enjeux stratégiques très importants pour la commercialisation des piles à combustible et qui sont en voie d'être résolus via les nouvelles normes ISO TC 197 « Technologies de l'hydrogène » et ISO TC 105 « Technologies des piles à combustible », en cours d'élaboration.

Références

- [1] Grove W.R., *Phil. Mag.*, **1839**, vol. 15, 96, p. 287.
- [2] Grove W.R., *Phil. Mag.*, **1842**, vol. 21, 140, p. 417.
- [3] Jacques W.W., *Harper's Magazine*, **1896**, 94, p. 114.
- [4] Bacon F.T., *BEAMA Journal*, **1954**, 6, p. 61.
- [5] Lamy C., Léger J.-M., *Journal de Physique IV, Colloque C1*, supplément au *Journal de Physique III*, **1994**, vol. 4, p. 253.
- [6] Zegers P., *Rev. Gén. Therm. Fr.*, **1990**, 344-345, p. 387.
- [7] Chéron J., *Rev. Gén. Therm. Fr.*, **1990**, 344-345, p. 392.
- [8] Prigent M., *Les piles à combustible : État du développement et des recherches en cours à l'aube de l'an 2000*, Institut Français du Pétrole, **1997**.
- [9] *Clefs CEA, Nouvelles Technologies de l'Énergie*, **2001**, 44.
- [10] *Proceedings of the Seventh International Symposium: Solid Oxide Fuel Cells VII*, Ed. H. Yokokawa and S.C. Singhal, The electrochemical Society Inc, États-Unis, PV **2001-16**.
- [11] Steele B.C., *J. of Mater. Sci.*, **2001**, 36, p. 1053.
- [12] *Pour la Science*, septembre **1999**, 263.



T. Alleau

Thierry Alleau

est président de l'Association Française de l'Hydrogène.



F. Barbier

Françoise Barbier

est assistante à la Direction des Nouvelles Technologies de l'Énergie du CEA-DRT* et co-animatrice du réseau Piles à combustible PACo.

* Direction des Nouvelles Technologies de l'Énergie, BP 6, 92265 Fontenay-aux-Roses.
Tél. : 01 46 54 93 90. Fax : 01 46 54 82 32
E-mail : francoise.barbier@cea.fr



Les piles à méthanol direct

Jean-Claude Dubois

Summary Direct methanol fuel cells

This article describes the principle and some aspects of the direct methanol fuel cells (DMFC). DMFC are developed in different private or public laboratories for different applications such as portable electricity sources. If the performances of DMFC in term of power density are lower than the hydrogen fed fuel cells, the use of a liquid fuel is an important advantage. In order to increase these performances it is desirable to work at higher temperature, for that purpose high temperature polymer or hybrid membranes are developed. The structure and some properties of these membranes are described as well as the progress in this field. The polyheterocyclic membranes are good candidates for the application in DMFC. The EC supports research in the field; the NEMECEL program and some preliminary results are briefly described.

Mots-clés

Pile à combustible à méthanol direct, DMFC, membranes, NEMECEL.

Key-words

Direct methanol fuel cell, DMFC, membranes, NEMECEL.

Le stockage de l'hydrogène sous pression, cryogénique ou sous forme d'hydrures métalliques, pose encore des problèmes d'emploi. D'autres combustibles tels que les hydrocarbures ou le méthanol permettent de produire de l'hydrogène à l'aide d'un reformeur. Dans les **piles à méthanol direct** ou **DMFC** (direct methanol fuel cell), le méthanol remplace l'hydrogène [1]. L'oxydation du méthanol se fait donc directement dans la pile à combustible (PAC), ce qui permet d'utiliser directement un combustible liquide (le méthanol) et d'éviter l'emploi d'un reformeur.

On distingue plusieurs éléments de la PAC qui vont conditionner son fonctionnement :

- l'électrolyte (la membrane organique ou minérale),
- les électrodes,
- le catalyseur (anodique et cathodique, généralement à base de platine).

Le cœur de la pile à combustible d'une DMFC est constitué d'une membrane électrolyte polymère revêtue de part et d'autre d'une électrode poreuse de carbone contenant le catalyseur. Ce revêtement est réalisé à l'aide d'un liant, généralement une solution de polymère conducteur ionique. Cet assemblage électrode-membrane-électrode sera appelé par la suite **EME**. C'est bien sûr un élément fondamental qui va conditionner les performances de la pile.

La membrane sépare les gaz d'alimentation des deux compartiments (anodique et cathodique). Le combustible, hydrogène ou méthanol, est oxydé à l'anode et génère des protons « véhiculés » par la membrane et des électrons. Ces électrons transitent par une charge électrique, celle d'un moteur par exemple, et parviennent à la cathode pour participer à la réduction de l'oxygène en eau et gaz carbonique.

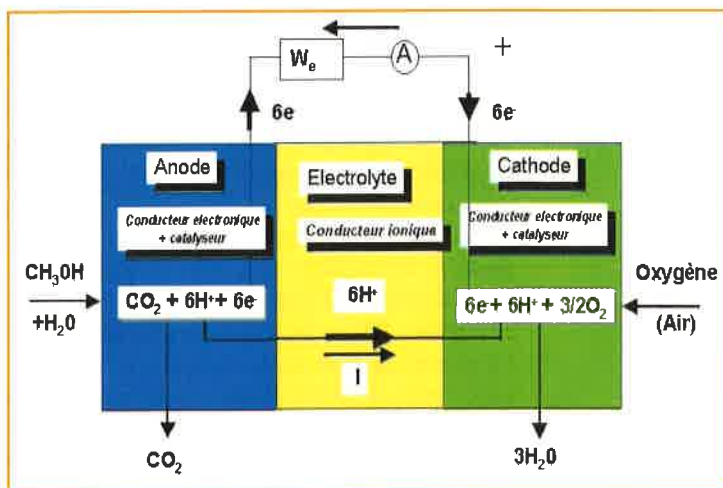


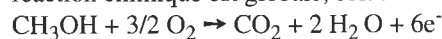
Figure 1 - Schéma de principe d'une pile à méthanol direct (DMFC) (avec l'aimable autorisation de Jean-Michel Léger).

L'élément de pile à combustible réalise la transformation directe de l'énergie chimique d'une réaction (en fait l'enthalpie libre de réaction ΔG) en énergie électrique selon l'équation :

$$\Delta G + nFE_{eq} = 0 \quad \text{avec } \Delta G < 0$$

où E_{eq} est la FEM de la pile à l'équilibre (c'est-à-dire à intensité de courant I nulle), n le nombre d'électrons échangés dans les réactions électrochimiques élémentaires, et $F = 96\,500 \text{ C}$, le Faraday, c'est-à-dire la quantité d'électricité associée à une mole d'électrons.

Dans le cas de la pile méthanol/oxygène, dont le schéma de principe est donné sur la *figure 1*, la réaction chimique est globale, soit :



avec $\Delta G = -702 \text{ KJ/mole}$

$$E_{eq}^0 = \frac{\Delta G}{6F} = 1,21 \text{ V}$$

Cependant, le rendement pratique d'une pile, qui débite un courant I sur une charge extérieure, est inférieur à ce rendement réversible par suite des résistances internes. Les FEM pratiques obtenues sont plutôt de l'ordre de 0,5 à 0,7 volt.

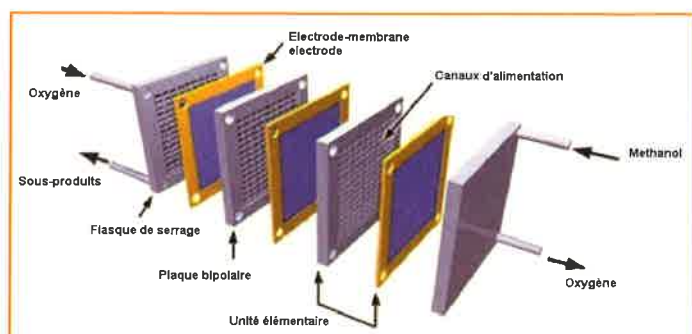


Figure 2 - Schéma d'un « stack » DMFC.

Une cellule unitaire est réalisée par l'association d'une EME et d'une plaque bipolaire. L'association de ces n cellules élémentaires constitue, comme dans les piles à hydrogène, un module (ou **stack**). L'ensemble est fortement maintenu par deux flasques de serrage (figure 2).

Dans les **DMFC**, les rendements sont pour l'instant 2 à 3 fois plus faibles qu'avec l'hydrogène. Parmi les raisons de ces rendements, citons la perméation du méthanol à travers la membrane et la diminution des performances de l'anode à cause de son empoisonnement suite à la dissociation du méthanol en CO adsorbé. Cependant, au cours des dernières années, les performances des DMFC ont progressé d'une façon constante : le *tableau I* donne une idée des performances obtenues. Ces progrès sont dus, en particulier, aux progrès des catalyseurs et à l'amélioration des membranes ioniques ; des progrès importants ont été notamment obtenus par la modification du catalyseur anodique (Pt/Ru) ou par l'invention des membranes fluorocarbonées.

Les membranes conditionnent donc les performances des DMFC et nous allons décrire ici plus particulièrement quelques aspects de la structure et des propriétés des membranes pour piles à combustible à hydrogène ou méthanol.

Les membranes ioniques

Les propriétés souhaitées pour les membranes dans une PEMFC peuvent être listées ainsi :

- conductivité ionique : $0,1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,
- tenue en température : une stabilité à une température de 120 à 130 °C est souhaitée,
- propriétés mécaniques,
- durée de vie : au moins 3 000 heures,
- résistance à la réduction,
- résistance à l'oxydation,
- résistance à l'hydrolyse,
- bon interface entre l'électrode et l'électrolyte,
- coût : 20 €/m²,
- ajoutons pour les DMFC une faible perméation du méthanol pour éviter une interaction avec le catalyseur.

Voici quelques exemples de structures de polymères ioniques et de **membranes classiques** ; les progressions sur ces membranes ont permis des progressions importantes sur les performances des PAC. L'introduction des groupes ioniques est fait soit par copolymérisation ou polycondensation des monomères, soit par réactions chimiques (sulfonation ou greffage) sur le polymère. Les membranes sont caractérisées notamment par leur conductivité (en S/cm) et leur capacité d'échange ionique (CEI, en meq/g).

- Citons tout d'abord les membranes à base de polysulfones sulfonés : ce sont les membranes les plus anciennes. Le polymère sulfoné peut devenir soluble et permet de réaliser des membranes éventuellement chargées par des échangeurs inorganiques (membranes hybrides) [1].

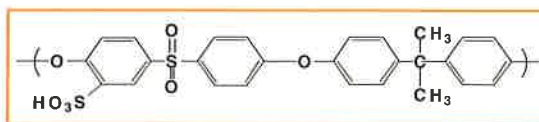


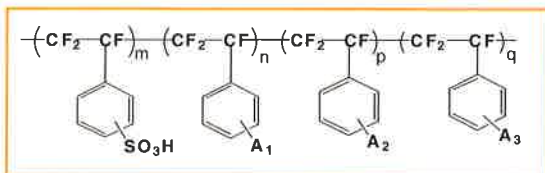
Tableau I - Progression des performances des DMFC.

Laboratoire	Puissance mW.cm ⁻²	T °C	Voltage (V)	Charge Pt (mg.cm ⁻²)	P O ₂ (atm)	P met (atm)	Année
Jet propulsion (États-Unis)	140	90	0,47	0,5	1,5	-	1994
Siemens AG (Allemagne)	156	130	0,5	4	4	-	1995
Los Alamos (États-Unis)	370	130	0,5	2,3	5	3	1996
CNR-TAE (Italie)	200	110	0,4	1	3	1	2000

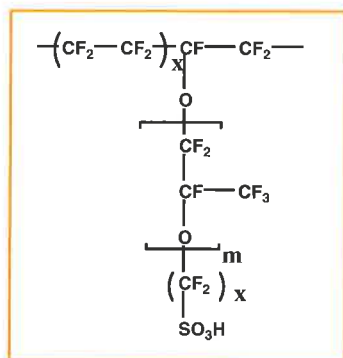


PILES À COMBUSTIBLE

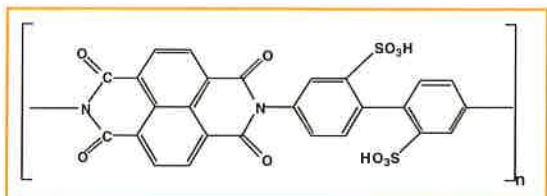
-Les membranes à base de polyfluorostyrène sulfoné : ces membranes (BAM 3A1, A2, A3) ont une CEI de 1 à 3 meq/g. Dérivées des premières membranes General Electric, elles ont été étudiées par Ballard.



- Citons enfin les polymères perfluorosulfoniques de DuPont (conductivité : 0,1 S/cm à température ambiante) apparus vers les années 70. C'est avec ce produit que sont réalisées les membranes NAFION (117, 115, 112) pour l'instant les plus utilisées (ce sont aussi les plus testées). Sa structure voisine du Téflon lui confère une bonne résistance mécanique et chimique.



- Les polyimides (LMOPS-CEA) : polyimide naphthalénique sulfonique ; CEI : 1,27 meq/g. Ce sont de nouveaux produits dont la thermostabilité laisse espérer des durées de vie intéressantes : elles ont fonctionné 600 heures en PEMFC.



Les nouvelles membranes pour DMFC

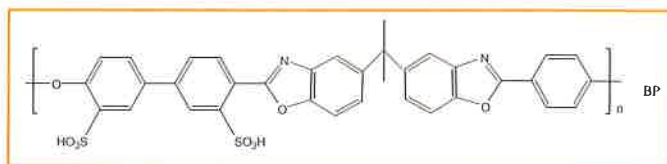
Plusieurs projets sont soutenus par la Communauté Européenne sur les piles à méthanol direct (DMFC) dans le cadre des 4^e et 5^e programmes cadres de recherches (PRCD). Parmi eux, signalons le programme appelé NEMECCEL (pour new methanol

fuel cell) avec les partenaires suivants : Thalès E&C (coordinateur), Thalès-LCR, PSA, Solvay(B), l'université de Poitiers, Nuvera(I), le CNR(I) et le CNRS (LMOPS). Dans cette étude, l'objectif final concerne la réalisation d'un stack de 1 KW avec des densités de courant de l'ordre de 200 mA/cm².

Les moyens choisis pour arriver à ces performances sont de modifier les catalyseurs et de travailler à des températures de réaction de 110 à 130 °C. Ceci implique notamment de mettre au point des membranes résistant à ces températures.

Les recherches se tournent vers les polymères thermostables [2-3] tels que les polybenzoxazoles ou les polyéthercétone (PEEK). Signalons également les membranes greffées sous rayonnements, type Solvay, intéressantes pour les DMFC car possédant une perméabilité au méthanol plus faible que les membranes classiques.

- Les polybenzoxazoles [4] sont des polymères thermostables pouvant être sulfonés sur le noyau aromatique, par exemple avec le radical biphényl dans la chaîne.



Le tableau II illustre quelques propriétés comparées de polymères thermostables sulfonés.

Quelques résultats dans les DMFC

Dans un des projets soutenus par la Communauté Européenne sur les piles à méthanol direct (DMFC) appelé NEMECCEL, un stack préliminaire de démonstration a été réalisé [5-6] ; voici une

Tableau II - Propriétés comparées de polymères thermostables sulfonés : CEI (capacité d'échange ionique), gonflement à l'eau, conductivité ionique. Abréviations : PBOS/BPs : polybenzoxazole/biphényl ; PEEKs : polyéther-éther cétone sulfoné ; PESs : polyéther sulfone sulfoné (d'après [4]).

Formule	CEI (MEQH ⁺ /g)	Gonflement à l'eau (%)	Conductivité (S/cm, 90 °C)
PBOS/BPs	1,87	30	0,9.10 ⁻²
PEEKs	1,60	20	1.10 ⁻²
PESs	1,1	20	1.10 ⁻²

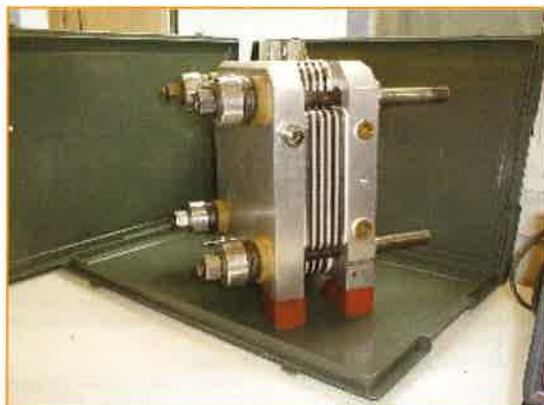


Figure 3 - Photo du stack DMFC NEMECEL prototype (d'après [5]).

description des caractéristiques et des performances de ce stack.

Le stack préliminaire NEMECEL (figure 3) est constitué de la façon suivante :

- pour le catalyseur d'anode : 85 % Pt-Ru (1:1)/ Vulcan XC,
- pour les électrodes : un tissu de carbone avec couche de diffusion (tissus de carbone et Téflon) ; la couche active est constituée de catalyseur et de Nafion ionomère.
- la membrane est le Nafion 117 (DuPont),
- la température du stack est fixée à 110 °C,

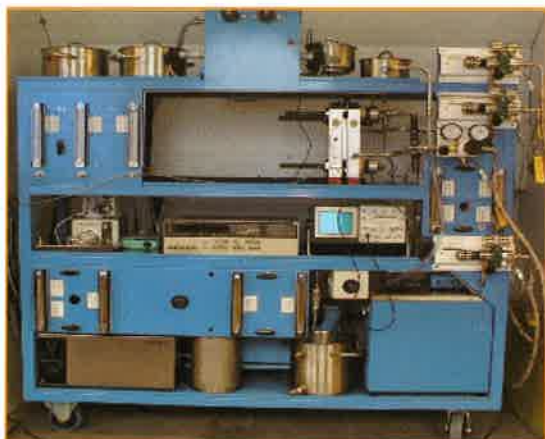


Figure 4 - Photo du banc de tests TEC pour caractérisation de pile à combustible pour stack (d'après [5]) de 50 W à 1 KW jusqu'à 140 °C avec purge à azote et circuit H₂. Le banc de test comprend les éléments suivants :

un circuit d'alimentation de combustible (ici le méthanol) ; un circuit d'alimentation de l'oxydant (oxygène ou air) ; un circuit de refroidissement du stack ; une charge électronique pour le courant de décharge permettant la détermination des caractéristiques électrochimiques du stack ; un système d'acquisition de données (température, pression, courant et tension) avec logiciel spécifique.

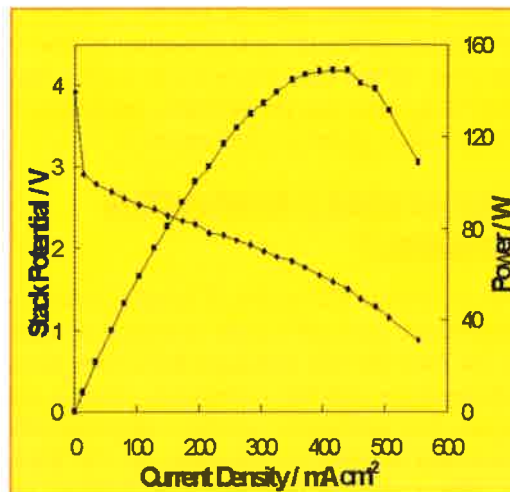


Figure 5 - Puissance obtenue avec le stack NEMECEL : environ 150 W.

- 1,5 bars sont imposés dans le compartiment anodique, 3 bars dans le compartiment cathodique. Ce stack a été testé sur un banc de test Thalès E&C (figure 4). Les résultats obtenus [5-6] sont représentés figures 5 et 6.

Ce stack de cinq éléments alimenté par air réalisé dans le cadre du programme NEMECEL illustre les performances possibles des DMFC. Les catalyseurs, les électrodes, la structure du stack ainsi que le banc de test ont été développés par les différents partenaires. Une densité de puissance proche de 150 mW.cm⁻² à 110 °C a été obtenue avec du méthanol à concentration 1 M dans l'eau et avec une alimentation d'air à 3 bars. La principale

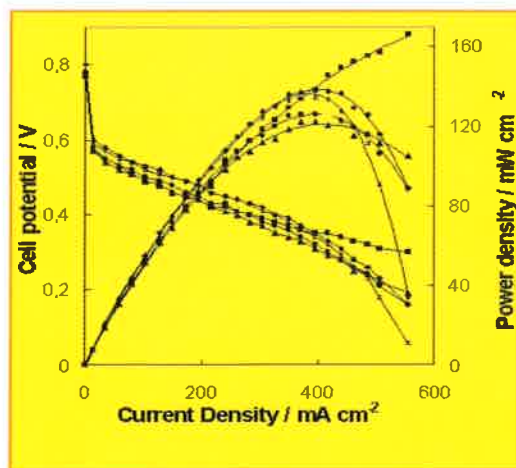


Figure 6 - Caractéristiques pour chaque élément du stack NEMECEL, de 1 (courbe du haut) à 5 (courbe du bas) montrant les pertes de puissance par résistance interne.



PILES À COMBUSTIBLE

limitation observée dans la DMFC concerne la distribution des réactifs et la résistance interne. De nouvelles membranes fonctionnant à plus haute température ainsi que de nouveaux catalyseurs [7] permettront de gagner en performances.

Vers les piles à combustible portables ?

Pouvoir obtenir une source d'énergie portable et renouvelable avec une simple cartouche de méthanol est bien sûr très séduisant dans notre monde d'électronique portable : ordinateurs, caméras, téléphones. Les meilleures batteries conventionnelles fournissent des énergies massiques de 150 Wh/kg. Les piles à combustible permettent d'obtenir plus du double. De plus, la miniaturisation des piles à combustible, notamment des DMFC, devrait permettre d'augmenter les densités de puissance et de réaliser des dispositifs portables concurrents des batteries conventionnelles. Plusieurs laboratoires publics ou privés travaillent dans ce domaine. Citons par exemple les sociétés Manhattan Scientific ou Medis Technologies aux États-Unis. Cette société aurait obtenu 60 mW/cm^2 à température ambiante avec une DMFC miniature et des recharges de méthanol type cartouche de stylo à encre.

Conclusion

Le fait de pouvoir disposer d'un carburant liquide est certainement très attrayant, si ce carburant est accepté. Les DMFC sont capables de fournir des

densités de puissance supérieures à 200 mW.cm^{-2} et probablement plus si l'on arrive à lever certains verrous technologiques tels que les membranes et les catalyseurs. Un certain nombre d'applications potentielles sont possibles, en particulier dans le domaine des sources d'énergie portables qui représentent un marché considérable.

Références

- [1] Dubois J.-C., La pile à combustible et la voiture électrique, *L'Act. Chim.*, **1999**, 11, p. 19.
- [2] Rozière J., Jones D., *JEPAC* **99**, Paris.
- [3] Dubois J.-C., Rabilloud G., *Polymères hétérocycliques thermostables*, Techniques de l'Ingénieur, E1855, **1995**.
- [4] Charbonnier P., thèse de doctorat, LMOPS Lyon, juin **2001**.
- [5] Straumann M., Dupont M., Buttin D., Dubois J.-C., Fuel cell test bench design and manufacture, *Fuel Cell Bulletin*, **2000**.
- [6] Buttin D., Dupont M., Straumann M., Gille R., Dubois J.-C., Ornelas R., Fleba G.P., Ramunni E., Antonucci V., Arico A.S., Creti P., Modica E., Pham-Thi M., Ganne J.-P., Development and operation of a 150 W air-feed direct methanol fuel cell stack, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2001**, 31, p. 275.
- [7] Lima A., Coutanceau C., Léger J.-M., Lamy C., Investigation of ternary catalysts for methanol electrooxidation, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2001**, 31, p. 379.



Jean-Claude Dubois
est consultant*.

* 65, avenue Claude Nicolas Ledoux,
78114 Magny Les Hameaux.
Tél. : 01 30 52 64 75.
E-mail : jchdubois@aol.com



La pile à combustible Applications aux transports publics urbains

David Corgier

Summary Using fuel cell for urban public transports

Fuel cell for transports is one of the technologies for the future regarding its advantages compared to Diesel engines, GNV, hybrids and trolley busses: zero emission locally, no infrastructure needed in the city centres and potentially alternative energy sources for the hydrogen production. Many fuel cell bus demonstration projects have been launched and achieved for almost ten years all over the world, mainly in the United States and in Europe. These projects are described with the main vehicle technical characteristics and the test program objectives and results. Then, the future test program with the problems to tackle are depicted.

Mots-clef Hydrogène, pile à combustible, bus, hybride.

Key-words Hydrogen, fuel cell, bus, hybrid.

Outre l'épuisement à terme des énergies fossiles et la nécessité de développer des solutions utilisant des énergies renouvelables, les acteurs du transport public se voient contraints de réduire la pollution en milieu urbain ainsi que les émissions de gaz à effet de serre. Plusieurs solutions existent pour répondre à cette problématique :

- L'utilisation de carburants alternatifs : gaz naturel, GPL, aquazole nécessitant des infrastructures de remplissage lourdes, ou des circuits d'approvisionnement carburant alternatifs coûteux pour l'exploitant, et un niveau d'émission non nul.
- L'hybridation de chaînes de traction pour autobus, permettant de réduire sensiblement les émissions et la consommation, tout en conservant un carburant bon marché sans contrainte pour le remplissage.
- L'électrification des lignes de transports pour les trolleybus ou les tramways, avec des coûts d'infrastructure importants et une pollution visuelle non négligeable.

Aucune de ces solutions existantes et industrialisées ne permet de concilier un niveau d'émissions polluantes quasiment nul, un coût d'infrastructure limité et l'absence de pollution visuelle.

La technologie pile à combustible se positionne ainsi comme une des solutions pouvant satisfaire aux besoins du marché du transport public urbain tout en respectant l'environnement.

Notons également que ce marché est un candidat à l'utilisation de cette technologie en raison de l'attente des usagers, des critères de décision des responsables politiques soucieux de l'environnement urbain, mais aussi pour des raisons techniques (absence de transmission, facilité d'intégration par rapport à l'automobile, flottes captives).

De nombreux projets d'expérimentation ont vu le jour depuis une douzaine d'années et sont exposés ci-dessous avec une synthèse technique et leurs développements futurs. Les perspectives de cette technologie sont ensuite développées avec la définition des points durs, ainsi que les actions à mener pour voir la pile à combustible s'imposer dans les transports publics urbains.

Les projets d'expérimentation de transports publics à pile à combustible aux États-Unis

Le projet Ballard

La société Ballard au Canada a joué le rôle de pionnier dans les applications pile à combustible pour le transport terrestre. Dès 1993, un premier prototype d'autobus a été mis au point par Ballard en vue de démontrer la faisabilité de la technologie pile à combustible PEM (proton exchange membrane) alimentée en hydrogène stocké à bord. Par la suite, un programme de démonstration en partenariat avec les réseaux de transports locaux américains et canadiens a été lancé.

Un modèle d'autobus dit « prototype commercial » a alors été conçu par Ballard et construit sur une base « new flyer ». La pile à combustible est alors constituée d'une mise en parallèle de deux séries de dix « stacks » de 13 kW électriques chacun (650 Vcc/400 A). La puissance brute délivrable est alors de 260 kW électrique, ce qui permet d'exploiter 205 kW pour la traction en raison de la consommation des composants auxiliaires (en particulier du système de compression d'air). L'hydrogène est stocké sous forme gazeuse comprimé à 200 bar, dans des réservoirs cylindriques en



APPLICATIONS AUX TRANSPORTS TERRESTRES

matériaux composites montés sur le toit du véhicule, d'une manière similaire aux autobus fonctionnant au gaz naturel.

Ce modèle de véhicule a satisfait au standard de performance américain UTA (Urban Transit Authority) avec un niveau de consommation énergétique de 4,18 kWh/mile (soit 2,6 kWh/km ou 80 g d'hydrogène/km). L'autonomie annoncée de ce véhicule est de l'ordre de 400 km et la capacité est de 60 voyageurs.

En 1997, le programme d'essais et d'expérimentation a démarré à Chicago avec le Chicago Transit Authority (CTA), suivi du programme mené à Vancouver avec le British Columbia Transit (BC Transit). Chaque réseau a testé puis exploité sur des lignes commerciales trois véhicules, et ceci dans des conditions d'exploitation représentatives. Pour chaque réseau, une station de remplissage spécifique a été construite avec la possibilité de réaliser des remplissages complets des réservoirs en 15 minutes environ dans le cas du CTA, grâce à un évaporateur d'hydrogène liquide. L'hydrogène est alors produit par vapo-reformage de gaz naturel, liquéfié, puis transporté sur le site de remplissage par camions.

Ces programmes sont achevés à ce jour et ont permis d'atteindre les objectifs de Ballard qui étaient principalement :

- De collecter des données expérimentales sur les systèmes piles à combustibles en usage réel. Chaque véhicule a été en effet instrumenté pour l'acquisition des données physiques, afin d'obtenir un retour d'expérience exploitable pour les développements futurs et d'évaluer le vieillissement des composants constituant le système pile à combustible.
- De définir, avec les réseaux, la spécification « produit » du bus à pile à combustible.
- D'impliquer les réseaux de transport et les autorités locales dans la mise en œuvre de l'hydrogène comme carburant pour le transport. Les aspects comme la sécurité hydrogène, la maintenance, la formation du personnel ont pu être abordés et traités pour préparer les phases à venir d'expansion de la technologie pile à combustible dans les transports publics.
- De connaître la réaction des usagers par rapport à l'usage de l'hydrogène comme carburant et de la technologie pile à combustible en particulier.

Le projet de Georgetown University

A partir de 1994, l'université de Georgetown a entamé un programme d'expérimentation de la

technologie pile à combustible sur des autobus avec le méthanol comme carburant.

Un premier prototype de bus hybrides (génération 1/Fuel cell test bed bus), équipé d'une pile PAFC (phosphoric acid fuel cell) de 55 kW, et d'un reformer de méthanol développé par Fuji, a été réalisé et testé en partenariat avec le DOE (Department of Energy).

L'étape suivante, soutenue par le US Department of Transportation, a été le développement d'un prototype hybride sur un châssis NOVA Bus (génération 2), équipé d'une pile IFC (international fuel cell) de 110 kW, également de type PAFC. Ce véhicule a été réalisé puis testé à l'université de Georgetown à partir de 1998.

Ensuite, un autre prototype hybride a été réalisé en 2000, cette fois-ci avec une pile à combustible de type PEM et un reformer développés par XCELLSiS (intégrateur de système pile à combustible, joint venture entre Ballard, Daimler, Chrysler et Ford, anciennement nommé « dbb »). Ce dernier véhicule offre un niveau de performance remarquable, avec une vitesse maximale annoncée de 105 km/h pour une autonomie de 560 km.

Cette étape a permis de progresser techniquement pour le système pile et son reformer associé, et a surtout mis en avant que :

- La technologie PAFC est moins adaptée aux applications de transport terrestre que la technologie PEM,
- Le système reformer a des performances de mise en marche et de réponse aux transitoires encore pénalisantes pour s'imposer à court terme.

L'avenir de ce programme est l'étude et la réalisation d'un quatrième prototype non hybride, équipé d'un système pile à combustible de 240 kW associé à un reformer de méthanol.

Les performances visées pour le démarrage à froid et les transitoires sont, respectivement, de 15 minutes et de 50 kW/s. La mise en service de ce véhicule n'est pas encore précisée.

Le projet californien

Dans le cadre du « California fuel cell partnership », des modèles de bus à pile à combustible ZEBus P-4 développés par XCELLSiS sont ou seront expérimentés par deux réseaux californiens. Les deux premiers véhicules sont déjà à l'essai par l'agence de transport SunLine Transit Agency dans la région de Palm Spring. Par la suite, AC Transit, localisé dans la baie de San Francisco, participera à ce programme d'expérimentation prévu dans les centres urbains et sur les autoroutes, dans des conditions réelles d'exploitation.

APPLICATIONS AUX TRANSPORTS TERRESTRES



Le modèle ZEBus P-4 est développé sur un châssis « new flyer » dans une configuration similaire aux véhicules expérimentés à Chicago et Vancouver (205 kW de puissance nette, hydrogène comprimé dans des réservoirs composites...).

L'objectif du projet est de mettre en circulation 20 bus à pile à combustible d'ici 2003 et de préparer la mise sur le marché de véhicules à pile à combustible afin de :

- Développer et documenter les procédures d'évaluation des bus à pile à combustible,
- Évaluer les performances, les émissions, les coûts liés à chaque véhicule exploité,
- Définir l'infrastructure hydrogène et les adaptations nécessaires dans les dépôts des exploitants.

Les projets d'expérimentation de transports publics à pile à combustible en Europe

En comparaison aux programmes américains, les programmes européens sont plus nombreux mais restent plutôt modestes pour le nombre de prototypes réalisés et l'envergure des expérimentations.

Les projet NEBUS et CUTE par EVOBUS – groupe Daimler Chrysler

En 1997, le NEBUS (new electric bus) a été présenté au public par EVOBUS (groupe Daimler Chrysler). Ce prototype de bus à pile à combustible alimenté en hydrogène est équipé d'une pile à combustible Ballard de 250 kW, intégrée dans un système développé par XCELLSiS, filiale commune de Daimler et Ballard.

Ce véhicule a une capacité de 62 passagers et une autonomie de 250 km grâce à 21 kg d'hydrogène stocké sous pression dans des réservoirs composites à 300 bar. Les autorités allemandes (le TÜV) ont homologué ce véhicule qui circule sur les routes allemandes sans restriction.

Par la suite, le NEBUS a participé à de nombreuses démonstrations publiques en Europe, mais également aux États-Unis, et sert de base de données expérimentales pour le développement d'une version « commerciale » future.

Le projet CUTE (clean urban transport for Europe) lancé en 2000, est le prolongement direct du projet NEBUS. Il consiste à expérimenter dans 9 villes européennes, 30 bus à pile à combustible identiques sur une base CITARO. Les villes partenaires sont Reykjavik, Amsterdam, Barcelone, Hambourg,

Londres, Luxembourg, Porto, Stockholm et Stuttgart.

Il est prévu que les véhicules, développés par Daimler Chrysler et XCELLSiS, soient livrés à partir de la fin 2002 et expérimentés pendant deux ans par les réseaux de transport. La capacité prévue des bus est de 70 passagers, pour une autonomie de 250 km.

Ces véhicules considérés comme les premières versions commerciales sont au prix de 1,25 millions d'euros, incluant 2 ans de maintenance.

En marge de ce projet européen, trois exemplaires identiques de ces bus seront également expérimentés en Australie, par la ville de Perth, à partir de la fin 2002.

Les projets MAN

Dans le cadre d'un projet européen, MAN a développé avec Siemens KWU, en 2000, un bus à pile à combustible, le « Fuel cell city bus ». Doté d'un système pile à combustible de 120 kW, ce véhicule est également équipé de réservoirs d'hydrogène comprimé à 250 bar lui permettant de disposer d'une autonomie de 250 km environ.

Dans le cadre d'un projet à Berlin, MAN est en train de réaliser un autre véhicule à pile à combustible, mais avec un système pile à combustible Air Liquide/Nuvera, et un stockage d'hydrogène liquide cryogénique.

Ce dernier projet fait partie d'un plus vaste programme d'expérimentation de véhicules roulant à l'hydrogène sur Berlin, avec des bus équipés de moteur à combustion interne également développés par MAN.

Ces bus restent des véhicules de démonstration de faisabilité technique et n'ont pas encore été mis en situation d'exploitation réelle.

Le projet NEOPLAN

En partenariat avec les pouvoirs publics de Bavière, Neoplan et Proton Motor ont développé un prototype de bus à pile à combustible courant 2000. Ce véhicule a une architecture hybride avec une pile de 80 kW alimentée en hydrogène stocké sous pression. Ce prototype a été exposé lors de symposium mais à l'heure actuelle, il ne semble pas avoir été mis en exploitation.

Le projet SCANIA

Dans le cadre d'un projet européen, Scania vient de mettre au point un bus hybride en coopération avec Air Liquide/Nuvera, fournisseur d'un système



APPLICATIONS AUX TRANSPORTS TERRESTRES

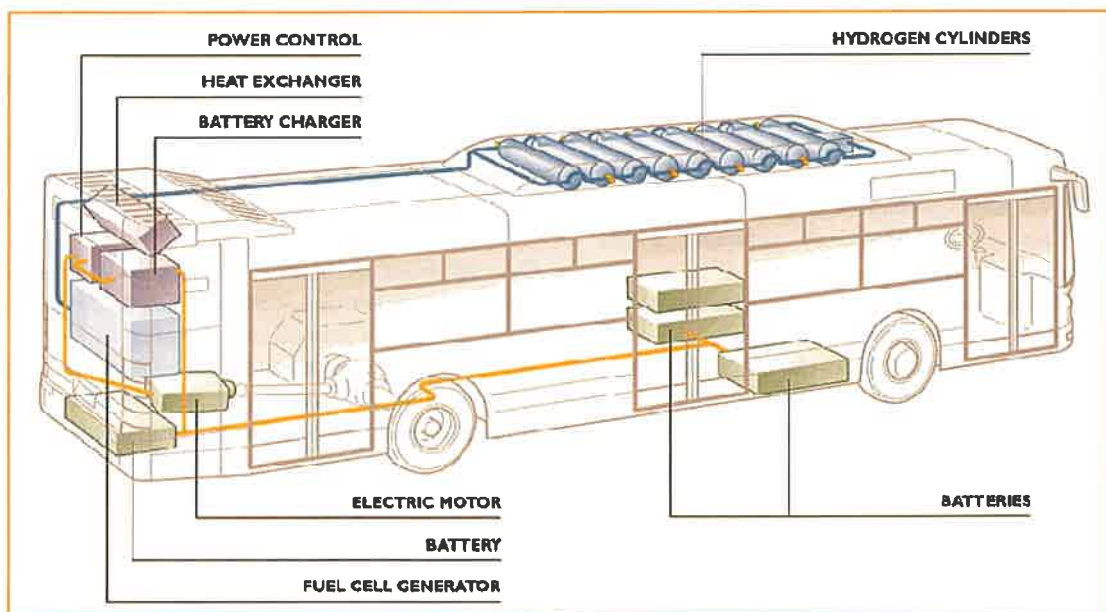


Figure 1 - Le véhicule de démonstration Irisbus Cityclass de Turin.

pile de 60 kW. Ce véhicule, équipé de réservoirs d'hydrogène sous pression, reste un véhicule de démonstration de faisabilité et aucune mise en exploitation ne semble envisagée à court terme.

Le projet IRISBUS

Ce projet consiste au développement et la construction de trois véhicules pour des réseaux de transport urbain partenaires du projet en France, Italie et Espagne (Paris, Turin et Madrid). La finalité est d'évaluer, en situation d'exploitation, l'ensemble constitué du véhicule et des infrastructures d'alimentation en carburant.

Ces trois véhicules sont de type surbaissé intégral de 12 m, avec une architecture électrique hybride et un stockage d'hydrogène comprimé. Les systèmes pile à combustible sont de fournisseurs alternatifs (IFC et Air Liquide/Nuvera) et de puissance de l'ordre de 65/75 kW suivant le type de véhicule équipé.

A ce jour, seul le véhicule de Turin a été achevé et est en cours d'essais avant mise en circulation par le réseau de Turin (figure 1). Les deux autres véhicules sont au stade de l'étude de conception et doivent être réalisés d'ici fin 2002 pour le véhicule de Madrid, et d'ici la mi-2003 pour le véhicule de Paris.

Les principaux objectifs du programme sont :

- l'évaluation des filières énergétiques sur le plan environnemental et économique,

- l'acquisition du savoir-faire pour le constructeur et les réseaux exploitants,
- la mise au point de la réglementation concernant la sécurité et la réception à titre isolé des véhicules par les autorités nationales respectives,
- l'évaluation de l'acceptabilité de l'hydrogène par le personnel des réseaux et par les usagers.

Les points durs

Ces projets ont permis aux constructeurs de bus et de systèmes pile à combustible d'acquérir un savoir-faire technologique important. De plus, ils ont donné l'occasion à certains réseaux de transport d'être confrontés aux particularités de cette nouvelle technologie, et de l'hydrogène comme carburant en particulier. Toutefois, de nombreux points durs restent à surmonter, avec par ordre croissant :

- Bâtir une réglementation adaptée aussi bien aux États-Unis qu'aux pays européens afin de permettre l'exploitation des bus par les réseaux, et surtout l'installation de stations de remplissage en hydrogène dans les dépôts des réseaux de transport.
- Créer des infrastructures de distribution d'hydrogène suffisantes afin de permettre la poursuite des expérimentations sur des sites appropriés (zones urbaines denses). Ceci est conditionné par l'existence réelle d'un marché de l'hydrogène comme vecteur d'énergie et par une réglementation favorable.

APPLICATIONS AUX TRANSPORTS TERRESTRES



- Disposer à un coût raisonnable d'hydrogène généré par des filières favorables à la protection de l'environnement.
- Réduire les coûts des composants et des infrastructures, ceci notamment par le développement industriel et commercial d'autres applications dans le domaine des piles à combustible et de l'hydrogène.
- Obtenir des données expérimentales sur la durée de vie des piles à combustible utilisées dans des zones urbaines denses avec une mauvaise qualité de l'air.
- Disposer de piles à combustible insensibles au gel et aux températures extrêmes.
- La fabrication de l'électricité à bord du véhicule sans captage, donc sans pollution visuelle. Plusieurs étapes ont déjà été franchies en particulier aux États-Unis et en Allemagne. Il est clair, en analysant les projets, que les réglementations américaines et allemandes ont favorisé l'émergence de ces projets, d'où la possibilité offerte aux industriels comme Ballard, IFC ou XCELL-SiS, de progresser beaucoup plus rapidement sur le plan technique que leurs concurrents. Reste en France à travailler pour imposer la technologie avec comme priorité d'obtenir les autorisations indispensables pour expérimenter et réaliser le remplissage des réservoirs de ces véhicules.

Conclusion

L'application de la pile à combustible pour la traction des véhicules urbains routiers présente potentiellement quatre principaux avantages :

- la diversification des sources énergétiques, dans le cas notamment de l'utilisation de l'hydrogène,
- la meilleure utilisation de l'énergie grâce aux très bons rendements de la pile et de la chaîne de traction électrique,
- la possibilité d'obtenir un fonctionnement « zéro émission » dans le cas de l'hydrogène ou en tous cas une réduction drastique des polluants locaux avec les autres carburants,



David Corgier

est chef du secteur Chaînes de traction électriques à la direction des études d'Irisbus France*.

- * avenue des Combats du 24 Août 1944, 69200 Vénissieux.
Tél. : 04 72 96 00 33. Fax : 04 72 96 03 51.
E-mail : d david.corgier@renaultvi.com



APPLICATIONS AUX TRANSPORTS TERRESTRES

Emploi de l'hydrogène pour les véhicules particuliers

Jean-Paul Hermann et Fabien Heurtaux

Summary Using hydrogen in the automotive industry

This paper deals with the difficult introduction of a new fuel (hydrogen) in the automotive industry. We compare the advantages and the drawbacks of the use of that fuel, the possible production processes and the various storage technologies on board.

Mots-clés Automobile, distribution, hydrogène, perspectives, Renault, stockage, utilisation.

Key-words Automotive, distribution, hydrogen, perspectives, Renault, storage, use.

L'hydrogène est connu depuis deux siècles et l'automobile depuis un seul, mais cela n'empêche pas d'envisager leur rencontre dans le futur.

Le but de cet article est d'examiner les avantages mais aussi les problèmes posés par l'emploi de ce carburant gazeux comme vecteur d'énergie à bord d'un véhicule particulier. Nous partons du principe qu'un changement de carburant est une décision technologique, politique, économique et sociétale majeure que nous ne pouvons envisager qu'après avoir soigneusement examiné toutes les faces du problème.

Les attraits de l'hydrogène comme carburant

Depuis le premier choc pétrolier en 1973, les industriels et les constructeurs automobiles ont entamé une démarche de réduction de la consommation en carburant des véhicules. Cette tendance actuellement vise à s'amplifier avec l'augmentation du nombre de véhicules et les dérèglements climatiques liés aux gaz à effet de serre.

Les pouvoirs publics et les citoyens s'intéressent à la réduction des émissions polluantes dans l'atmosphère, en particulier par les industries et les véhicules. Les normes mises en place depuis 1993 et régulièrement durcies ont porté des fruits indéniables puisqu'on assiste à une amélioration constante de la qualité de l'air des villes.

Ce souci de réduire les teneurs en composés polluants (monoxyde de carbone, hydrocarbures imbrûlés, oxydes d'azote, plomb, soufre...) s'est plus récemment doublé d'une inquiétude croissante concernant les gaz à effet de serre, dont le gaz carbonique CO₂ est le porte-drapeau, mais où la vapeur d'eau et le méthane jouent des rôles prépondérants.

De plus, la diminution des réserves de pétrole et de gaz naturel se profile à l'horizon 2050. Les constructeurs automobiles, les pétroliers et les citoyens doivent commencer à préparer des scénarii de remplacement.

Dans ce contexte, l'hydrogène apparaît comme le carburant idéal dont l'utilisation n'émettrait que de l'eau, si on l'utilise directement dans une pile à combustible, et quelques oxydes d'azote dans un moteur à combustion interne.

Ce raisonnement n'a pas échappé à l'ensemble des constructeurs automobiles qui ont entamé des programmes de recherche, utilisant l'hydrogène dans des piles à combustible pour leur rendement énergétique élevé et l'absence de polluants. D'autres l'utilisent dans les moteurs à combustion interne, ce qui leur permettra d'appliquer ce type de technologie plus rapidement en série. Avant d'envisager une production en grande série, il reste de nombreuses étapes technico-économiques à franchir.

L'utilisation de l'hydrogène pour des flottes de véhicules particuliers est envisagée aux environs de 2008 et pour une utilisation plus massive après 2020.

Les problèmes posés par l'hydrogène embarqué sur un véhicule

Outre les problèmes de fabrication et de coûts, utiliser de l'hydrogène à bord d'un véhicule particulier présente des problèmes de trois natures :

- La mise en place d'un réseau de distribution grand public demandera d'avoir vu émerger un mode de stockage standardisé, notamment en ce qui concerne les connecteurs de remplissage et la pression de remplissage des réservoirs. L'investissement financier pour créer ce nouveau réseau sera élevé. Le déploiement d'un tel réseau de distribution pourrait se réaliser de manière similaire à celui du gaz naturel pour véhicules (GNV).
- Le stockage de l'hydrogène à bord du véhicule est actuellement difficile et moins performant, en particulier du point de vue masse et volume comparé aux carburants liquides (essence, gazole). Cette problématique du stockage se rapproche aussi de celle rencontrée avec le GNV.

APPLICATIONS AUX TRANSPORTS TERRESTRES



Saura-t-on stocker suffisamment d'hydrogène en respectant les contraintes d'intégration véhicule pour assurer une autonomie similaire à celle des véhicules actuels ?

Le mode de stockage devra se rapprocher idéalement des types de stockages de carburants actuels qui sont compacts, sûrs et peu onéreux.

- La sécurité, la fiabilité et l'utilisation des véhicules à hydrogène doivent être du même niveau que nos véhicules à moteur à combustion interne.

Des solutions à ces problèmes sont envisagées, même si le prix de revient n'est pas encore acceptable à ce jour.

Des technologies pour l'hydrogène dans les véhicules particuliers

Les filières de production d'hydrogène et les bilans énergétiques et CO₂

Les constructeurs automobiles n'ont pas pour vocation de produire des carburants. Néanmoins, leur souci est d'évaluer les bilans énergétiques et CO₂ des filières déployées pour la production de carburant. L'approche est dite « du puits à la roue », c'est-à-dire qu'on compare les différentes filières de la production à l'utilisation de l'hydrogène. On comptabilise les émissions de CO₂, de polluants, en incluant l'extraction de l'énergie primaire (sans oublier l'énergie d'installation des sites), les émissions lors de la fabrication de l'hydrogène, de son transport, de sa distribution et de son utilisation à bord.

Ce bilan a été engagé par la plupart des constructeurs, industriels et organismes spécialisés en analyse du cycle de vie.

Les filières principales de production d'hydrogène sont :

- le reformage à la vapeur de gaz naturel ou de produits pétroliers,
- la gazéification de produits provenant de la biomasse,
- l'électrolyse de l'eau à partir d'électricité d'origine hydraulique ou nucléaire.

Les différents modes de transformation de l'hydrogène en énergie mécanique dans le véhicule ont une influence directe sur les bilans énergétiques, CO₂ et polluants globaux. Une diversité de chaînes de traction utilisant l'hydrogène sont envisagées : mécanique ou hybride avec un moteur à combustion interne ou avec une pile à combustible.

Les tendances suivantes se dégagent :

- Si l'on compare les véhicules fonctionnant à l'hydrogène pur produit à partir du gaz naturel et ceux fonctionnant à l'essence ou au gazole dans des moteurs à combustion interne, on constate que la technologie « pile à combustible » est la mieux placée en matière d'émissions de CO₂. Le rendement des piles à combustible est meilleur. Il n'est pas limité, comme c'est le cas dans une machine thermique, par le théorème de Carnot.
- Si l'on ne comptabilise que les émissions de CO₂ au niveau du véhicule, l'hydrogène est très intéressant. Il n'y a plus de production de CO₂, seulement de l'eau. Ce mode de comptabilité ne repose néanmoins sur aucun argument sérieux : l'effet de serre ne connaît pas de frontières. C'est un problème global et l'on se doit donc de le traiter dans sa globalité.
- Si l'on utilise de l'hydrogène sous forme liquide, l'énergie nécessaire à sa liquéfaction est importante et doit être intégrée dans le bilan énergétique et CO₂ global.

Dans tous les bilans, la filière de production de l'hydrogène a un impact décisif sur la demande énergétique globale et la production de CO₂.

Le choix de la filière est complexe. Il dépend du contexte des ressources énergétiques internes, de la politique énergétique du pays ou de la région, du tissu industriel.

Si l'hydrogène provient d'énergies non fossiles (biomasse, ordures ménagères, etc.), le bilan est attractif. Néanmoins, les technologies requises ne sont pas disponibles aujourd'hui.

Le stockage de l'hydrogène à bord d'un véhicule particulier

A ce jour, on peut envisager trois types de stockage d'hydrogène à bord d'un véhicule :

Stockage sous forme liquide à 20 K ou - 253 °C (LH₂)

Cette solution a été testée sur le prototype de démonstration Fever (présenté par Renault en 1998) (figure 1). Le choix de stocker 8 kg d'hydrogène sous forme liquide (LH₂) a permis d'assurer une autonomie de 500 km avec une vitesse maximale de 120 km/h. Néanmoins, les volumes et masses des technologies employées n'étaient pas satisfaisantes. On pourrait aujourd'hui grâce à l'allègement et l'évolution des technologies du module de puissance atteindre une consommation de l'ordre de 0,8 à 1,0 kg d'hydrogène pur par 100 km.

Les stockages LH₂ actuels présentent un rapport d'environ 10 % entre la masse de l'hydrogène



APPLICATIONS AUX TRANSPORTS TERRESTRES

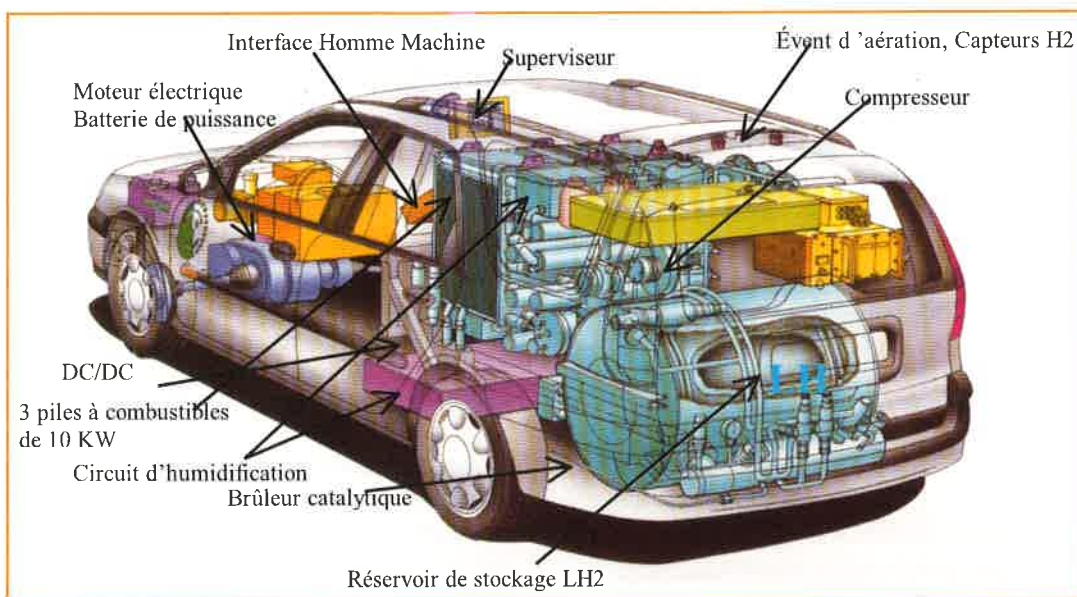


Figure 1 - Prototype de démonstration Feveo (Renault, 1998).

liquide et celle du réservoir. Cela est dû à la faible masse volumique de l'hydrogène liquide. L'hydrogène liquide peut être stocké uniquement dans des réservoirs ayant une isolation thermique poussée afin d'éviter l'évaporation (« boil-off »).

Les technologies actuelles permettent d'obtenir des transferts thermiques très faibles (de l'ordre de 1 watt). Un tel réservoir permet d'éviter tout relarguage d'hydrogène pendant 3 à 12 jours. L'évaporation d'hydrogène est ensuite de l'ordre de 1 à 4 % en masse par jour selon l'isolation du réservoir. Cette évaporation de l'hydrogène peut être considérée comme une contrainte pour les conducteurs n'utilisant pas leur véhicule régulièrement. La remise en froid est alors nécessaire, ce qui implique une perte d'hydrogène ou un système de récupération par la station de remplissage.

Des événements permettent l'échappement de l'hydrogène suite à son ébullition permanente et il peut être oxydé catalytiquement pour éviter une accumulation qui serait problématique dans un garage clos.

Les durées de fabrication de ces réservoirs sont augmentées car il faut assurer un vide secondaire entre les deux parois. Un atout des réservoirs cryogéniques est leur durée de vie estimée supérieure à 20 ans. Ceci est dû principalement aux faibles pressions internes (inférieures à 10 bars).

Le remplissage du véhicule prototype en hydrogène a été assuré par une camionnette de ravitaillement sur laquelle on a installé une station prototype de remplissage mobile (figure 2). Des stations fixes de remplissage existent à Munich ou en Californie.



Figure 2 - Système de recharge en hydrogène liquide de Feveo.

Stockage sous forme comprimée (CGH₂)

Pour avoir de l'hydrogène gazeux avec une densité de 70 g/litre (soit celle de l'hydrogène liquide), il faut le comprimer à une pression d'environ 1 300 bars, soit nettement plus que les pressions actuelles utilisées en gaz naturel comprimé qui sont de l'ordre de 200 à 250 bars.

L'expérience a montré qu'il est très difficile de monter au-delà de 500 bars notamment pour les raisons suivantes :

- Les cycles de remplissage-vidage induisent des phénomènes de fatigue amplifiés à hautes pressions dans la structure du réservoir. Pour augmenter la résistance au cyclage et les durées de vie, les réservoirs sont surdimensionnés.

APPLICATIONS AUX TRANSPORTS TERRESTRES

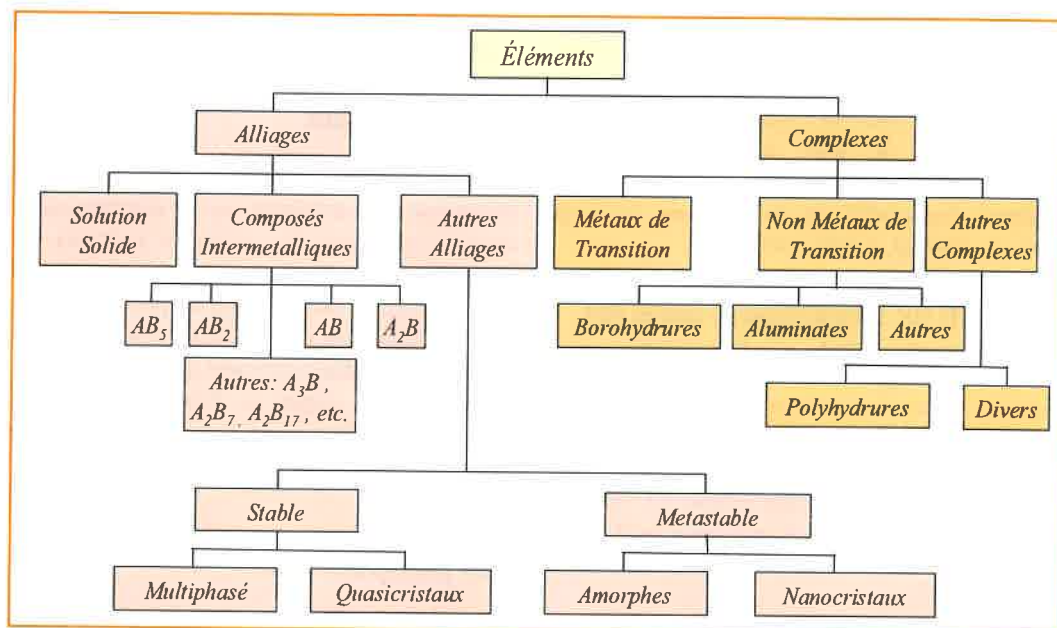


Figure 3 - Arbre généalogique des alliages et composés hydrurables [4].

- Les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène pour les métaux augmentent avec la pression. Seuls l'aluminium et les aciers austénitiques résistent assez bien. Les polymères organiques voient leur perméabilité à l'hydrogène augmenter avec la pression.
- Les composants hautes pressions (> 500 bars) ne sont pas encore développés pour les contraintes et les coûts de l'industrie automobile : réservoirs, détendeurs, soupape de sécurité, fusibles thermiques, joints d'étanchéité, etc. Ces composants sont actuellement adaptés pour l'industrie chimique où des pressions supérieures à 1 000 bars sont couramment employées (synthèse de l'ammoniac, du polyéthylène...).

En pratique, on envisage une pression de l'ordre de 350 bars, voire 500 bars. Le rapport de masse est alors de 5 kg d'hydrogène pour 100 kg de réservoir, soit moitié moindre que pour l'hydrogène liquide. Seulement au-dessus d'une pression de 80 bars, le rapport masse d'hydrogène/volume extérieur du réservoir est identique entre l'hydrogène liquéfié et comprimé.

Stockage sur des substrats sous forme adsorbée

Il existe des substances carbonées (nanotubes de carbone, carbones activés) susceptibles de fixer en surface de l'hydrogène dans des nano- ou micropores à température ambiante et sous pression.

Le mécanisme d'emmagasinement de l'hydrogène dans les structures carbonées est de l'adsorption

moléculaire due au phénomène de capillarité, par des forces de Van der Waals [1]. La capacité de stockage en hydrogène des nanotubes est très controversée (entre 2 et 20 % en masse d'hydrogène/masse de substrat) selon les auteurs [2-3].

Stockage sur des substrats sous forme absorbée

La majorité des métaux sont en mesure de former un **alliage** ou un **complexe** avec l'hydrogène, pour former des hydrures métalliques. On considère comme un **alliage hydruré** un matériau qui présente un changement de structure dû à l'absorption de l'hydrogène (figure 3).

L'avantage des hydrures métalliques réside dans des capacités de stockage importantes dans un faible volume (25 à 250 gH₂/litre) et des valeurs massiques variant de 0,5 à 7 % H₂/masse de substrat.

Les conditions de stockage et déstockage de l'hydrogène doivent être améliorées notamment au niveau de la température.

Les substrats retenus sont ceux qui présentent les meilleurs potentiels au niveau des critères suivants :

- rapport masse hydrogène récupérable/volume substrat ou masse de substrat,
 - aptitude au cyclage (remplissage-vidange),
 - cinétique, températures et pressions de cyclage.
- D'autres critères spécifiques à chaque substrat doivent être pris en compte :
- inflammabilité de ces hydrures avec l'air (problème du recyclage),



APPLICATIONS AUX TRANSPORTS TERRESTRES

- pollution irréversible des substrats par les impuretés présentes dans l'hydrogène,
- non-toxicité des substrats.

Les composés permettant l'adsorption ou l'absorption présentent le plus grand potentiel de découvertes sur le stockage d'hydrogène. On doit considérer l'ensemble de la fonction stockage (réservoir, substrat, conditionnement).

Utilisation de l'hydrogène dans les piles à combustible ou les moteurs

Les constructeurs automobiles étudient l'utilisation d'hydrogène pur dans les piles à combustible. Cette solution permet d'obtenir un rendement élevé, une forte compacité et un système simple. Le véhicule ne dégage pas de CO₂ ou de polluants localement. Ce n'est pas le cas des carburants réformés à bord du véhicule.

BMW a fabriqué plusieurs véhicules propulsés par des moteurs à explosion et alimentés en hydrogène. Cela correspond à une évolution du moteur à allumage commandé. Il faut prendre quelques précautions pour éviter un retour de flamme vers le collecteur d'admission. On perd de 20 à 25 % en puissance par rapport à un moteur à essence mais le rendement est le même. Il faut choisir des matériaux adaptés à l'hydrogène et aux problèmes de corrosion et de lubrification. Il n'y a pas d'émission de CO₂, mais quelques oxydes d'azote. Cette alternative peut être utilisée dans des véhicules hybrides.

Aspects sécurité, distribution et perspectives

En tant que constructeur automobile, les facteurs d'acceptabilité d'un nouveau carburant par les clients doivent être étudiés attentivement.

La sécurité

Du point de vue sécurité, l'image de l'hydrogène possède un passé négatif :

- une image du Zeppelin LZ-129 « Hindenburg » en flammes à Lakehurst le 6 mai 1937, même si ce n'est pas l'hydrogène qui a initié l'accident ;
- l'hydrogène est très inflammable, même s'il se disperse très rapidement ;
- un risque lié à la réparation non contrôlée par des personnes non formées.

Pourtant, l'hydrogène a été abondamment utilisé par le grand public au début du siècle dans le « gaz de ville » (mélange d'hydrogène et de monoxyde de

carbone). Il n'est pas polluant pour l'environnement et est neutre pour l'homme.

La distribution

A court terme, l'investissement financier pour développer une infrastructure de distribution d'hydrogène est élevé. De puissants incitatifs seront nécessaires pour permettre l'introduction du carburant hydrogène, par exemple un privilège fiscal ou une obligation aux constructeurs comme celle mise en place par le gouvernement de Californie.

Si au début, le réseau de distribution possède une faible densité, les usagers seront limités dans leurs déplacements et ainsi l'utilisation de ce carburant sera freinée.

Les perspectives

L'évolution de plusieurs facteurs devrait à moyen terme faire évoluer la situation actuelle et positionner l'hydrogène comme futur vecteur énergétique :

- la raréfaction du pétrole et son utilisation pour des applications privilégiées (chimie, plastiques, textiles...),
- l'utilisation croissante du gaz naturel,
- la réduction de l'effet de serre et des polluants atmosphériques,
- la diversification des énergies et la production d'énergie renouvelable.

La question économique

Jusqu'ici, nous n'avons intentionnellement jamais abordé la question des coûts, parce qu'il est extrêmement difficile d'apprécier l'effet d'une éventuelle production de masse sur les prix de revient. L'hydrogène, comme d'autres carburants alternatifs, sera utilisé à condition que son coût de production, de distribution et d'utilisation soit compétitif face aux autres carburants. Il doit pouvoir aussi satisfaire la demande.

Néanmoins, il faut bien accepter l'idée qu'un certain nombre de facteurs défavorables devront être levés afin de positionner de manière compétitive l'hydrogène face aux autres carburants automobile :

- le coût de production et de distribution de l'hydrogène,
- le coût des systèmes de stockage sur véhicules,
- les investissements considérables qu'entraînerait une forte rupture technologique en terme de production, réparation de nouveaux composants adaptés à une chaîne de traction utilisant de l'hydrogène.

APPLICATIONS AUX TRANSPORTS TERRESTRES



Conclusions

L'utilisation de l'hydrogène comme carburant contribue à réduire les émissions de CO₂ et de polluants. Utilisé directement dans la pile à combustible, il permet d'obtenir un rendement énergétique élevé. Le stockage d'hydrogène à bord du véhicule doit être encore optimisé en terme de masse, volume, sécurité et coût. Sa production peut être réalisée à partir de diverses ressources énergétiques.

L'introduction à grande échelle de l'hydrogène comme carburant impliquera la participation des constructeurs automobiles, pétroliers, industriels, acteurs de l'environnement, mais aussi des politiques et des citoyens.

Des choix de société seront à réaliser par les différents acteurs sur les points suivants :

- Remplacer progressivement le pétrole et le gaz naturel actuellement bon marché par des énergies renouvelables en acceptant leurs coûts et leurs inconvénients ;
- Envisager de produire de l'hydrogène à partir d'énergie nucléaire, hydraulique ou éolienne par électrolyse de l'eau, ce qui serait un moyen intéressant de stocker l'énergie produite en heures creuses ;
- Consacrer un coût croissant à la préservation de la qualité de l'air et de l'environnement ;
- Accepter ou non un rationnement plus ou moins contraignant de l'énergie, avec des conséquences pour l'économie entière d'un pays et sur les modes de vie de ses habitants.

L'hydrogène s'inscrit dans une politique à long terme.

Renault et Nissan se préparent en tant que créateurs d'automobiles à ces hypothèses d'évolution.

Références

- [1] Dillon et al., *Proceedings of the 1999 US DOE Hydrogen Program Review*, mai 1999.
- [2] Dillon O.C., Chen et al., *App. Phys. Letters*, 1998, 73, p. 2119.
- [3] Yang, *Carbon*, 2000, 38, p. 623.
- [4] Sandrock, *Journal of alloys and compounds*, 1999, 293, p. 877.



J.-P. Hermann

Jean-Paul Hermann

est secrétaire exécutif au Technocentre Renault*.



F. Heurtaux

Fabien Heurtaux

est responsable des stockages de gaz (hydrogène...) et des études de sûreté de fonctionnement des systèmes piles à combustible au sein de la Direction de la recherche dans le Département des systèmes énergétiques de Renault**.

* E-mail : jean-paul.hermann@renault.com

** E-mail : fabien.heurtaux@renault.com



Propulsion spatiale L'hydrogène, un carburant léger pour lanceurs lourds

Philippe Buffet

Summary Space propulsion: hydrogen, a light fuel for heavy launchers

Launching is a rather important part of the total cost of an in orbit spacecraft. Following a presentation of satellization and rocket engine principles, a demonstration is given of how the use of liquid hydrogen as propellant for satellite launchers increases very significantly their payload capacities, and consequently reduces the launching costs. Hydrogen, implemented in Europe on the current Ariane 4 and new Ariane 5, is now used worldwide as it is a must for every heavy launcher manufacturer.

Mots-clés Espace, lanceurs, propulsion spatiale, moteurs-fusées, propergol ou ergol, hydrogène.
Key-words Spaceflight, satellite launchers, space propulsion, rocket engines, propellant, hydrogen.

Le 4 octobre 1957, le lancement par l'Union Soviétique du Spoutnik, premier satellite artificiel de la Terre, marquait l'ouverture de l'ère spatiale. Par la suite, de nombreux événements à fort retentissement médiatique se sont succédés : l'Homme dans l'espace, puis sur la Lune, l'exploration du système solaire par des sondes spatiales ou l'observation du cosmos à partir de télescopes en orbite, sans oublier depuis 15 ans l'occupation de l'espace par des stations habitées en permanence.

Mais au-delà de ces prouesses destinées, un temps, à renforcer le prestige des pays initiateurs et toujours à développer les connaissances scientifiques, l'espace est aussi devenu le siège d'applications pratiques. Celles-ci ne cessent de se développer, qu'il s'agisse de l'observation de la Terre (cartographie, aménagement, ressources, météo, surveillance...), de la localisation ou de la navigation des « mobiles » et surtout, des télécommunications. Tous ces domaines, et particulièrement le dernier, ont pris une véritable dimension économique, leurs acteurs étant naturellement soumis aux lois du marché. Par suite, que l'on considère les budgets consacrés par les États à la recherche, toujours distribués avec parcimonie, ou les investissements d'opérateurs commerciaux soumis à une très forte concurrence, on doit toujours réduire le coût d'un satellite en orbite. Et pour cela, on est amené à agir, entre autres, sur le prix du lancement lui-même, car il représente une fraction significative de l'investissement total.

A titre d'illustration, le marché commercial des lancements est occupé pour les trois quarts par celui des gros satellites de télécommunication, dont plus de deux cents sont en service actuellement sur la fameuse orbite géostationnaire, à 36 000 km au-dessus de l'équateur. Ils y gravitent, chacun, à la

même vitesse angulaire que la Terre et occupent donc une position fixe par rapport à celle-ci, ce qui permet de recueillir assez simplement les signaux qu'ils émettent, et en particulier de nombreux programmes de télévision. Leur mise à poste se fait presque toujours en deux étapes : d'abord une puissante fusée – on préfère dire un lanceur – les place sur une orbite elliptique « de transfert » dont le périhélie est proche de la Terre, mais qui culmine à 36 000 km, puis ils rejoignent l'orbite circulaire définitive par leurs propres moyens.

La masse de ces satellites au lancement n'a cessé d'augmenter : elle était classiquement de 1 200 kg il y a 20 ans, atteignait 3,5 tonnes en 1995, et l'on envisage aujourd'hui de dépasser les 5 tonnes. En même temps leur capacité, d'une vingtaine de répéteurs il y a quelques années, a fortement augmenté et peut dépasser la centaine, chaque canal relayant au moins huit chaînes de TV numérique simultanément. Enfin, de tels satellites vivent quinze ans, valent entre 150 et 300 millions d'euros, et il faut ajouter environ la moitié de ces chiffres pour payer le lancement lui-même.

Pour des raisons de prestige, mais aussi d'indépendance, de plus en plus de pays ou de continents mettent en ligne leur propre lanceur. Par suite, l'offre est supérieure à une demande qui se situe autour de 30 lancements par an et il s'ensuit une concurrence très dure qui se joue sur la fiabilité et sur le prix du kilo mis en orbite, ce deuxième point étant lié directement à la capacité d'emport du véhicule spatial. C'est alors que la propulsion par hydrogène liquide, qui autorise un véritable saut de performance, s'impose de façon totalement incontournable.

Satelliser

Placer un satellite sur orbite, c'est l'amener en un point, dit d'injection, situé le plus souvent à

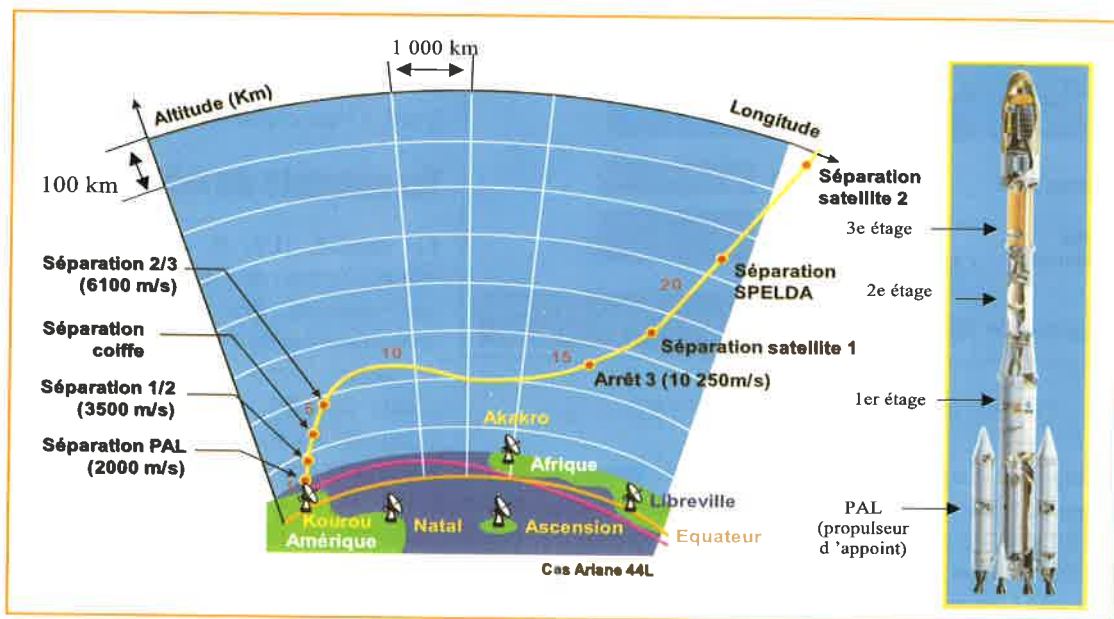


Figure 1 - Le vol d'Ariane 4.

quelques centaines de kilomètres de la surface terrestre, en lui communiquant une vitesse de 8 à 10 km/s. Et pour évaluer l'impulsion totale nécessaire, il faut ajouter à celle-ci un équivalent de 2 km/s qui tient compte des pertes rencontrées par le lanceur en début de vol. La trajectoire commence en effet par une montée rapide, quand la vitesse est encore faible, en vue de sortir de l'atmosphère qui exerce, malgré tout, un freinage (pertes aérodynamiques). En outre, au cours de la montée destinée aussi à rejoindre l'altitude d'injection, le mouvement est encore trop lent pour que l'effet de satellisation se fasse sentir et diminue le poids apparent du véhicule. Par suite, une partie de la poussée des moteurs sert à équilibrer celui-ci et ne contribue pas à la mise en vitesse (pertes par gravité). En revanche, au fur et à mesure du vol, la trajectoire s'infléchit et les deux perturbations s'estompent de plus en plus jusqu'à disparaître complètement.

Bien sûr, les vitesses requises sont considérables, et on ne peut les atteindre que par l'emploi de plusieurs étages, généralement trois, qui fonctionnent successivement (figure 1).

Propulser

Pour mettre en évidence les principes de base, on peut étudier l'exemple du 3^e étage d'Ariane 4 qui entre en fonctionnement après le largage des étages inférieurs dont il prend le relais. C'est essentiellement un réservoir contenant les combustible et oxydant, ou « ergols », destinés au moteur, et qui

joue simultanément un rôle structural (figure 2). A l'avant, il supporte la charge utile constituée par un ou deux satellites et à l'arrière, il est relié à un moteur dont il reçoit et transmet la poussée. Celle-ci est due à l'éjection à très grande vitesse de la masse des gaz produits par la combustion des ergols, et accélérés ensuite à travers une tuyère supersonique. Comme indiqué plus haut, en l'absence de forces perturbatrices, l'ensemble de l'étage et de sa charge utile est un système isolé, de sorte qu'à chaque instant la quantité de mouvement des gaz éjectés vers l'arrière est équilibrée par une augmentation, en sens opposé, de la quantité de mouvement du véhicule (avec les ergols restants), et donc de sa vitesse.

A partir de cette observation, on déduit deux points très importants :

- La poussée produite par un moteur fusée est le produit de la vitesse des gaz éjectés par le débit d'ergols consommés. En d'autres termes, à poussée fixée, plus la vitesse d'éjection est grande, plus la consommation est réduite. Ceci est à rapprocher du fait que 90 % de la masse d'un étage est constituée par les ergols qu'il contient.
- Le gain de vitesse apporté par un étage sur la durée de son fonctionnement est proportionnel à la vitesse d'éjection des gaz.

La voie royale de l'hydrogène

Or, en pratique, les moteurs qui consomment des ergols classiques, comme les couples peroxyde d'azote/UDMH¹ ou oxygène liquide/kérosène,



HYDROGÈNE ET ESPACE

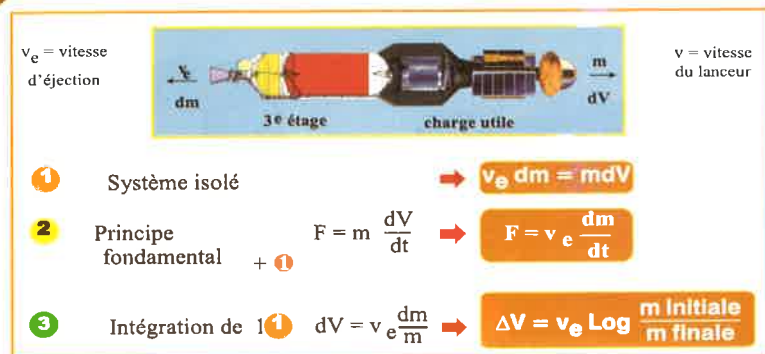


Figure 2 - Dynamique du 3^e étage d'Ariane 4.

permettent d'atteindre tout au plus une vitesse d'éjection de 3 300 m/s. En revanche, avec l'utilisation du couple oxygène/hydrogène liquides (LOX/LH₂), on peut dépasser les 4 500 m/s.

Ce gain, énorme, a pour conséquence que le remplacement du seul étage supérieur d'un lanceur « tout classique » par un étage « cryotechnique »² permet, pour certaines trajectoires, d'augmenter sa capacité de lancement de près de 50 % ! On comprend alors pourquoi, malgré les difficultés prévisibles, les concepteurs du lanceur Ariane ont décidé à l'origine, en 1973, de développer un tel 3^e étage. Heureusement, ils pouvaient s'appuyer sur des travaux commencés en 1960 qui avaient permis de faire fonctionner un moteur de démonstration à la fin de la décennie. Depuis, la version définitive Ariane 4 du véhicule initial a fait plus de 100 vols avec le succès que l'on sait.

Mais l'intérêt de la cryotechnie ne se limite pas à l'étage supérieur. A titre d'exemple, lors de la course à la Lune, le Saturn 5 des Américains, qui avait un 2^e et un 3^e étage à hydrogène, pesait

2 700 tonnes au décollage et satellisait 140 tonnes en orbite basse, alors que le N1 des Soviétiques, légèrement plus lourd, n'était capable que de 90 tonnes.

Un exemple de moteur

Le moteur HM7 B d'Ariane 4 pèse 155 kg, est haut de 2 mètres et développe une poussée de 65 kN pour une consommation de 14,9 kg/s (figure 3). Il comporte :

- une chambre de combustion dans laquelle les ergols injectés brûlent sous 35 bars et donnent des gaz à la température très élevée de 3 500 K,
 - une tuyère de détente, à travers laquelle ces gaz de combustion acquièrent la vitesse d'éjection de 4 370 m/s, nécessaire à l'effet propulsif,
 - un système d'alimentation de la chambre de combustion en ergols grâce à un jeu de pompes entraînées par une turbine de 380 kW, elle-même animée par des gaz issus de la réaction d'une partie des ergols dans une chambre auxiliaire appelée générateur de gaz.
- Avant combustion, la plus grande part de l'hydrogène parcourt les parois les plus chaudes en vue de les refroidir. Un léger débit d'hydrogène refroidit la partie aval de la tuyère, moins sollicitée thermiquement, et n'est pas brûlé dans la chambre de combustion (dump cooling).

Les conditions de la performance

On montre que la vitesse est d'autant plus grande que le taux de détente de l'amont vers l'aval Po/Pe

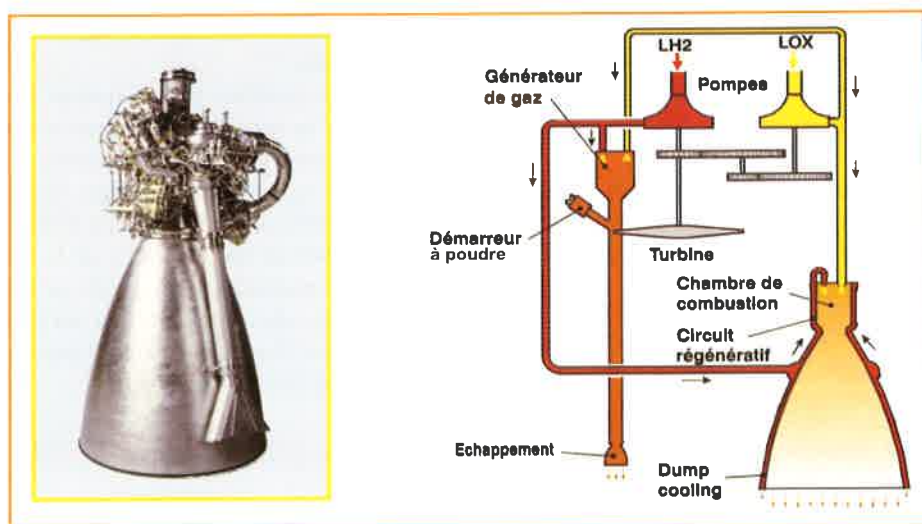


Figure 3 - Le moteur HM7 B.

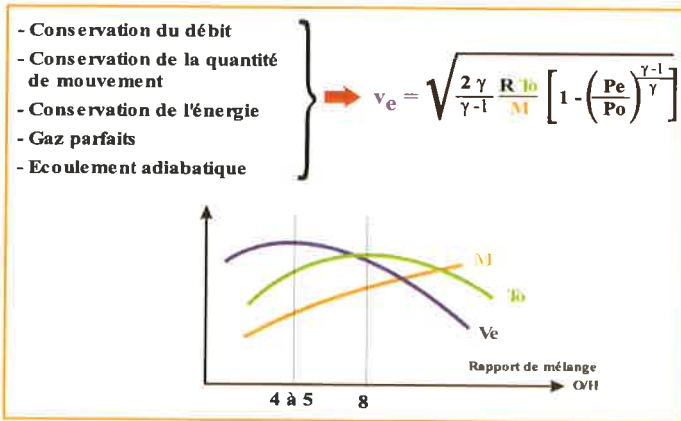


Figure 4 - Écoulement simplifié dans une tuyère.

est élevé, mais surtout que son carré varie comme la température de combustion amont T_0 et comme l'inverse de la masse moléculaire moyenne M (figure 4).

Ce résultat est d'ailleurs assez intuitif. Le rôle de la tuyère est en effet d'orienter l'énergie thermique désordonnée (proportionnelle à RT_0) de molécules s'agitant en tout sens, pour la transformer au mieux en l'énergie cinétique ($\frac{1}{2} Mv^2$) d'un jet dirigé.

C'est évidemment la recherche de M faible qui justifie le recours à l'hydrogène. Et, bien sûr, si celui-ci est employé seul, M est particulièrement bas... mais T_0 aussi ! C'est pourquoi il faut une combustion avec de l'oxygène, ce qui augmente M , et il y a donc un optimum à rechercher. L'hydrogène n'est alors pas brûlé en totalité, et par suite la température des gaz est inférieure au maximum théorique, ce qui est, aussi, favorable à une bonne tenue de la chambre.

Quel cycle thermodynamique ? (figure 5)

Dans le moteur précédemment décrit, tous les gaz ne sont pas éjectés par la tuyère principale, car quelques pour cent ont traversé la turbine. Et même s'ils sont ensuite accélérés par une tuyère secondaire, ils ne peuvent être éjectés à très grande vitesse, car leur température amont est limitée par les caractéristiques métallurgiques de la turbine. Leur contribution à la propulsion est donc relativement modeste. Cela revient à abaisser d'une centaine de mètres par seconde la vitesse moyenne d'éjection du moteur, ce qui n'est pas négligeable, chaque m/s en moins représentant sur Ariane 4 une perte de 1,75 kg en orbite. La simplicité du « cycle à générateur de gaz » se paie par une perte de performance.

A l'opposé dans les « cycles fermés », c'est tout l'hydrogène qui traverse les turbines après avoir subi l'échauffement nécessaire à l'entraînement des pompes. Il est par la suite injecté dans la chambre de combustion principale, où sa combustion et sa détente sont réalisées dans des conditions optimales, et il n'y plus d'échappement secondaire en parallèle. Deux cas sont alors possibles :

- Dans le cycle à combustion étagée, l'hydrogène subit une première combustion modérée, dans une préchambre, avant d'atteindre les turbines, puis la chambre propulsive. Pour être intéressant, ce cycle, adapté à des moteurs de forte poussée, doit être mis en œuvre avec des pressions de chambre élevées, au niveau de 20 Mpa. On imagine le monstre que peut être une pompe à hydrogène liquide qui doit vaincre, en plus de cette pression, les pertes de charge dues à

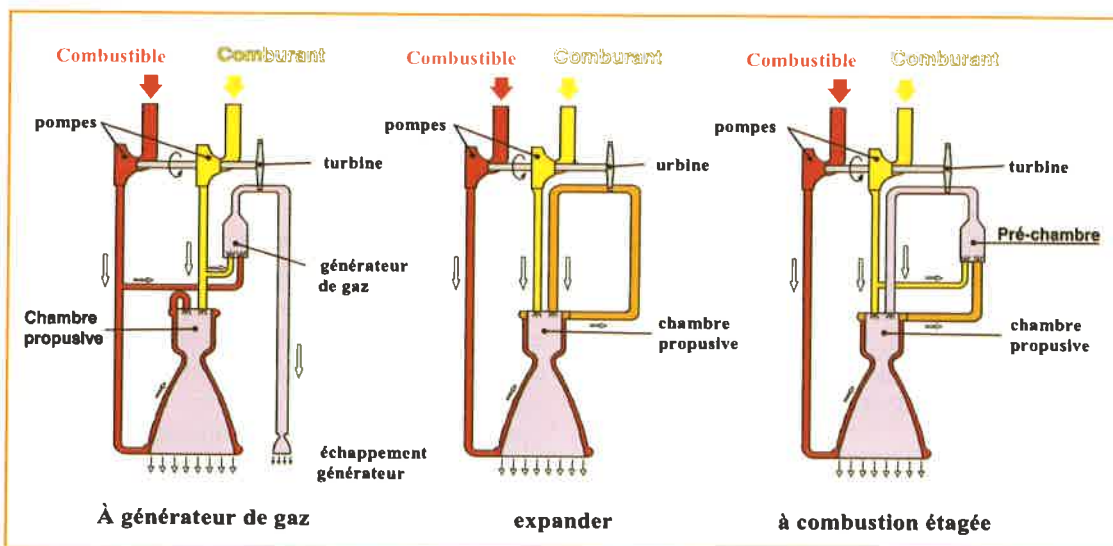


Figure 5 - Cycles de moteur fusée.



HYDROGÈNE ET ESPACE



Figure 6 - Ariane 5 au décollage.

l'injecteur ainsi qu'au circuit régénératif de refroidissement. A titre d'exemple, les trois moteurs principaux de la navette spatiale américaine ont une poussée de 2 000 kN et consomment chacun 70 kg, c'est-à-dire 1 m³, de LH₂ par seconde, ce qui demande une turbopompe de 50 mégawatts... Les moteurs à combustion étagée sont performants, mais chers, et ils trouvent mieux leur place sur des véhicules réutilisables.

- Dans le **cycle expander**, l'échauffement résulte du seul échange thermique le long des canaux de refroidissement de la chambre propulsive. Plus simple que le précédent dans sa conception et sa mise en œuvre opérationnelle, ce cycle est limité par la puissance disponible pour les turbines. Il est particulièrement bien adapté à des missions requérant une poussée moyenne comme celle de l'étage supérieur d'un lanceur.

La cryotechnie et Ariane

Comme nous l'avons vu, c'est grâce à des travaux commencés dès 1960, que les concepteurs du lanceur européen Ariane ont pu faire le choix d'un

étage supérieur cryotechnique, dont la version améliorée HM7 B du moteur est utilisée par Ariane 4. Mais après une belle carrière et de multiples améliorations, ce véhicule, qui ne met que... 5 tonnes en orbite, doit céder définitivement, en 2003, la place à un nouveau lanceur plus puissant qui a débuté sa carrière commerciale en 1999.

Ariane 5 (*figure 6*), de conception entièrement nouvelle, comporte en premier lieu un composite inférieur dans lequel un « étage principal cryotechnique » (EPC) est flanqué de deux énormes accélérateurs à combustible solide, de 6 500 kN de poussée chacun, qui assurent le décollage et les deux premières minutes de vol. L'EPC, dont le moteur à générateur de gaz **Vulcain** est lui aussi allumé au décollage, vole encore huit minutes après séparation des accélérateurs, ce qui lui confère plutôt le rôle d'un second étage. L'ensemble est surmonté d'un étage supérieur qui, par souci de simplicité, utilise des ergols classiques et offre une poussée assez modeste (27,5 kN). La version de base satellise ainsi une masse de 6 tonnes.

Mais les satellites deviennent de plus en plus lourds, et il faut continuer à les lancer groupés par deux pour peser sur les coûts. Ariane 5, qui a un fort potentiel de croissance, est donc en train d'évoluer rapidement :

- L'EPC va emporter 175 t d'ergols contre 150 et recevoir un nouveau moteur **Vulcain 2**, dont la poussée passe de 1 140 kN à 1 350 kN, ce qui porte déjà la charge utile à 7,3 tonnes ;
- En outre, un « étage supérieur cryotechnique » (ESC) pourra se substituer à l'étage traditionnel. Dans un premier temps, l'ESC-A utilisera l'actuel moteur HM7 B d'Ariane 4, afin de pouvoir satelliser 10 tonnes dès 2002. Puis, L'ESC-B sera doté d'un moteur **Vinci** dont le développement est en cours. Fonctionnant selon le cycle expander, ce moteur de poussée 180 kN, permettra de lancer 12 tonnes à partir de fin 2005. Ces améliorations, ainsi qu'une politique industrielle appropriée, doivent conduire à diviser par deux les coûts de lancement.

La société Snecma Moteurs à Vernon (Eure) est maître d'œuvre du développement et de la production des trois moteurs cryotechniques d'Ariane 4 et d'Ariane 5, qu'elle assure en collaboration avec de nombreux coopérants appartenant à toute l'Europe spatiale. Au stade du développement, elle agit pour le compte de l'Agence Spatiale Européenne, par l'intermédiaire du Centre National d'Études Spatiales, maître d'œuvre du « système lanceur » complet. En phase de production, elle fournit les moteurs à la société Arianespace, chargée de l'exploitation opérationnelle.



Les exigences de la performance

Si l'**hydrogène liquide** autorise des gains de performances considérables en propulsion spatiale, son emploi, en revanche, demande une grande maîtrise technique.

Aux **très basses températures** – l'hydrogène est liquide à 20 K – il y a contraction et fragilisation des matériaux. De plus, tous les gaz sont solides dans ces conditions, hormis l'hélium, ce qui oblige à des procédures rigoureuses d'élimination des produits condensables, puis de mise en froid des nombreux circuits de l'étage. Enfin, au niveau de l'injecteur, l'hydrogène (gazeux) et l'oxygène (liquide) sont à moins de 100 K et leur inflammation immédiate demande un apport d'énergie très élevé : un allumeur pyrotechnique peut ainsi avoir une puissance instantanée de plusieurs centaines de kW. Et comme la séquence de démarrage est toujours délicate, on a préféré sur Ariane 5 allumer le moteur Vulcain au sol, de façon à en contrôler le bon fonctionnement avant décollage : il vaut mieux accroître la fiabilité que respecter les canons de l'étagement !

La **très faible densité** (70 kg/m³) de l'hydrogène liquide impose des réservoirs volumineux et donc relativement lourds. Par ailleurs, les pompes, traversées par un débit volume considérable, absorbent une très forte puissance et doivent, en plus, tourner à régime très élevé pour que l'effet centrifuge soit suffisant. Et pourtant, les roulements à billes ne peuvent être lubrifiés ! Sur Vulcain, la turbopompe hydrogène ne tourne « qu'à » 35 000 tr/min, contre 60 000 pour HM7, mais elle développe une puissance de 14 mégawatts, tout en ne pesant que 250 kg. Sur Vinci, la vitesse atteint 90 000 tr/min.

La **taille de la molécule** d'hydrogène, plus petite que celle de l'hélium, demande un grand savoir-faire pour obtenir des étanchéités satisfaisantes, particulièrement lorsqu'il s'agit de joints tournants à très grande vitesse, et d'autant plus qu'aux basses températures il n'existe pas de matériaux souples.

L'**oxygène liquide** demande aussi des précautions, car il peut enflammer les métaux dès qu'un point chaud se crée, en cas de contact fortuit et de frottement dans une pompe par exemple.

La cryotechnie pour tous

Les États-Unis ont été les premiers à utiliser le couple LOX/LH₂. Dès 1963, une fusée Atlas volait avec un étage Centaur, propulsé par deux moteurs RL 10, construits par Pratt & Whitney. Le moteur RL 10, qui a participé à de nombreuses

« premières » dont certaines préparaient les vols Apollo, est toujours utilisé dans des versions améliorées³. De la classe 100 kN, il fonctionne selon le cycle expand. Enfin, son constructeur étudie un moteur de poussée voisine de 300 kN, en vue de le proposer pour les étages supérieurs des Delta 4 et Atlas 5, prochains concurrents d'Ariane 5.

Dans les mêmes années 60, les deuxième et troisième étages de la fusée lunaire Saturn V possédaient respectivement cinq et un exemplaires du moteur J2, à générateur de gaz et de poussée 1 000 kN, construit par Rocketdyne. Le J2 sera abandonné avec le programme Apollo, mais son constructeur sera chargé ensuite de développer le SSME (space shuttle main engine) de la navette spatiale que nous avons déjà évoquée. Enfin, ce même constructeur prépare actuellement le RS 68, à générateur de gaz et de classe 3 000 kN, destiné à la famille de lanceurs Delta 4.

De leur côté, les Soviétiques travaillaient sur la cryotechnie, mais ont préféré miser sur l'exploitation très poussée des possibilités des ergols classiques. Ce n'est qu'à la fin des années 80 que l'on découvrit la puissante et éphémère fusée Energya qui, lors de son deuxième et dernier vol, emportait la navette Bourane. Son deuxième étage, allumé au sol comme pour Ariane 5, possédait quatre remarquables moteurs cryotechniques à flux intégré RD 0120 de la classe 2 000 kN. Les difficultés économiques de la CEI ont interrompu le programme Energya, mais le moteur doit trouver sa place sur la version lourde de la fusée Angara, en cours de développement en Russie.

Par ailleurs, ce pays fabrique maintenant un moteur KVD 1 de 76 kN, destiné au dernier étage d'une version améliorée de son classique Proton. Ce moteur est aussi vendu à l'Inde qui l'a utilisé pour la première fois, avec succès, sur son GSLV en avril dernier.

Le Japon n'est pas en reste. Après avoir développé un lanceur H2, il en a tiré une version plus économique H2 A, capable de satelliser 5 tonnes – et plus tard 7,5 – dont le premier vol vient de réussir. De même architecture qu'Ariane 5, il possède un moteur LE 7 A à flux intégré, de poussée 1 080 kN pour son étage principal et un moteur LE 5 B expand, de poussée 118 kN, pour son étage supérieur. Enfin, la Chine est aussi active. Après avoir mis en service, en 1984, un moteur de 44 kN de poussée sur son lanceur Longue Marche 3, elle utilise maintenant des moteurs sensiblement plus puissants (78 kN), couplés par paire, sur les versions améliorées 3A et 3B, capables de satelliser 2,6 et 5,1 tonnes.



HYDROGÈNE ET ESPACE

En définitive, les pays qui possèdent des lanceurs de satellites puissants ont tous été amenés, sans exception, à faire tôt ou tard le choix de l'hydrogène, preuve que l'utilisation de ce carburant de l'espace est incontournable.

Notes

- ¹UDMH : abréviation anglaise pour diméthyl Uhydrazine dissymétrique.
- ²L'hydrogène et l'oxygène ne sont liquides qu'en dessous de respectivement 20 et 91 K, à la pression atmosphérique, ce qui explique la référence à la technique du froid.
- ³Dont les dernières possèdent un divergent de tuyère déployable en vol, produit par Snecma

Moteurs (France) et réalisé en matériau composite réfractaire carbone/carbone.

Philippe Buffet*

est ingénieur de l'École Centrale de Lille et a dirigé pendant quinze ans la communication de l'Établissement de Snecma Moteurs à Vernon (Eure), où sont conçus et fabriqués les moteurs d'Ariane. Il est l'auteur, avec Marcel Lebaron de l'ouvrage *L'Espace, comment ça marche, à quoi ça sert ?*, publié aux éditions Ronald Hirlé.



* contact : AFH2



Hydrogène et pile à combustible Les projets de recherche européens et français

Françoise Barbier

Summary Hydrogen and fuel cell: The European and French projects

The potential of fuel cells has been recognized within the European Community. The Framework Program of the European Union has supported the research, technological development and demonstration on fuel cells since 1988. This support has grown from 8 M € in the period 1988-1992 to 58 M € in 1994-1998. Following the first call for proposals in the Fifth Framework Program (1999-2002), the support already exceeds 59 M €. In addition to these European programs, national programs are developed. In France, the government created the fuel cell technological research and innovation network (PACo network) to contribute for the development of these technologies and to succeed in their industrialization. Since its creation in June 1999, the PACo network labeled 30 projects, representing a R&D budget of about 60 M €. A technological research center (CNRT) dedicated to fuel cell systems for transportation has also been created at Belfort-Montbéliard-Nancy.

Mots-clés Key-words

Pile à combustible, hydrogène, programme européen, programme français, réseau de recherche PACo.
Fuel cell, hydrogen, European program, French program, research network PACo.

Les programmes de recherche de l'Union Européenne sur les piles à combustible jouent un rôle essentiel pour la collaboration et l'échange d'informations entre les différents acteurs du secteur. Dans le cadre de la construction de la navette spatiale Hermès, des actions européennes de recherche avaient été lancées sur les piles alcalines. L'abandon du projet a conduit quasiment à un arrêt des activités dans le domaine. Ce n'est qu'après 1985 que les recherches ont redémarré au sein de l'Union Européenne. La Communauté reconnaît que l'utilisation des piles à combustible représente une solution qui pourrait contribuer au développement durable et à l'aboutissement des objectifs de politiques européennes en matière d'énergie, d'environnement et de transport dans le court, moyen et long terme. Parmi ceux-ci : doubler la part des énergies renouvelables (passer de 6 % en 1998 à 12 % en 2010), respecter les engagements de Kyoto (diminuer les émissions de CO₂ de 8 % par rapport au niveau de 1990), harmoniser le tissu socio-économique.

En parallèle aux programmes européens, les États membres de l'Union mènent un certain nombre de programmes nationaux liés au développement et à l'application de cette technologie. Comme on l'a vu dans le chapitre consacré aux piles à combustible, seule une petite activité de recherche s'était maintenue en France entre 1980-1990. L'activité a réellement repris en 1992 dans le cadre d'un programme national de recherche sur les transports (programme PREDIT). Malgré cette activité, les recherches françaises dans le domaine des piles à combustible sont restées limitées. Aussi, le ministère de l'Éducation nationale, de la Recherche

et de la Technologie a décidé de créer en juin 1999 le réseau national « Piles à combustible » (réseau PACo) pour organiser et harmoniser la R & D menée en France sur ces technologies afin d'assurer la réussite de leur industrialisation.

Un bref aperçu des programmes de recherche européens et français sur les piles à combustible est présenté dans cet article.

Le cadre européen

Le programme-cadre de l'Union Européenne (PCRD) supporte l'effort de R & D technologique et de démonstration des piles à combustible depuis 1988. Ce soutien s'est accru de 8 M € entre 1988 et 1992 pour atteindre les 58 M € dans le quatrième PCRD (1994-1998). Ce programme fut mené pour des applications stationnaires et transports dans trois cadres distincts : JOULE (recherche de base et développement du module et du système pour démontrer la faisabilité technique), BRITE-EURAM (matériaux et procédés industriels) et THERMIE (démonstrateurs de faisabilité économique). Dans ces cadres, des travaux de base furent conduits sur les MCFC et SOFC (~ 40 % de l'aide), les démonstrations ont concerné principalement les MCFC et PEMFC (aucune démonstration de SOFC pour cette période). Depuis la mise en œuvre du cinquième PCRD (1999-2002), la contribution européenne excède déjà 59 M € avec environ 39 M € pour la R & D et 20 M € pour les démonstrations (figure 1). Toutefois, cette subvention se partage entre les différents pays et est distribuée sur les différents projets (SOFC : 20,5 %, MCFC : 11 %, PEMFC et stockage hydrogène : 43 %, reformeurs : 13 %, DMFC : 5 %) [1].



PROJETS DE RECHERCHE ET DE DÉMONSTRATIONS

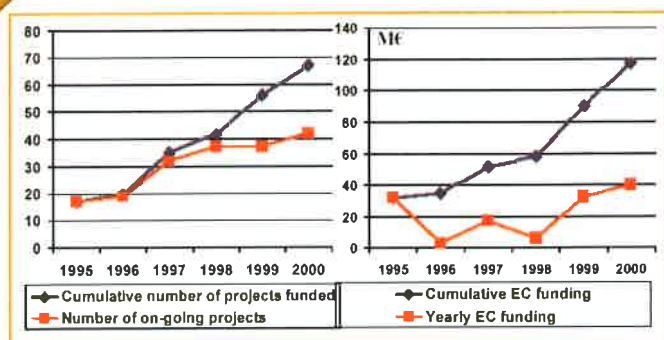


Figure 1 - Aide accordée par l'Union Européenne dans le domaine des piles à combustible depuis 1995 [2].

Un certain nombre de projets de recherche et de démonstrations menés en collaboration avec des industriels et des centres de recherche européens sont donc financés par la Commission (figure 1). L'objet de ce document n'est pas d'en dresser une liste exhaustive mais parmi ceux-ci, on peut citer certains programmes de démonstration de bus à pile à combustible [3] :

- Projet de démonstration à Berlin, Copenhague et Lisbonne d'un bus équipé d'une pile PEMFC et alimenté en hydrogène liquide (09/1998-03/2003, coordonné par le Sénat de Berlin, utilisation des bus prévue 6 mois dans chaque ville) ;
- Projet CUTE – clean urban transport for Europe – (prévu jusqu'au 07/2006, coordonné par DaimlerChrysler) : 27 bus Evobus doivent fonctionner pendant 2 ans dans 9 villes pilotes, la pile étant alimentée par de l'hydrogène gazeux ;
- Projet ECTOS – ecological city transport system – (03/2001-02/2005, coordonné par Icelandic New Energy) : des bus doivent fonctionner à Reykjavik avec de l'hydrogène produit par électrolyse à partir de sources d'énergies renouvelables.

Avec ces programmes, ce sont donc au moins 30 bus à pile à combustible alimentée en hydrogène qui fonctionneront vers 2002 dans 13 villes et qui concerneront 9 pays (dont 8 de l'Union Européenne). Ces projets sont très liés à des programmes de R & D complémentaires comme par exemple : FUERO (recherche sur composants des piles, combustibles et systèmes), FEBUSS (synergie entre les piles pour applications stationnaires et transport), EIHP (recherche pré-normative liée au développement de règles et normes pour les véhicules alimentés en hydrogène)...

Concernant les applications stationnaires, on peut citer les démonstrations suivantes [1, 4] :

- Projet FC STAT (1998-2001, coordonné par Air Liquide) : réalisation d'un prototype de 250 kW,

à Waziers dans le nord de la France, pile PEMFC alimentée par des rejets d'hydrogène gazeux ;
- Démonstration d'un système de 1 MW basé sur une pile SOFC couplée à des microturbinés (2000-2003, coordonné par Energie Baden-Württemberg).

La coopération dans ce secteur entre les États membres et l'Union a débuté dès 1995 par l'établissement d'une stratégie européenne à dix ans qui fut révisée en 1998. Son objectif est de mieux coordonner la complémentarité entre les programmes nationaux et ceux de l'Union afin d'accroître l'efficacité de l'effort de recherche dans ce secteur. L'augmentation de l'intérêt témoigné par l'industrie, supporté par les milieux académiques, a encouragé la Commission Européenne à choisir le secteur des piles à combustible comme expérience pilote dans le processus de promotion d'un véritable espace européen de la recherche. Le prochain programme-cadre (sixième PCRD 2003-2006) doit donc contribuer à réaliser cet espace européen de la recherche proposé par Philippe Busquin, membre de la Commission Européenne et responsable de la recherche. Dans ce cadre, de nouveaux concepts vont voir le jour comme les réseaux d'excellence qui mettent en œuvre un programme commun d'activités et les projets intégrés qui ont un caractère très finalisé et sont mis en œuvre par des plans d'exécution.

Cette nouvelle approche est déjà suggérée pour les deux dernières années du cinquième PCRD. Elle intègre une action ciblée sur le court, moyen et long terme portant sur les systèmes de piles à combustible et les technologies liées à l'hydrogène (PEMFC, SOFC, DMFC, reformeurs, stockage). Elle doit contribuer à réduire le coût de ces technologies et à résoudre les problèmes du choix du combustible et de son infrastructure. Les priorités se concentrent sur des applications stationnaires, mobiles et portables et incluent des activités de recherche socio-économiques et pré-normatives liées au développement de règles en matière de sécurité, normalisation et formation.

Le cadre national

Le réseau « PACo »

Les réseaux de recherche et d'innovation technologiques (RRIT) sont un nouveau type d'action de soutien à l'innovation lancé par le ministère de l'Éducation nationale, de la Recherche et de la Technologie dans le cadre de la politique de l'innovation. La création des réseaux a été annoncée en juin 1999 par le Comité interministériel de la recherche scientifique et technologique (CIRST).

PROJETS DE RECHERCHE ET DE DÉMONSTRATIONS



Ils ont pour but de favoriser le couplage entre la recherche publique et les entreprises sur des domaines jugés prioritaires par le gouvernement. Ils doivent ainsi répondre à la demande économique et à la croissance d'entreprises.

Les principales fonctions des réseaux sont :

- d'être à l'écoute de la demande socio-économique à moyen et à long terme,
- d'identifier les problèmes technologiques à résoudre,
- de rassembler des compétences scientifiques et technologiques,
- de développer des projets à partir de ces compétences,
- de susciter la mise en place des équipements nécessaires à la collaboration des partenaires,
- de définir et de faire partager une pratique satisfaisante de la propriété intellectuelle et industrielle,
- d'encourager le transfert vers le marché, notamment par la création de PME innovantes.

Dans le contexte général de la politique gouvernementale de diversification énergétique, les piles à combustible apparaissent comme une technologie très prometteuse. Le réseau « Piles à combustible » (réseau PACo) s'inscrit dans ce cadre. Cette structure a pour mission de travailler à la préparation d'une technologie « piles à combustible » qui soit commercialement viable. Le réseau aborde la filière dans sa globalité, en partant du carburant nécessaire à l'alimentation de la pile à combustible pour aller jusqu'à l'utilisation de l'énergie fournie par la pile. Il s'organise autour d'équipes de R & D issues du monde industriel et de leurs directions scientifiques et techniques (grands groupes, PME/PMI, ingénieries) ou du secteur public (universités, organismes de recherche, écoles d'ingénieurs).

Les efforts engagés par le réseau doivent répondre à des besoins bien identifiés. C'est le rôle du comité d'orientation, composé d'une vingtaine de personnes unissant industriels et chercheurs et présidé par R. Ballay (EDF), d'assurer cette cohérence. Le financement est organisé par un bureau composé de quelques membres du comité d'orientation et de représentants des organismes financeurs : le ministère de la Recherche, le ministère chargé de l'Industrie, l'Ademe (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie) et l'Anvar (Agence de valorisation de la recherche). Enfin, une cellule d'animation composée de représentants de l'Ademe et du CEA assure le fonctionnement et l'animation scientifique du réseau.

Au niveau fonctionnement, les équipes de recherche ayant un projet dont la teneur est conforme aux objectifs stratégiques du réseau

peuvent le présenter à tout moment. Le projet est ensuite expertisé puis examiné par le comité d'orientation qui en évalue la pertinence et décide de le sélectionner ou non (procédure de labellisation).

Depuis sa création et le lancement du premier appel d'offres (20/07/1999), le réseau a labellisé 30 projets qui se répartissent en trois thèmes :

- Hydrogène et autres combustibles (production et stockage d'hydrogène, reformage) : 27 %.
- Composants de pile, stacks, systèmes et démonstrateurs : 53 %. Parmi ces projets, trois sont relatifs aux piles SOFC, un aux piles AFC, les autres concernent les piles PEMFC.
- Actions transverses (sûreté, veille et analyses technico-économiques, plate-formes de tests) : 20 %.

Le montant global des projets acceptés correspond à environ 60 M €, dont environ 20 M€ de demandes d'aides publiques. Cette structure, ayant comme mission de créer des liens entre les équipes françaises concernées par les piles à combustible, il est intéressant de constater qu'environ une centaine d'équipes de recherche sont à l'origine de ces projets, provenant pour moitié de l'industrie et pour moitié des organismes publics de recherche. Enfin, la constitution du réseau a permis d'identifier environ 500 personnes comme concernées en France par l'activité piles à combustible.

En 2001, le réseau PACo a consolidé ses actions en les adossant à une stratégie clairement exprimée. A cette fin, il a consulté différents acteurs du domaine (organismes de recherche, industriels) qui se sont exprimés par le biais d'une enquête, d'interviews individuels et d'un atelier de travail. Cette analyse stratégique a révélé qu'un certain nombre d'axes technologiques méritent un approfondissement. Le comité a donc décidé de lancer un second appel à propositions (29/06/01) avec des objectifs ciblés correspondant aux besoins affirmés.

Parallèlement, le réseau assure la diffusion d'informations utiles à la communauté française travaillant dans le domaine. Pour cela, il a mis en place sur son site web (www.reseaupaco.org) une plate forme d'animation dédiée à la veille technologique, scientifique et économique sur les piles à combustible. Cette recherche d'informations technico-économiques pertinentes est destinée à l'ensemble des personnes intéressées par le développement des piles. Plus généralement, cet outil diffuse des informations sur l'organisation et la vie du réseau. L'appel d'offres récemment lancé peut y être consulté.

La dynamique du réseau est enclenchée. Il faut maintenant passer d'une obligation de moyens à



PROJETS DE RECHERCHE ET DE DÉMONSTRATIONS

une logique de résultats. Ce sont les objectifs de l'année 2002 au cours de laquelle un certain nombre de projets arriveront en phase finale.

Le CNRT « Piles à combustible, interfaces pour les transports terrestres »

Le Centre National de Recherche Technologique (CNRT) permet de mettre en commun des compétences et des moyens, publics et privés, sur une thématique ciblée et centrée sur un territoire. Les objectifs principaux sont :

- d'accroître la capacité d'innovation et la compétitivité de l'industrie nationale,
- d'accompagner le développement industriel local,
- de coordonner les efforts de recherche publique et privée,
- de créer un pôle de compétences reconnu à l'échelle nationale.

En juillet 2000, le ministère de l'Éducation nationale, de la Recherche et de la Technologie a lancé le CNRT Belfort-Montbéliard-Nancy sur l'activité « Systèmes piles à combustible, interfaces pour les transports terrestres ». Il s'appuie sur les compétences locales en matière de recherche, sur la présence de groupes industriels et sur les partenariats existants.

Une plate-forme nationale d'essais ouverte aux industriels intéressés par les piles à combustible embarquées dans des véhicules sera créée, en vue

d'optimiser le fonctionnement des piles et d'étudier leur intégration dans les transports. Cette plate-forme disposera de trois cellules d'essais. Les charges électriques connectées permettront en particulier de simuler le comportement d'un véhicule. La pose de la première pierre de la plate-forme est prévue en 2001. Le site web de l'UTBM (www.utbm.fr) peut être consulté pour en savoir plus.

Références

- [1] Lequeux G., Status of the European SOFC programme, *Proceedings of the Seventh International Symposium: Solid Oxide Fuel Cells VII*, Ed. H. Yokokawa and S.C. Singhal, The Electrochemical Society Inc, États-Unis, PV 2001-16, p. 14.
- [2] Lequeux G., European perspectives for fuel cells in the EU/US, Second Solid State Energy Conversion Alliance Workshop, 29-30 mars 2001, Arlington, Virginia, États-Unis.
- [3] Ponthieu E., The European Fuel Cell Demonstration Programme, *Proceedings of the Seventh Grove Fuel Cell Symposium*, 11-13 septembre 2001, Londres, Royaume-Uni.
- [4] Ereat P., European Commission Activities in Stationary Fuel Cells, Conference on Fuel Cells for stationary Applications, 1-2 mars 2001, Londres, Royaume-Uni.

Françoise Barbier

est assistante à la Direction des Nouvelles Technologies de l'Énergie du CEA-DRT* et co-animatrice du réseau Piles à combustible PACo.



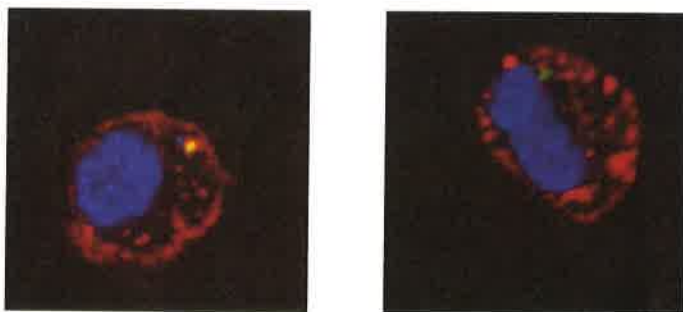
* Direction des Nouvelles Technologies de l'Énergie, BP 6, 92265 Fontenay-aux-Roses.
Tél. : 01 46 54 93 90. Fax : 01 46 54 82 32
E-mail : francoise.barbier@cea.fr

Développement d'outils synthétiques pour l'aménagement fonctionnel de peptides Développement de vecteurs pour la délivrance et le ciblage intracellulaire de peptides

Récemment, nous avons montré que :

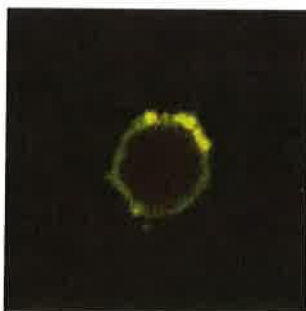
Des glycomimétiques avaient la capacité de se lier au mannose récepteur principalement exprimé par les cellules dendritiques ; l'association de ces glycomimétiques à des antigènes permet le ciblage sélectif de ces cellules, à l'origine de la réponse immune adaptative.

Cette approche ouvre de nouvelles possibilités pour le traitement d'infections virales et de pathologies cancéreuses.



Les cellules dendritiques immatures expriment le récepteur à mannose (rouge) en grande quantité. Ce récepteur constitue le site de liaison des glycomimétiques à la surface membranaire. Le complexe formé (jaune) est internalisé et véhiculé jusqu'à des vésicules de type endosomal. Après quelques minutes, le complexe est parfaitement dissocié, le récepteur est recyclé et le ligand (vert) peut alors être traité par la cellule.

L'association d'acides gras à des peptides, agonistes du récepteur de l'interféron- γ , favorise leur pénétration membranaire et leur permet de rejoindre et d'activer leur cible, localisée au niveau de la face interne de la membrane cellulaire. Ces mimes de cytokines peuvent être utilisés en tant qu'immuno-adjuvant dans des compositions vaccinales.



Co-localisation (jaune) en microscopie confocale entre le domaine cytoplasmique du récepteur de l'interféron- γ (vert) et un lipopeptide agoniste (rouge) de ce récepteur.

Catastrophes et accidents nucléaires dans l'ex-Union soviétique

Daniel Robeau, éditeur

- 2-86883-529-5
- 140 pages
- 30 € - 196,78 F.

L'Uranium, de l'Environnement à l'Homme

Henri Métivier, éditeur

- 2-86883-530-9
- 340 pages
- 54 € - 354,21 F.



À paraître
en décembre

Dans la même collection :

Éléments de sûreté nucléaire

- 53,35 € - 350 F

Les installations nucléaires et l'environnement

- 38,10 € - 250 F

Les retombées en France de l'accident de Tchernobyl

- 30,48 € - 200 F

Le Césium

- 53,35 € - 350 F

Le Radon

- 53,35 € - 350 F

Le Tritium

- 38,10 € - 250 F

Cent ans après

Sous la direction de René Bimbot, avec une introduction de Georges Charpak et Maurice Tubiana

Un document unique qui retrace un siècle de découvertes et de réflexions sur ce thème aux multiples facettes.

- 224 pages
- broché : 2-86883-430-2
28,95 € - 190 F
- relié : 2-86883-431-0
44,20 € - 290 F



Œuvre et engagement de Frédéric Joliot-Curie

Sous la direction de Monique Bordry et Pierre Radvanyi

F. Joliot-Curie fut un artisan audacieux des grandes aventures scientifiques de son temps. Cet ouvrage présente exposés historiques et témoignages sur ses travaux et son engagement.

- 2-86883-525-2
- 212 pages
- 30 € 196,78 F

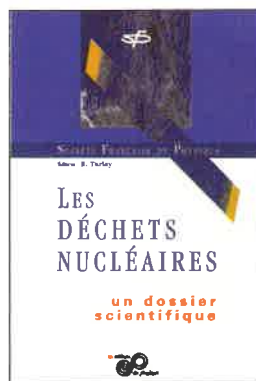
Les déchets nucléaires

Sous la direction de René Turlay

Un dossier scientifique en quatre parties :

- Introduction aux problèmes des déchets nucléaires
- Séparation et transmutation
- Aspects politique et technique du stockage
- Normes de radioprotection et effets biologiques

- 2-86883-301-2
- 310 pages
- 27,44 € - 180 F



L'énergie dans le monde

Jean-Louis Bobin, Hervé Nifenecker, Claude Stéphan

Ce document traite de l'évolution prévisible de la demande énergétique en regard des réserves, des nuisances inhérentes aux modes de production choisis, du rôle éventuel et du coût du nucléaire et des formes variées d'énergies renouvelables.

- 2-86883-503-1
- 104 pages
- 12 € - 78,80 F



Journée « Générateurs électrochimiques et nouvelles générations de véhicules »

Lors de cette journée organisée par la Société de Conseil et de Prospective Scientifique (SCPS) à la Maison de la Chimie le 7 novembre dernier, les participants ont entendu les conférences suivantes :

- *Véhicules électriques, véhicules hybrides et piles à combustible : quel avenir ?*, par Gaston Maggetto (Avere Europe, Université Libre de Bruxelles).
- *Électrochimie et nouveaux véhicules : les hésitations du Programme Énergie du 5^e PCRD*, par Jacques Chéron (Eureka).
- *Nouveaux concepts d'alimentation pour les véhicules électriques*, par Patrick Gagnol (EDF).
- *Changements dans les marchés et les technologies des batteries VRLA*, par Patrick Moseley (ILZRO, International Lead and Zinc Research Organization).
- *Mousses de cuivre, collecteurs pour accumulateurs alcalins et au lithium*, par Marc Kuhn (E-Foam/Circuit Foil) et Robert Rouget (SCPS).
- *Nickel-Zinc : une technologie performante pour application aux transports terrestres*, par Jacques Doniat et Robert Rouget (SCPS).
- *Quel système de stockage d'énergie pour les applications automobiles du futur ?*, par Patrick Lailier (CEAC, Exide).
- *Advanced battery management systems and electronics for HEV's and 42V ISG : how to break the cost barrier ?*, par Michel J. Vernhes (Power Smart).
- *Évolution des véhicules à traction électrique par rapport à la technologie des générateurs électrochimiques*, par Gianpiero Brusaglino (Fiat).
- *Systèmes de piles à combustible pour applications automobiles*, par Jean-Pierre Buchel (Renault).
- *Electrochemical generators and new generation vehicles : Piaggio point of view*, par Raimondo Hippoliti (Piaggio).

A l'occasion de cette manifestation, la SCPS a décerné son **prix de la technologie à Karine Pointet**, pour ses

travaux sur le développement de reformeurs d'hydrocarbures et d'alcool pour la production d'un gaz riche en hydrogène pour l'alimentation de piles à combustible.

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une nouvelle société : Compagnie d'Étude des Technologies de l'Hydrogène, créée au sein de la pépinière d'entreprises de l'École polytechnique.

Internet et les piles à combustible

La recherche d'une énergie « propre » étant d'actualité, nombreux sont les sites Internet qui traitent des piles à combustible. Ils détaillent leur fonctionnement et présentent les dernières innovations en la matière. Ils sont cependant presque tous construits sur le même principe et proposent les mêmes services. Le site <http://www.reseupaco.org> émane du Comité interministériel de la recherche scientifique et technologique. Ce réseau est spécialisé dans les énergies nouvelles, et se veut être le lien entre la recherche publique et privée dans le domaine des piles à combustible. La rubrique d'accueil présente ainsi l'organisation des différents membres et partenaires du réseau ainsi que leurs objectifs et axes stratégiques. Ces membres se réunissant régulièrement, on peut consulter le fruit de leurs réflexions en lisant les comptes rendus des séminaires.

La plupart des sites proposent aussi, schémas et réactions chimiques à l'appui, un historique et les principales utilisations des piles à combustible. Cette partie donne généralement l'état d'avancement des travaux grâce aux derniers progrès et met l'accent sur les avantages de ce système par rapport à ses concurrents. Le site [reseupaco.org](http://www.reseupaco.org)

ne propose pas cette rubrique. Par contre, il est possible pour tout chercheur de contacter le comité d'orientation pour lui proposer son projet. Ce dossier est évalué selon son caractère novateur, sa pertinence économique, sa qualité et ses perspectives de retombées essentiellement. S'il est accepté, il est alors financé et développé. Régulièrement, le réseau lance aussi des appels d'offre spécifiques en fonction de ses besoins. Ces projets associent au moins un industriel et un centre de R & D. A titre d'exemple, une liste des différents projets déjà créés est disponible.

Le parfait exemple du site « conventionnel » est celui ouvert par deux élèves de 1^{re} S d'un lycée des Ulis (91) : <http://www.pileacombustible.fr.st>. Grâce aux informations données par le CEA et l'Ademe, on y trouve de façon très claire et détaillée le fonctionnement et les utilisations des piles à combustible. Preuve que ce domaine n'est pas réservé aux seuls érudits. Le site du Club Français consacré aux piles à combustible ([clubpac.net](http://www.clubpac.net)) propose une variante. En plus d'un forum, il est possible de s'inscrire à une liste de diffusion pour être informé des dernières innovations et correspondre avec les autres membres du club.

Enfin, le site [fuelcelltoday.com](http://www.fuelcelltoday.com) est fait pour ceux qui rêvent d'une pile à combustible « mondiale ». En anglais, il compile tout ce qui se dit dans le monde des piles. Même si le contenu est le même que pour les sites francophones, les détails sont approfondis et plus nombreux. Ceux qui cherchent des informations pointues apprécieront tout particulièrement la liste de liens qui classe ceux-ci par thématique (actualités, entreprises, organismes, histoire...).

Colin Droniou

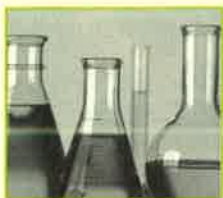
Quelques autres sites

Les organismes

- L'Ademe <http://www.ademe.fr>
- L'Association Française de l'Hydrogène <http://www.afh2.org>
- Le CEA <http://www.cea.fr>

Les entreprises

- Ballard <http://www.ballard.com>
- EDF <http://www.edf.fr>
- Electrochem <http://www.fuelcell.com>
- Hpower <http://www.hpower.com>
- Xcellsis <http://www.xcellsis.com>
- Nuvera Fuel Cells <http://www.nuvera.com>



MANIFESTATIONS

CALENDRIER

13 décembre 2001

Recherches et perspectives industrielles sur les piles à combustible et l'hydrogène

Paris

Cette manifestation organisée par le CEA aura lieu en présence de Roger-Gérard Schwartzberg, ministre de la Recherche, Christian Pierret, secrétaire d'État à l'Industrie et Philippe Busquin, commissaire européen pour la Recherche. Les grands acteurs industriels et scientifiques du domaine y présenteront comment l'industrie française et les organismes de recherche se préparent à intégrer les piles à combustible et l'hydrogène dans le futur paysage énergétique.

- CEA, Direction de la Recherche Technologique.
- Tél. : 01 46 54 93 13/01 46 54 83 26. jpac@cea.fr

SFC 14 décembre 2001

Réunion du club Histoire de la chimie

Paris

(*L'Act. Chim.*, nov. 2001, p. 67)

- marika.blondel-megrelis@libertysurf.fr

7-11 janvier 2002

10th International conference on polymer characterization (Polychar)

Denton (TX, États-Unis)

- Witold Brostow.
- Tél. : +1 (940) 565 4358.
- Fax : +1 (940) 565 4824.
- brostow@unt.edu

29-30 janvier 2002

Pharmacie, cosmétique, agroalimentaire...

Quel avenir pour l'externalisation de la recherche ?

Paris

- Carine Garnier, Euroforum.
- Tél. : 01 44 88 14 61.
- Fax : 01 44 88 16 99.
- inscription@euroforum.fr
- <http://www.euroforum.fr>

30-31 janvier 2002

Winning in the herbals market

2nd annual European conference

Londres (Royaume-Uni)

- GA102, Access Conferences Int. Ltd.
- Tél. : +44 (20) 7840 2700.
- Fax : +44 (20) 7793 7189.
- julie@access-conf.com
- <http://www.accessconferences.com/GA102>

30-31 janvier 2002

Logichem 2002

Sustaining growth and creating value in the chemical industry supply chain

Genève (Suisse)

- Worldwide Business Research Ltd.
- Tél. : +44 (20) 7759 9000.
- Fax : +44 (20) 7759 9001.
- logichem@wbr.co.uk
- <http://www.wbresearch.com>

31 janvier 2002

Formation, emploi, métiers de la chimie

Paris

- Colloque Université/Entreprises/Ministère de l'Éducation nationale/Union des Industries Chimiques.
- UIC. Tél. : 01 46 53 11 00.
- <http://www.uic.fr>

2-3 février 2002

5th Annual UNESCO school

Stellenbosch (Afrique du Sud)

- Tél. : +27 (21) 808-3172/4.
- Fax : +27 (21) 808-4967.
- aef2@maties.sun.ac.za
- <http://www.sun.ac.za/unesco/unesco.htm>

3-6 février 2002

Sodeopec 2002

Soaps, detergents, oleochemicals personal care products

Orlando (FL, États-Unis)

- AOCS. Fax : +1 (217) 351 8091.
- <http://www.aocs.org/sodeopec.htm>

4-6 février 2002

IUPAC conference on macromolecules and materials science

Stellenbosch (Afrique du Sud)

- Tél. : +27 (21) 808-3172/4.
- Fax : +27 (21) 808-4967.
- aef2@maties.sun.ac.za
- <http://www.sun.ac.za/unesco/unesco.htm>

10- 14 février 2002

WCARP-II

25th Annual Meeting of the Adhesion Society and 2nd World Congress on adhesion and related phenomena

Orlando (FL, États-Unis)

- Esther Brann, Adhesion Society.
- Tél. : +1 (540) 231 7257.
- adhesoc@vt.edu

10-13 mars 2002

Chemiedozententagung 2002

Cologne (Allemagne)

(*L'Act. Chim.*, déc. 2001, p. 92)

- A. Berkessel.
- Tél. : +49 (221) 470 3283.
- Fax : +49 (221) 470 5102.
- berkessel@uni-koeln.de
- <http://www.chdt.de>

10-14 mars 2002

4th International conference on isotopes

Cape Town (Afrique du Sud)

- Tél. : +27 (21) 762 8600.
- Fax : +27 (21) 762 8606.
- 4ICI@GLOBALCONF.CO.ZA

16- 20 mars 2002

Euroconference

on isomorphous substitution by transition metals (1st event of the Euresco Conference series zeolithe molecular sieves)

Obernai

- <http://esf.org/euresco>

18-22 mars 2002

Aide à la décision et maîtrise des risques

Lyon

- Anne Normand, ISdF.
- Tél. : 01 55 17 47 91.
- Fax : 01 55 17 47 95.
- anne.normand@mfq.asso.fr
- <http://www-assoc.frec.bull.fr/isdf/lm13>

20-22 mars 2002

XVIII^e Réunion annuelle du Groupe Français des Zéolithes

Obernai

- <http://www.gfz.enscm.fr>

26-27 mars 2002

Eurofood's water

2nd International workshop on water in food

Reims

- Mohamed Mathlouthi.
- Tél. : 03 26 91 32 39.
- Fax : 03 26 91 33 04.
- mohamed.mathlouthi@univ-reims.fr
- <http://www.univ-reims.fr/eurofoodwater>

26-29 mars 2002

Forum Labo 2002 et Forum Labo Biotech

Paris-la-Défense

(*L'Act. Chim.*, juil.-août. 2001, p. 66)

- M&CI. Tél. : 01 44 53 72 20.
- salons@mci-salons.fr
- <http://www.forumlabo.com>

7-11 avril 2002

223rd ACS National Meeting

Orlando (FL, États-Unis)

- ACS Meetings.

MANIFESTATIONS

CALENDRIER



Tél. : +1 (202) 872 4396.
Fax : +1 (202) 872 6128.
natlmtgs@acs.org

13-18 avril 2002

HPCE 2002

15th International symposium on microscale separations and analysis

Stockholm (Suède)

• HPCE 2002 Secretariat.
Tél. : +46 (8) 411 5260/80.
Fax : +46 (8) 106678.
monika@chemsoc.se

23-26 avril 2002

Analytica 2002

Forum mondial de l'analyse et de l'industrie des sciences de la vie

Münich (Allemagne)

• Messe München GmbH.
Tél. : +49 (89) 949 20650.
Fax : +49 (89) 949 20659.
info@analytica.de
http://www.analytica.de

8-11 mai 2002

COPS-VI

6th International symposium on the characterization of porous solids

Alicante (Espagne)

• COPS-VI, Viajes Hispania Congressos.
Fax : +34 (96) 522 9888.
congresso@vhispania.es
http://www.COPS-VI.org

13-15 mai 2002

STEPI 6

European technical symposium on polyimides and other high performance materials

Montpellier

• Marc J.M. Abadie.
Tél. : 04 67 54 78 25.
Fax : 04 67 14 47 47.
abadie@univ-montp2.fr

SFC 13-17 mai 2002

Concoord-Gecom 2002

Paris

(*L'Act. Chim.*, nov. 2001, p. 68)
• geCOORD@ccr.jussieu.fr
http://www.ccr.jussieu.fr/concoord-gecom2002.htm

13-17 mai 2002

ICIS'02

International congress on imaging science

Tokyo (Japon)

• G. Friour, Kodak-Industrie.
Tél. : 03 85 99 74 11.
Fax : 03 85 99 73 68.
gfriour@kodak.com
http://www.pht.t-kougei.ac.jp/icis/index.htm

13-17 mai 2002

25th International symposium on capillary chromatography

Riva del Garda (Italie)

• P. Sandra.
Tél. : +32 (56) 204960.
Fax : +32 (56) 204859.
pat.sandra@richrom.com
http://www.richrom.com

SFC 16-17 mai 2002

Rcom2

2^e Rencontres de chimie organique de Marseille

Marseille

(*L'Act. Chim.*, nov. 2001, p. 68)
• rcom2@luminy.univ-mrs.fr
www.rcom2.univ-mrs.fr

26-31 mai 2002

XVI^e Congrès mondial sur la sécurité et la santé au travail

Vienne (Autriche)

• AUVA.

Fax : +43 (1) 33 111 469.
safety2000@auva.sozvers.at
http://www.safety2002.at

2-5 juin 2002

EuroCombiCat 2002

Ischia (Italie)

• EuroCombiCat 2002.
scisoci@tin.it
http://www.ec-combicat.org

3-5 juin 2002

7th International symposium on advances in analytical separation science chromatography and electrophoresis

Pörschach/Wörthersee (Autriche)

• Wolfgang Buchberger.
Fax : +43 (732) 2468 8679.
wolfgang.buchberger@jk.uni-linz.ac.at
http://www.orc.uni-linz.ac.at/asac/

30 juin-5 juillet 2002

ICPP2

2nd International conference on porphyrins and phthalocyanines

Kyoto (Japon)

• http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/ICPP2/

30 juin-5 juillet 2002

Roermond 2002

Hydrogen in catalysis (fuels, chemicals, pharmaceuticals)

Kerkrade (Pays-Bas)

• http://www.kncv.nl/secties/ka/index.html

4-5 juillet 2002

Pratique du développement durable dans les entreprises

Versailles

• Patrick Nollet.
Tél. : 01 55 69 13 33.
Fax : 01 55 69 13 30.
info@iai-2002.org
http://www.iai-2001.org

SFC 7-12 juillet 2002

SFCEurochem Toulouse 2002

Toulouse

(*L'Act. Chim.*, sept. 2001, p. 67)
• toulouse2002@sfceurochem.org
http://www.sfceurochem.org

SFC 18-20 juillet 2002

ISBOMC'02

1st International symposium on bioorganometallic chemistry

Paris

(*L'Act. Chim.*, nov. 2001, p. 69)
• C2S. Tél. : 01 47 71 90 04.
c2s@club-internet.fr
http://www.congres-scientifiques.com/ISBOMC02/

SFC 15-17 octobre 2002

Art et chimie : les polymères

Paris

(*L'Act. Chim.*, nov. 2001, p. 68)
Date limite de réception des propositions de communications : 28 février 2002.
• SCI. Tél. : 01 53 59 02 10.
j.grolere@wanadoo.fr
http://www.scifrance.org

SFC 21-25 octobre 2002

Matériaux 2002

Tours

(*L'Act. Chim.*, sept. 2001, p. 69)
• materiaux@materiaux2002.net
http://www.materiaux2002.net

Index des annonceurs

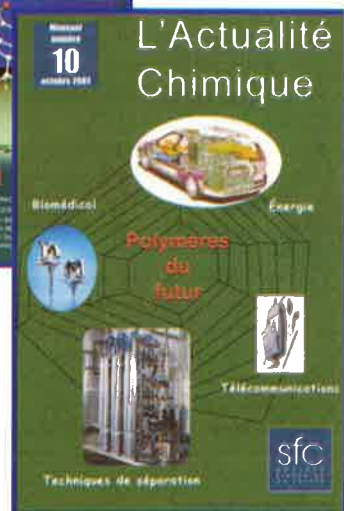
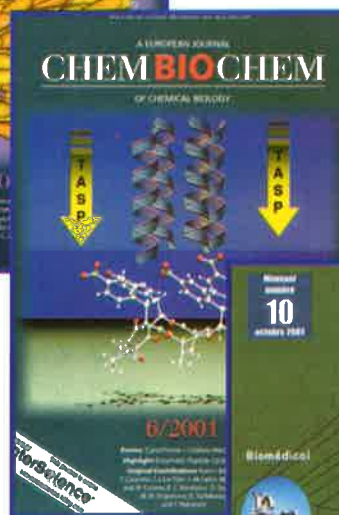
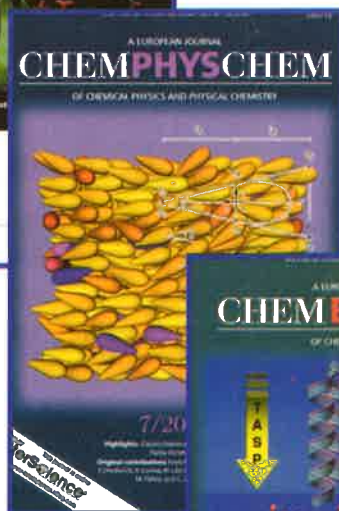
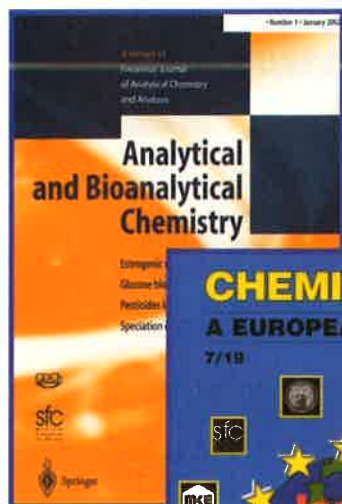
Axane II^e de couv.
Chemspeed p. 99
EDP Sciences p. 86, III^e de couv.
L'Actualité Chimique p. 2, p. 94

Polymer Laboratories p. 99
Répertoire français des ingénieurs p. 100
SEDAC-Therapeutics p. 85
SFC p. 90, IV^e de couv.

CHIMISTES FRANÇAIS Publiez

dans ces revues
européennes,

ce sont
les vôtres



ABC

CHEMISTRY

EURJOC

EURJIC

CHEMPHYSICHEM

CHEMBIOCHEM

L'ACTUALITE CHIMIQUE



Société Française de Chimie
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61.
E-mail : sfc@sfc.fr
<http://www.sfc.fr>



Divisions

Chimie physique

13-15 mars 2002

Gestion à long terme des déchets nucléaires

Saclay

Ce colloque organisé conjointement par la division Chimie physique et le CEA, et soutenu par Andra, EDF et Cogema, est destiné à sensibiliser la communauté scientifique sur la maîtrise des processus physico-chimiques élémentaires, la compréhension de leur hiérarchisation et de leur enchaînement qui constituent les enjeux principaux de la science du « comportement à long terme ».

Cinq sessions orales sont au programme :

- *Dynamique des processus d'altération, de corrosion et de passivation des matériaux*, par Bernd Grambow (CNRS Nantes).
- *Évolution à long terme des solides sous auto-irradiation*, par Yves Limoge (CEA).
- *La radiolyse et ses effets sur la réactivité et les propriétés des matériaux* (conférencier non connu à ce jour).
- *Réactivité aux interfaces, processus d'adsorption : conséquences sur la migration des radioéléments*, par Jean-Jacques Ehrhardt (CNRS Nancy).
- *Les microorganismes et l'évolution à long terme*, par Maurice Leroy (ITU Karlsruhe).

Une table ronde sur le thème « *Que peut-on simuler, que signifient les prédictions sur le long terme ?* » et une session posters animeront d'autre part ce colloque.

- Renseignements :
Véronique Lamare. Tél. : 01 69 08 72 75.
LAMARE@aquilon.cea.fr
ou Sylvie Furois. Tél. : 01 69 85 33 26.
Sylvie.Furois@cvc.u-psud.fr
<http://sfp.in2p3.fr/chimie>

Commission Interdivisions Enseignement

Prix 2001 : Marguerite Rinaudo

Cette année, la Commission Interdivisions Enseignement de la SFC a choisi de récompenser Marguerite Rinaudo pour l'ensemble du travail qu'elle a réalisé à la présidence de la Commission Enseignement du Groupement Français

d'Études et d'Applications des Polymères (GFP), division Polymères de la SFC.

Marguerite Rinaudo est professeur à l'université Joseph Fourier de Grenoble où elle a effectué l'ensemble de sa carrière. Elle y a assumé de très nombreuses responsabilités, tant sur le plan administratif, pédagogique, qu'au titre de la recherche en dirigeant notamment pendant 12 ans (1984-1995) le Centre d'études et de recherches sur les macromolécules végétales (CERMAV). Si sur le plan de la recherche Mme Rinaudo a fait une carrière tout à fait remarquable avec une reconnaissance internationale dans le domaine de la physico-chimie des polysaccharides, elle a su également mener au plus haut niveau un subtil équilibre avec sa mission pédagogique et son action au sein de la Commission Enseignement du GFP.

Mise sur pied peu après la création du GFP il y a une trentaine d'années, cette Commission s'est donné pour objectifs de promouvoir et de coordonner l'enseignement des polymères dans l'ensemble de la communauté scientifique francophone rassemblant chimistes, physiciens et chercheurs industriels. Les actions développées par la Commission sont organisées autour de 5 axes principaux :

1. Elle intervient dans la mise au point et l'actualisation d'un programme minimum d'enseignement des polymères (50 heures) au niveau des maîtrises de chimie, IUT et écoles d'ingénieurs. Ce support pédagogique à destination des enseignants du supérieur s'accompagne d'une aide technique sous forme de documents, de films et de pistes multimédias relatifs à la science et à la technologie des polymères.

2. Elle organise avec une périodicité de 2 à 3 ans des stages pédagogiques destinés à la formation et/ou au perfectionnement dans les différents domaines de la chimie et la physique des polymères. Ces rencontres permettent de rassembler un large public venant du monde académique et industriel.

3. Ces stages sont de plus la source d'une production soutenue d'ouvrages scientifiques et pédagogiques. Depuis 1978, 14 livres de cours, 2 livres de travaux dirigés et 3 fascicules de TP ont ainsi vu le jour et sont diffusés par la Commission Enseignement du GFP.

4. Celle-ci joue également un rôle critique

dans la traduction des règles IUPAC de nomenclature afin de permettre une cohérence linguistique prenant en compte les opinions de la communauté francophone. 5. Enfin, la Commission décerne chaque année le prix de thèse du GFP visant à récompenser un travail exceptionnel réalisé dans le domaine des polymères.

Si toute cette activité est à porter au crédit d'un groupe de personnes, elle reste néanmoins intimement liée aux talents d'animatrice de sa présidente qui a su conduire avec dynamisme au cours de ces années cette mission pédagogique et lui donner son rayonnement actuel.

15-17 mai 2002

19^e JIREC

La Baume-les-Aix

Les prochaines Journées de l'innovation et de la recherche pour l'enseignement de la chimie qui se tiendront dans la campagne provençale auront pour thème **l'électrochimie**.

Au programme :

- Des conférences d'actualité permettant de montrer où se situe le développement de l'électrochimie tant sur le plan de nouveaux concepts que des nouvelles applications, avec C. Amatore (ENS Paris), P. Bianco (CNRS Marseille), D. Devilliers (Paris 6), P. Fabry (Grenoble), J.-F. Fauvarque (CNAM Paris), H. Mazille (INSA Lyon) et B. Trémillon (ENSC Paris).

- Quatre ateliers d'échanges pédagogiques sur les questions qui peuvent se poser dans l'enseignement de l'électrochimie au niveau du secondaire, des classes préparatoires et des premiers cycles de l'université avec pour thèmes : l'oxydoréduction, piles et électrolyses, corrosion et anticorrosion, capteurs électrochimiques et biocapteurs.

Un 5^e atelier sera consacré aux nouvelles technologies dans l'enseignement de l'électrochimie.

- Des démonstrations et des présentations d'affiches, de logiciels ou tout autre support pédagogique, portant ou non sur l'électrochimie.

D'ores et déjà, le comité d'organisation souhaite recevoir les questions pouvant se poser sur l'enseignement de l'électrochimie, ainsi que des propositions de témoignages sur des innovations pédagogiques.

Date limite d'inscription : **28 février 2002**.



ACTIVITÉS DE LA SFC

- Renseignements : M.-F. Fiori, Secrétariat JIREC-19, 26, rue du 141^e RIA, 13331 Marseille Cedex 03. Tél. : 04 96 13 20 56. Fax : 04 91 05 86 47. mfiori@ctm.cnrs-mrs.fr www.madirel.cnrs-mrs.fr/jirec2002

Sections

Normandie

Janvier-avril 2002

Conférences de chimie organique de l'IRCOF

Rouen

Les conférences ont lieu à 10 h 30 dans l'amphithéâtre J.-M. Poirier à l'IRCOF (Institut de recherche en chimie organique fine) et sont **obligatoires pour les étudiants de DEA**.

- 10 janvier 2002 : Henri Rudler (université Paris VI), titre de la conférence non connu à ce jour.
- 24 janvier 2002 : Porphyrines, glucides, peptides – un bon plan pour la photothérapie dynamique, par Pierre Krausz (université de Limoges).
- 28 février 2002 : F2- et F4- isoprostanes : synthèse et perspectives, par Thierry Durant (université de Montpellier).
- 7 mars 2002 : Bernard Cazes (université de Lyon), titre de la conférence non connu à ce jour.
- 21 mars 2002 (de 9 h à 18 h) : Journée de l'École doctorale normande chimie biologie avec la participation de Bernard Badet (ICSN, Gif-sur-Yvette).
- 18 avril 2002 : Catherine Guillou (ICSN, Gif-sur-Yvette), titre de la conférence non connu à ce jour.

- Renseignements : Gérard Plé, université de Rouen, IRCOF. Tél. : 02 35 52 24 48. gerard.ple@univ-rouen.fr

PACA

18-19 avril 2002

Journées franco-italiennes de chimie Antibes-Juan les Pins

La SFC PACA coorganise avec les sections de Ligurie, du Piémont et de la vallée d'Aoste de la Société Chimique Italienne, et les universités de Gênes et de Turin, une manifestation scientifique commune donnant ainsi un caractère transfrontalier à cette manifestation traditionnellement régionale dans le but de renforcer les liens entre ces différents

centres universitaires.

Dans ce cadre, 4 conférences, 10 communications orales et 2 séances posters sont prévues le 18 avril.

Une rencontre sur le thème des échanges universitaires franco-italiens se déroulera le 19 avril au matin.

- Renseignements : J.-F. Gal. Chimie des matériaux organiques et métalliques (CMOM), Faculté des Sciences, Parc Valrose, Université de Nice-Sophia Antipolis, 06108 Nice Cedex 2. Tél. : 04 92 07 61 10. Fax : 04 92 07 61 11. Jean-Francois.Gal@unice.fr

Groupes

Groupe Français d'Étude des Carbones

25-28 mars 2002

Journées annuelles du GFEC

Autrans

L'inscription et les propositions de communication sont à adresser à :

Philippe Touzain, INPG-ENSEEG-LEPMI, Domaine universitaire, BP 75, 38042 Saint Martin d'Hères Cedex. Tél. : 04 76 82 65 46. Fax : 04 76 82 66 77. philippe.touzain@lepmi.inpg.fr

- Renseignements : François Béguin ou Sylvie Bonnamy, CRMD, CNRS-Université d'Orléans, 1b rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2. Tél. : 02 38 25 53 75 (F. Béguin), 02 38 25 53 66 (S. Bonnamy). Fax : 02 38 63 37 96. beguin@cnrs-orleans.fr bonnamy@cnrs-orleans.fr

Groupe Français d'Étude des Composés d'Insertion

18-21 mars 2002

Journées annuelles du GFECI

Orléans

Les thèmes abordés au cours de ces journées concerneront :

- l'ensemble des structures hôtes pour l'intercalation et l'insertion,
- les réactions d'insertion : insertion dans les structures carbonées (graphite, fullerènes, nanotubes de carbone, carbones désordonnés), insertion dans les structures lamellaires (argiles, phosphates, hydroxydes doubles lamellaires...), insertion dans les chalcogénures et les oxydes métalliques...
- les diverses méthodes de caractéri-

sation physicochimique et de modélisation. L'influence des différents paramètres chimiques, morphologiques... sur les propriétés physiques des composés d'insertion ; les différentes applications des composés d'insertion (électrochimie, échange ionique, catalyse, piégeage d'espèces polluantes...).

Comme chaque année, le programme du GFECI 2002 comportera des conférences plénières, des contributions orales et des communications par affiche.

Le programme définitif sera disponible vers le 20 février 2002.

- Renseignements : GFECI 2002, CRMD, 1b rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 02. Tél. : 02 38 25 53 79. Fax : 02 38 63 37 96. gfeeci2002@cnrs-orleans.fr <http://crmd.cnrs-orleans.fr/gfeeci2002>

Club Histoire de la chimie

Cours d'histoire de la chimie

Rouen

Le cours d'histoire de la chimie dispensé par le professeur Olivier Lafont à la Faculté de médecine et de pharmacie de l'université de Rouen durant l'année scolaire 2001-2002, dans le cadre de l'enseignement de culture générale de pharmacie, comportera les thèmes suivants :

- La légende de Prométhée et la conquête du feu,
- Les philosophes grecs et leur influence sur les théories chimiques,
- L'alchimie ou la naissance de l'expérimentation,
- Paracelse ou l'émergence de l'iatrochimie,
- La consolidation des connaissances au XVII^e siècle ou le triomphe de la raison,
- Geoffroy et la table des affinités,
- Le phlogistique et la « divine théorie »,
- La chimie pneumatique,
- Lavoisier et la révolution chimique.

- marika.blondel-megrelis@libertysurf.fr

Clubs de jeunes

10-13 mars 2002

Chemiedozententagung 2002

Cologne (Allemagne)

Lors de cette manifestation annuelle, organisée par la GDCh et l'ADUC (l'as-



sociation allemande des professeurs de chimie), un forum destiné aux jeunes chimistes sera organisé. Ce forum qui s'adresse plus particulièrement aux ATER ou jeunes maîtres de conférences souhaitant poursuivre une carrière universitaire, et désireux de présenter leurs travaux de recherche, est **ouvert aux jeunes chercheurs français** qui souhaitent y participer.

- Renseignements : A. Berkessel, Institut für Organische Chemie, Universität zu Köln, Greinstrasse 4, 40939 Köln (Allemagne).
Tél. : +49 (221) 470 3283.
Fax : +49 (221) 470 5102.
berkessel@uni-koeln.de
<http://www.chdt.de>

PACA

Nouveau bureau

Président Vincent Rémusat
Vice-président Sylvain Antoniotti
Trésorier Mary-Lorène Leroux
Membres : Carine Manca (attachée à l'organisation des 6^e Journées franco-phones des jeunes physico-chimistes, JFJPC6), Sergio Caldarelli (responsable des visites d'entreprises) et Laurent Commeiras.

- Vincent Rémusat, Laboratoire de chimie organique-UMR 6517, Faculté de pharmacie, 27 bd Jean Moulin, 13385 Marseille Cedex.
Tél. : 04 91 83 55 27.
vincent.remusat@voila.fr

Parrainages

26 mai-1^{er} juin 2002

SECO 39

Semaine d'étude de chimie organique Saint-Jean-de-Monts

Cette manifestation scientifique annuelle est destinée à des thésards en dernière année de thèse issus de France, de Belgique ou de Suisse, pour leur per-

mettre de présenter les résultats obtenus au cours de leur thèse, de rencontrer des conférenciers « seniors » académiques et industriels et de promouvoir les échanges entre étudiants francophones.

En parallèle avec les interventions des thé-sards, 8 conférences plénières seront données par des personnalités de la chimie : G. Guillaumet (université d'Orléans), J.-C. Plaquevent (IRCOF, Rouen), J. Vidal (Rennes I), V. Snieckus (Queens University, Canada), C. Marazano (ICSN, Gif-sur-Yvette), Y. Hervé (Oril Industries/Servier), R. Sedrani (Novartis, Suisse), E. Cavoy (UCB, Belgique).

- Renseignements : Olivier Querolle, CNRS, Institut de chimie des substances naturelles (ICSN), équipe 45, 1 avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette.
Tél. : 01 69 82 30 34. Fax : 01 69 07 72 47.
olivier.querolle@icsn.cnrs-gif.fr
<http://seco39.multimania.com/>

29-31 mai 2002

SPEA2

2nd European Meeting on

« Solar-chemistry and photocatalysis : environmental applications »

Saint-Avold

Ce colloque international, ouvert aux laboratoires de recherches universitaires, gouvernementaux et industriels, fait suite au succès rencontré lors des JCSEE1 (Journées chimie, soleil, énergie et environnement) de février 2000. Le thème principal de cette manifestation sera centré sur les applications environnementales de la chimie solaire, de la thermo-chimie solaire et plus particulièrement de la photocatalyse hétérogène.

Sept thèmes sont été retenus pour présenter la chimie solaire et la photocatalyse pour des applications environnementales :

- Traitement de l'eau et désinfection,

- Traitement de l'air et des sols,
- Synthèse verte par chimie solaire, photochimie et photocatalyse,
- Développement de nouveaux matériaux pour la photochimie et la photocatalyse,
- Développement et perspectives en photochimie environnementale,
- Applications commerciales,
- Thermo-chimie solaire.

Date limite de soumission des communications : **15 février 2002.**

- Renseignements : Didier Robert, LCA, université de Metz, rue V. Demange, 57500 Saint-Avold.
Fax : 03 87 93 91 01.
drobert@iut.univ-metz.fr
<http://www.photocatalyse.fr.st>

4-6 septembre 2002

6th International conference on applications of magnetic resonance in food science

Paris

Appel à communications sur les thèmes :

- Résonance magnétique et développement,
- Les aliments : l'aspect humain,
- Structure et dynamique des aliments,
- Contrôle qualité des aliments.

Date limite de soumission des résumés de communications : **1^{er} mars 2002.**

- Renseignements :
- Information scientifique : D.N. Rutledge, INA PG, 16 rue Claude Bernard, 75005 Paris.
Tél. : 01 44 08 16 48. Fax : 01 44 08 16 53.
rutledge@inapg.inra.fr
- Inscription et secrétariat : Chantal Iannarelli, Congrès Scientifiques Services (c2s), 2 rue des Villarmains, 92210 Saint-Cloud.
Tél. : 01 47 71 90 04. Fax : 01 47 71 90 05.
c2s@club-internet.fr
<http://www.congres-scientifiques.com/MRFOOD/>

Un deuxième vice-président à la SFC

Les membres du Conseil d'Administration de la SFC, lors de la séance du 9 novembre 2001, ont nommé **Igor Tkatchenko** au poste de vice-président.

PROMOTION
EXCEPTIONNELLE

L'Actualité Chimique

Numéros spéciaux



Chimie et vie quotidienne
Novembre 1999, 156 p.
coédité
par la SFC et le CNRS



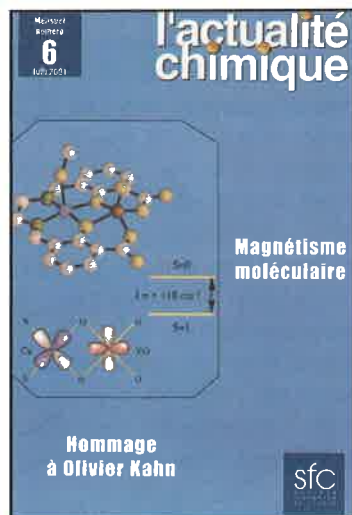
La chimie combinatoire
Septembre 2000, 72 p.



**Nourrir les hommes,
hier et demain.**
Apport de la chimie
Novembre 2000, 63 p.



La femtochimie
Février 2001, 49 p.



Magnétisme moléculaire.
Un hommage
à Olivier Kahn
Juin 2001, 41 p.

**Quoi de neuf
en catalyse?**

**Le monde
des matériaux**

**La chimie
enzymatique**

**Numéros
à venir**

12 € (78,71 FF TTC) le numéro (au lieu de 120 FF TTC)

Numéros antérieurs à avril 2001 :

SFC, Nadine Colliot, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66. Fax : 01 40 46 71 61. E-mail : adhesion@sfc.fr

Numéros parus depuis avril 2001 :

EDP Sciences, Véronique Robin, 7 avenue du Hoggar, PA de Courtaboeuf, BP 112, 91944 Les Ulis Cedex A. Tél. : 01 69 18 75 75. Fax : 01 69 86 06 78.

E-mail : robin@edpsciences.org

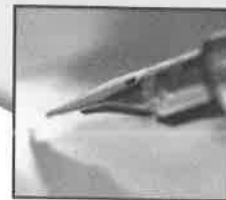


Auteurs

- Abidi H.**, Analyse quantitative de l'urée dans l'eau par HPLC-APCI-MS-MS et HPLC-ES-MS-MS (4, p. 33).
- Abraham E.**, Analyse de réactions chimiques par spectroscopie non linéaire résolue en temps (2, p. 4).
- Alleau T.**, Avant-propos (12, p. 4)/La production nucléaire de l'hydrogène (12, p. 26)/Les piles à combustible : des caractéristiques aux domaines d'applications (12, p. 48).
- Antonelli A.**, voir Campanella L. (10, p. 14).
- Arurault L.**, Procédés d'élaboration de surfaces sélectives aux rayonnements (5, p. 23).
- Astruc D.**, Des réservoirs d'électrons aux dendrimères : multiples facettes et applications (7-8, p. 3).
- Attias A.-J.**, Réflexion prospective sur les polymères conjugués. Compte rendu des ateliers EPF et GFP (11, p. 62).
- Azière F.**, Préparation des échantillons « poids par poids » (5, p. 25).
- Barbier F.**, voir Alleau T. (12, p. 48)/Hydrogène et pile à combustible. Les projets de recherche européens et français (12, p. 81).
- Batis H.**, Développement des idées sur la catalyse au début du XIX^e siècle (7-8, p. 44).
- Battin-Leclerc F.**, voir Scacchi G. (1, p. 12).
- Baudoin C.**, voir Jonchère J.-P. (12, p. 20).
- Ben Kilani C.**, voir Batis H. (7-8, p. 44).
- Benoit-Vical F.**, voir Dechy-Cabaret O. (9, p. 9).
- Bernas M.**, voir Brissaud I. (11, p. 35).
- Bernier J.-C.**, voir Olivier D. (6, p. 4).
- Bès R.S.**, voir Arurault L. (5, p. 23).
- Bianco P.**, De la pile de Volta à la conquête de l'espace : deux siècles d'électrochimie. Paris, SFC, club Histoire de la chimie, 23 mars 2001 (9, p. 53).
- Bigan M.**, voir El Meftah M. (3, p. 23).
- Bléneau S.**, 10^e anniversaire de l'Engagement de Progrès de l'industrie chimique (4, p. 37)/Les diplômés de chimie dans l'enseignement supérieur français (1). Avant-propos sur les études (4, p. 40)/voir Champion E. (5, p. 30)/voir Champion E. (7-8, p. 35)/voir Champion E. (9, p. 26)/voir Champion E. (10, p. 27).
- Blondeau D.**, voir El Meftah M. (3, p. 23).
- Boileau J.**, Colloque sur les polymères. Makromolekulares Kolloquim. Freiburg (Allemagne), 22-24 février 2001 (9, p. 57).
- Bonino J.-P.**, voir Arurault L. (5, p. 23).
- Borg P.**, voir Dupont-Roc G. (12, p. 11).
- Boussard-Plédel C.**, voir Lucas J. (7-8, p. 13).
- Boyer M.**, Les XVII^e Olympiades nationales de chimie, 28-29 mars 2001 (9, p. 50).
- Bratos S.**, Femtochimie de l'eau liquide (2, p. 24).
- Broll H.**, voir Pöpping B. (11, p. 3).
- Brissaud I.**, Chronologie de la découverte des éléments chimiques et cycles de Kondratiev (11, p. 35).
- Buffet P.**, Propulsion spatiale : l'hydrogène, un carburant léger pour moteurs lourds (12, p. 74).
- Buntinx G.**, Spectrométrie Raman et suivi structural d'espèces chimiques en cours de réaction (2, p. 29).
- Campanella L.**, New archeometric method for wood based on enzymatic biosensor (10, p. 14).
- Champion E.**, Les diplômés de chimie dans l'enseignement supérieur français (2). Les études courtes : BTS, DUT et licences professionnelles (5, p. 30)/(3) Les écoles d'ingénieurs (7-8, p. 35)/(4) La chimie à l'université : 1^{er} et 2^e cycles (9, p. 26)/La chimie à l'université : 3^e cycles (10, p. 27)/BASF : le choix de la chimie (11, p. 26).
- Changenet-Barret P.**, voir Plaza P. (2, p. 37).
- Charpentier J.-C.**, Journées Victor Grignard, Lyon (ESCPE), 23-24 novembre 2000 (2, p. 58).
- Chastrette M.**, voir Batis H. (7-8, p. 44).
- Chevreau H.**, La liaison chimique : mythe ou réalité ? Les méthodes topologiques de description de la liaison (3, p. 15).
- Cheymol N.**, Synthèse du tri-(acétylacéto)fer(III) (9, p. 35).
- Chu Dinh K.**, Les recherches chimiques au Vietnam. Appréciations des acquis actuels et espérances dans l'avenir (5, p. 19).
- Chu Pham Ngoc S.**, Un exemple de la coopération franco-vietnamienne. Le Centre de Services d'Analyse et d'Expérimentation de Hô Chi Minh Ville (CSAE) (4, p. 18).
- Claudet G.**, La production d'hydrogène par transformation thermochimique de la biomasse (12, p. 29).
- Collin J.-P.**, Vers des machines et des moteurs moléculaires (6, p. 27).
- Comoy C.**, voir Grison C. (10, p. 38).
- Corgier D.**, La pile à combustible. Applications aux transports terrestres urbains (12, p. 63).
- Cotton F.A.**, La chimie, aujourd'hui et demain (1, p. 3).
- Coutrot P.**, voir Grison C. (10, p. 38).
- Crini G.**, Quelques applications des complexes d'inclusion cyclodextrine/substrat (11, p. 18).
- Dang Thi O.**, voir Nguyen C. (4, p. 10).
- Daniel J.-C.**, La Semaine Lavoisier : une expérience pédagogique enrichissante, Les Houches, 14-19 janvier 2001 (6, p. 54)/voir Attias A.-J. (11, p. 62).
- David M.**, Journée d'automne de la division Chimie organique (7-8, p. 20).
- Day P.**, Bâtir des aimants moléculaires et rapprocher chimie et physique (6, p. 19).
- Debiais L.**, Quelques rappels concernant la situation mondiale dans le domaine de l'énergie (12, p. 6)/L'hydrogène (12, p. 17).
- Dechy-Cabaret O.**, Les trioxaquinones. Nouvelles molécules antipaludiques comportant un squelette trioxane lié à une 4-aminoquinoléine (9, p. 9).
- Deffieux A.**, PolymerExpert SA : histoire d'une « start-up » (5, p. 28).
- Deflandre A.**, voir Mialocq J.-C. (2, p. 43).
- Dieleman C.**, Mouvements d'ions métalliques le long de squelettes macrocycliques (11, p. 13).
- Dietrich-Buchecker C.**, voir Collin J.-P. (6, p. 27).
- Dubois J.-C.**, Les piles à méthanol direct (12, p. 58).
- Dumon A.**, voir Laugier A. (3, p. 38).
- Dupont-Roc G.**, Énergie, hydrogène et piles à combustible (12, p. 11).
- El Meftah M.**, Projet de sujet tutoré. Explication et application de la méthode des plans d'expériences à la réalisation d'un mode opératoire de travaux pratiques (3, p. 23).
- Eastes R.-E.**, Collaboration avec la Société Ouest-Africaine de Chimie (3, p. 51).
- Etourneau J.**, voir Olivier D. (6, p. 4).
- Fauque D.**, Louis-Joseph Gay-Lussac (1778-1850) (1, p. 29).
- Fauvarque J.-F.**, Journées d'étude Gaston Planté. Accumulateurs électrochimiques-batteries (GP'2000). Rapport de synthèse. Paris (CNAM), 30-31 octobre 2000 (2, p. 56).
- Favero G.**, voir Campanella L. (10, p. 14).
- Ferreira A.**, voir El Meftah M. (3, p. 23).
- Foissy A.**, Les 8^e Journées de la Formulation. Dispersabilité des particules, charges, pigments latex pour des formulations innovantes. Besançon, 17-19 octobre 2000 (7-8, p. 62).
- Fontecilla-Camps J.C.**, voir Nicolet Y. (12, p. 34).
- Fontes E.**, Génie chimique dans l'industrie automobile (10, p. 3).
- Fouré M.**, voir Dupont-Roc G. (12, p. 11).
- Fournier J.**, Chimie pour les artistes (7-8, p. 26).
- Fournier T.**, voir Mialocq J.-C. (2, p. 43).
- Fradet A.**, voir Haupt K. (4, p. 23).
- Fuster F.**, voir Chevreau H. (3, p. 15).
- Gale G.M.**, voir Bratos S. (2, p. 24).
- Gallot G.**, voir Bratos S. (2, p. 24).



- Gass J.-L.**, voir Abidi H. (4, p. 33).
Gatteschi D., Des aimants moléculaires aux molécules magnétiques (6, p. 21).
Gauduel Y., Femtochimie : présentation (2, p. 3)/Réactivité ultrarapide en chimie radicalaire (2, p. 9).
Géribaldi S., voir Saïdi S. (3, p. 3).
Giannesini J.-F., Pétrole, panorama de l'année 2000 et perspectives (5, p. 3).
Gnanou Y., Synthèse macromoléculaire et matériaux polymères. Défis et enjeux de demain (10, p. 9).
Grenier-Loustalot M.-F., voir Abidi H. (4, p. 33).
Grison C., Vers la synthèse d'un antibiotique peptidophosphorylé, l'Alafosfaline, (10, p. 38).
Guittard F., voir Saïdi S. (3, p. 3).
Gustavsson T., Femtochimie : de la molécule isolée à la phase liquide (2, p. 18).
Hallou A., voir Gauduel Y. (2, p. 9).
Haupt K., Polymères à empreintes moléculaires. Principe et applications (4, p. 23).
Hermann J.-P., Emploi de l'hydrogène pour les véhicules particuliers (12, p. 68).
Heurtaux F., voir Hermann J.-P. (12, p. 68).
Jacques J., La fausse entrée d'Auguste Laurent au Collège de France (5, p. 46).
Jausaud P., Les enseignements chimiques de Le Fèvre et de Glaser, apothicaires au Jardin Royal. Paris, SFC, club Histoire de la chimie et Société d'Histoire de la Pharmacie, 20 juin 2001 (9, p. 55).
Jeunesse C., voir Dieleman C. (11, p. 13).
Jonchère J.-P., Production d'hydrogène à grande échelle à partir des hydrocarbures (12, p. 20).
Jonasuskas G., voir Abraham E. (2, p. 4).
Kahn A., Olivier Kahn, le scientifique, l'homme, mon frère (6, p. 7).
Laage D., voir Plaza P. (2, p. 37).
Lamari Darkrim F., Les nanotubes de carbone et le stockage de l'hydrogène (12, p. 43).
Lapouge C., voir Buntinx G. (2, p. 29).
Laugier A., D'Aristote à Mendeleev. Plus de 2000 ans de symbolisme pour représenter la matière et ses transformations (3, p. 38).
Launay J.-P., Multistabilité moléculaire. Implications pour les commutateurs et machines moléculaires (6, p. 33).
Le Breton D., voir Dupont-Roc G. (12, p. 11).
Leicknam J.-C., voir Bratos S. (2, p. 24).
Leray N., voir Bléneau S. (4, p. 40).
Lê Van N., Quarante ans d'activité de l'industrie chimique du Vietnam (4, p. 5)/Dix ans d'activité de la Société Chimique du Vietnam (4, p. 7).
Lissilour R., Les modèles pour décrire la liaison chimique, 17^e JIREC, compte rendu des discussions d'ateliers. Marne-La-Vallée, 23-26 mai 2000 (10, p. 57).
Lucas J., Les verres exotiques et leurs applications (7-8, p. 13).
Ma H.-L., voir Lucas J. (7-8, p. 13).
Maechling C., Les bonnes pratiques de laboratoire aux travaux pratiques : pourquoi et comment ?, (1, p. 23)
Malbrunot P., voir Lamari Darkrim F. (12, p. 43).
Marshall A.G., La spectrométrie de masse par résonance cyclotron des ions : un bref historique (1, p. 18).
Martin M., voir Plaza P. (2, p. 37).
Mathonière C., Olivier Kahn, ciseleur de molécules magnétiques (6, p. 39).
Matt D., voir Dieleman C. (11, p. 13).
Mégie G., Introduction aux processus chimiques atmosphériques (1, p. 7).
Meunier B., voir Dechy-Cabaret O. (9, p. 9).
Mialocq J.-C., Liaison hydrogène et transferts de proton intramoléculaires à l'échelle de temps femtoseconde. Application à la photoprotection contre les UVA et les UVB solaires (2, p. 43).
Millet C., Transport et stockage de l'hydrogène liquide et gazeux (12, p. 38).
Mirabel P., Les processus multiphasiques (1, p. 15).
Mons M., voir Gustavsson T. (2, p. 18).
Morcellet M., voir Crini G. (11, p. 18).
Mordini C., Tempêtes sur l'avenir : le réchauffement climatique. Colloque du groupe de Prospective du Sénat, Paris, 21 février 2001 (7-8, p. 58).
Morin N., voir Crini G. (11, p. 18).
Nguyen C., L'enseignement de la chimie et la contribution de la filiale spécialisée de la SCV à son développement (4, p. 10).
Nguyèn Van V., Présentation de la Compagnie d'Engrais Phosphaté Produit par Fusion VAN DIEN (4, p. 16).
Nguyèn Xuân T., La Compagnie Générale de produits chimiques du Vietnam (Vinachem) (4, p. 14).
Nicolet Y., Les aspects catalytiques de la production biotechnologique de l'hydrogène (12, p. 34).
Nilsson E., voir Fontes E. (10, p. 3).
Oberlé J., voir Abraham E. (2, p. 4).
Olivier D., Hommages à Olivier Kahn (6, p. 4).
Pham Van T., voir Nguyen C. (4, p. 10).
Plaza P., Actes photochimiques primaires dans les matériaux organiques en solution (2, p. 37).
Poizat O., voir Buntinx G. (2, p. 29).
Pommeret S., voir Bratos S. (2, p. 24)/voir Mialocq J.-C. (2, p. 43).
Pöpping B., Detection of genetically modified foods. Past and future (11, p. 3).
Poulet G., La réactivité chimique de l'atmosphère (1, p. 8).
Pradaux F., voir David M. (7-8, p. 20).
Renac R., Les biotechnologies appliquées à la chimie (9, p. 3).
Renaudin J., Qualité de l'eau : dosage des nitrites et nitrates (11, p. 30).
Renoux A., La granulométrie des aérosols. Quelques idées sur les techniques permettant son obtention (9, p. 12).
Robert A., voir Dechy-Cabaret O. (9, p. 9).
Rozot R., voir Mialocq J.-C. (2, p. 43).
Rullière C., voir Abraham E. (2, p. 4).
Saïdi S., Polymères contre graffiti (3, p. 3).
Sauvage J.-P., voir Collin J.-P. (6, p. 27).
Scacchi G., La modélisation des processus chimiques de la troposphère (1, p. 12).
Schorsch G., Schering : radiographie d'une société qui affine sa stratégie et se renforce en France... (3, p. 31)/Première présentation du nouvel ensemble TotalFinaElf : les bénéfiques 2000 coulent à flots... (3, p. 34)/La 14^e Conférence annuelle de l'ECIS ou les Jeux olympiques des physico-chimistes européens, Patras, 17-24 septembre 2000 (3, p. 64)/Wacker-Chemie : la famille reprend les commandes et annonce une année 2000 record (7-8, p. 30)/Bayer : un pari à contre-courant, sciences de la vie... et chimie ? (9, p. 19)/L'industrie chimique finlandaise, colonne vertébrale de l'économie nationale (10, p. 21)/Kunststoff 2001 : BASF donne le ton (11, p. 57).
Schulz P., voir Dupont-Roc G. (12, p. 11).
Senet J.-P., Jean-Baptiste Dumas, pionnier de la chimie organique théorique, professeur hors pair et serviteur de la cause publique (5, p. 40).
Sillion B., Avec les vœux de la rédaction (1, p. 2)/Journées Matériaux polymères aromatiques et hétérocycliques. Présent et futur. Compte rendu de ces journées organisées par le CNRS et le GFP, Paris, 13-15 novembre 2000 (1, p. 44)/Vous avez dit « rêver » ? (2, p. 2)/A propos d'un « numéro normal » (3, p. 2)/L'Actualité Chimique nouvelle est arrivée (4, p. 2)/Pétrole de demain (5, p. 2)/Avant-propos (6, p. 2)/La poule et l'œuf (7-8, p. 2)/Vers une chimie durable (9, p. 2)/L'énergie durable (10, p. 2)/Toulouse (11, p. 2)/Le véhicule de demain « trick or treat » ? (12, p. 3).
Silvi B., voir Chevreau H. (3, p. 15).
Spiess B., voir Maechling C. (1, p. 23).
Tomassetti M., voir Campanella L. (10, p. 14).
Verdaguer M., Magnétisme moléculaire (6, p. 9).
Vermeulin P., Présentation (la chimie au Vietnam) (4, p. 3).
Viel C., Justus Liebig, étudiant à Paris (novembre 1822-avril 1824) (4, p. 44).
Visticot J.-P., voir Gustavsson T. (2, p. 18).



Articles

Chimie francophone

- Collaboration avec la Société Ouest-Africaine de Chimie, par R.-E. Eastes (3, p. 51).

Éditorial

- Avec les vœux de la rédaction, par B. Sillion (1, p. 2).
- Vous avez dit « rêver » ?, par B. Sillion (2, p. 2).
- A propos d'un « numéro normal », par B. Sillion (3, p. 2).
- L'Actualité Chimique nouvelle est arrivée, par B. Sillion (4, p. 2).
- Pétrole de demain, par B. Sillion (5, p. 2).
- La poule et l'œuf, par B. Sillion (7-8, p. 2).
- Vers une chimie durable, par B. Sillion (9, p. 2).
- L'énergie durable, par B. Sillion (10, p. 2).
- Toulouse, par B. Sillion (11, p. 2).

Enseignement

- Les bonnes pratiques de laboratoire aux travaux pratiques : pourquoi et comment ?, par C. Macchling, B. Spiess (1, p. 23).
- Projet de sujet tutoré. Explication et application de la méthode des plans d'expériences à la réalisation d'un mode opératoire de travaux pratiques, par M. El Meftah, A. Ferreira, M. Bigan, D. Blondeau (3, p. 23).
- Les diplômés de chimie dans l'enseignement supérieur français : (1) Avant-propos sur les études, par S. Bléneau, N. Leray (4, p. 40)/(2) Les études courtes : BTS, DUT et licences professionnelles, par E. Champion, S. Bléneau (5, p. 30)/(3) Les écoles d'ingénieurs, par E. Champion, S. Bléneau (7-8, p. 35)/(4) La chimie à l'université : 1^{er} et 2^e cycles, par E. Champion, S. Bléneau (9, p. 26)/(5) La chimie à l'université : 3^e cycles, par E. Champion, S. Bléneau (10, p. 27).

Les travaux pratiques

- Synthèse du tri-(acétylacétonato)fer(III), par N. Cheymol (9, p. 35).
- Vers la synthèse d'un antibiotique peptidophosphorylé, l'Alafosfaline, par C. Grison, C. Comoy, P. Coutrot (10, p. 38).
- Qualité de l'eau : dosage des nitrites et nitrates, par J. Renaudin (11, p. 30).

Femtochimie

- Présentation, par Y. Gauduel (2, p. 3).
- Analyse de réactions chimiques par spectroscopie non linéaire résolue en temps, par E. Abraham, J. Oberlé, G. Jonusauskas, C. Rullière (2, p. 4).

- Réactivité ultrarapide en chimie radicalaire, par Y. Gauduel, A. Hallou (2, p. 9).
- Femtochimie : de la molécule isolée à la phase liquide, par T. Gustavsson, M. Mons, J.-P. Visticot (2, p. 18).
- Femtochimie de l'eau liquide, par S. Bratos, G.M. Gale, G. Gallot, J.-C. Leicknam, S. Pommeret (2, p. 24).
- Spectrométrie Raman et suivi structural d'espèces chimiques en cours de réaction, par G. Buntinx, C. Lapouge, O. Poizat (2, p. 29).
- Actes photochimiques primaires dans les matériaux organiques en solution, par P. Plaza, P. Changenet-Barret, D. Laage, M. Martin (2, p. 37).
- Liaison hydrogène et transferts de proton intramoléculaires à l'échelle de temps femtoseconde. Application à la photoprotection contre les UVA et les UVB solaires, par J.-C. Mialocq, S. Pommeret, T. Fournier, A. Deflandre, R. Rozot (2, p. 43).

Histoire de la chimie

- Louis-Joseph Gay-Lussac (1778-1850), par D. Fauque (1, p. 29).
- D'Aristote à Mendeleev. Plus de 2000 ans de symbolisme pour représenter la matière et ses transformations, par A. Laugier, A. Dumon (3, p. 38).
- Justus Liebig, étudiant à Paris (novembre 1822-avril 1824), par C. Viel (4, p. 44).
- Jean-Baptiste Dumas, pionnier de la chimie organique théorique, professeur hors pair et serviteur de la cause publique, par J.-P. Senet (5, p. 40).
- La fausse entrée d'Auguste Laurent au Collège de France, par J. Jacques (5, p. 46).
- Développement des idées sur la catalyse au début du XIX^e siècle, par H. Batis, C. Ben Kilani, M. Chastrette (7-8, p. 44).
- Chronologie de la découverte des éléments chimiques et cycles de Kondratiev, par I. Brissaud, M. Bernas (11, p. 35).

Industrie

- Schering : radiographie d'une société qui affine sa stratégie et se renforce en France..., par G. Schorsch (3, p. 31).
- Première présentation du nouvel ensemble TotalFinaElf : les bénéfices 2000 coulent à flots..., par G. Schorsch (3, p. 34).
- 10^e anniversaire de l'Engagement de Progrès de l'industrie chimique, par S. Bléneau (4, p. 37).
- PolymerExpert SA : histoire d'une « start-up », par A. Deffieux (5, p. 28).
- Chimie pour les artistes, par J. Fournier (7-8, p. 26).
- Wacker-Chemie : la famille reprend les commandes et annonce une année 2000

record, par G. Schorsch (7-8, p. 30).

- Bayer : un pari à contre-courant, sciences de la vie... et chimie ?, par G. Schorsch (9, p. 19).
- L'industrie chimique finlandaise, colonne vertébrale de l'économie nationale, par G. Schorsch (10, p. 21).
- BASF : le choix de la chimie, par E. Champion (11, p. 26).

La chimie au Vietnam

- Présentation, par P. Vermeulin (4, p. 3).
- Quarante ans d'activité de l'industrie chimique du Vietnam, par Lê Van N. (4, p. 5).
- Dix ans d'activité de la Société Chimique du Vietnam, par Lê Van N. (4, p. 7).
- L'enseignement de la chimie et la contribution de la filiale spécialisée de la SCV à son développement, par Nguyen C., Dang Thi O., Pham Van T. (4, p. 10).
- La Compagnie Générale de produits chimiques du Vietnam (Vinachem), par Nguyễn Xuân T. (4, p. 14).
- Présentation de la Compagnie d'Engrais Phosphaté Produit par Fusion VAN DIEN, par Nguyễn Van V. (4, p. 16).
- Un exemple de la coopération franco-vietnamienne. Le Centre de Services d'Analyse et d'Expérimentation de Hồ Chi Minh Ville (CSAE), par Chu Pham Ngoc S. (4, p. 18).
- Les recherches chimiques au Vietnam. Appréciations des acquis actuels et espérances dans l'avenir, par Chu Dinh K. (5, p. 19).

L'hydrogène, carburant propre ?

Fabrication, stockage, conversion en énergie

- Le véhicule de demain : « trick or treat » ?, par B. Sillion (12, p. 3).
- Avant-propos, par T. Alleau (12, p. 4).
- Présentation de l'Association Française de l'Hydrogène (12, p. 5).
- Quelques rappels concernant la situation mondiale dans le domaine de l'énergie, par L. Debiais (12, p. 6).
- Énergie, hydrogène et piles à combustible, par G. Dupont-Roc, P. Schulz, P. Borg, M. Fouré, D. Le Breton (12, p. 11).
- L'hydrogène, par L. Debiais (12, p. 17).
- Production d'hydrogène à grande échelle à partir des hydrocarbures, par J.-P. Jonchère, C. Baudoin (12, p. 20).
- La production nucléaire de l'hydrogène, par T. Alleau (12, p. 26).
- La production d'hydrogène par transformation thermochimique de la biomasse, par G. Claudet (12, p. 29).
- Les aspects catalytiques de la production biotechnologique de l'hydrogène, par Y. Nicolet, J.C. Fontecilla-Camps (12, p. 34).



- Transport et stockage de l'hydrogène liquide et gazeux, par C. Millet (12, p. 38).
- Les nanotubes de carbone et le stockage de l'hydrogène, par F. Lamari Darkrim, P. Malbrunot (12, p. 43).
- Les piles à combustible : des caractéristiques aux domaines d'applications, par T. Alleau, F. Barbier (12, p. 48).
- Les piles à méthanol direct, par J.-C. Dubois (12, p. 58).
- La pile à combustible. Applications aux transports terrestres urbains, par D. Corgier (12, p. 63).
- Emploi de l'hydrogène pour les véhicules particuliers, par J.-P. Hermann, F. Heurtaux (12, p. 68).
- Propulsion spatiale : l'hydrogène, un carburant léger pour moteurs lourds, par P. Buffet (12, p. 74).
- Hydrogène et pile à combustible. Les projets de recherche européens et français, par F. Barbier (12, p. 81).

Magnétisme moléculaire.

Un hommage à Olivier Kahn

- Avant-propos, par B. Sillion (6, p. 2).
- Présentation (6, p. 3).
- Hommages à Olivier Kahn, par D. Olivier, J. Etoumeau, J.-C. Bernier (6, p. 4).
- Olivier Kahn, le scientifique, l'homme, mon frère, par A. Kahn (6, p. 7).
- Magnétisme moléculaire, par M. Verdaguer (6, p. 9).
- Bâtir des aimants moléculaires et rapprocher chimie et physique, par P. Day (6, p. 19).
- Des aimants moléculaires aux molécules magnétiques, par D. Gatteschi (6, p. 21).
- Vers des machines et des moteurs moléculaires, par J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage (6, p. 27).
- Multistabilité moléculaire. Implications pour les commutateurs et machines moléculaires, par J.-P. Launay (6, p. 33).
- Olivier Kahn, ciseleur de molécules magnétiques, par C. Mathonière (6, p. 39).

Manifestations

- Journées Matériaux polymères aromatiques et hétérocycliques. Présent et futur. Compte rendu de ces journées organisées par le CNRS et le GFP, Paris, 13-15 novembre 2000, par B. Sillion (1, p. 44).
- Journées d'étude Gaston Planté. Accumulateurs électrochimiques-batteries (GP'2000). Rapport de synthèse. Paris (CNAM), 30-31 octobre 2000, par J.-F. Fauvarque (2, p. 56).
- Journées Victor Grignard, Lyon (ESCP), 23-24 novembre 2000, par J.-C. Charpentier (2, p. 58).
- La 14^e Conférence annuelle de l'ECIS ou les Jeux olympiques des physico-chimistes européens, Patras, 17-24

- septembre 2000, par G. Schorsch (3, p. 64).
- La Semaine Lavoisier : une expérience pédagogique enrichissante, Les Houches, 14-19 janvier 2001, par J.-C. Daniel (6, p. 54).
- Tempêtes sur l'avenir : le réchauffement climatique. Colloque du groupe de Prospective du Sénat, Paris, 21 février 2001, par C. Mordini (7-8, p. 58).
- Les 8^e Journées de la Formulation. Dispersabilité des particules, charges, pigments latex pour des formulations innovantes. Besançon, 17-19 octobre 2000, par A. Foissy (7-8, p. 62).
- Les XVII^e Olympiades nationales de chimie, 28-29 mars 2001, par M. Boyer (9, p. 50).
- De la pile de Volta à la conquête de l'espace : deux siècles d'électrochimie. Paris, SFC, club Histoire de la chimie, 23 mars 2001, par P. Bianco (9, p. 53).
- Les enseignements chimiques de Le Febvre et de Glaser, apothicaires au Jardin Royal. Paris, SFC, club Histoire de la chimie et Société d'Histoire de la Pharmacie, 20 juin 2001, par P. Jaussaud (9, p. 55).
- Colloque sur les polymères. Makromolekulares Kolloquium. Freiburg (Allemagne), 22-24 février 2001, par J. Boileau (9, p. 57).
- Les modèles pour décrire la liaison chimique, 17^e JIREC, compte rendu des discussions d'ateliers. Marne-La-Vallée, 23-26 mai 2000, par R. Lissilour (10, p. 57).
- Kunststoffe 2001 : BASF donne le ton, par G. Schorsch (11, p. 57).
- Gecom-Concord 2001. Albé, 13-18 mai 2001, par le Comité d'organisation (11, p. 60).
- Réflexion prospective sur les polymères conjugués. Compte rendu des ateliers EPF et GFP, par A.-J. Attias, J.-C. Daniel (11, p. 62).

Recherche

- La chimie, aujourd'hui et demain, par F.A. Cotton (1, p. 3).
- La spectrométrie de masse par résonance cyclotron des ions : un bref historique, par A.G. Marshall (1, p. 18).
- Polymères contre graffiti, par S. Saïdi, F. Guittard, S. Gèribaldi (3, p. 3).
- La liaison chimique : mythe ou réalité ? Les méthodes topologiques de description de la liaison, par H. Chevreau, F. Fuster, B. Silvi (3, p. 15).
- Polymères à empreintes moléculaires. Principe et applications, par K. Haupt, A. Fradet (4, p. 23).
- Pétrole, panorama de l'année 2000 et perspectives, par J.-F. Giannesini (5, p. 3).
- Des réservoirs d'électrons aux dendri-

- mères : multiples facettes et applications, par D. Astruc (7-8, p. 3).
- Les verres exotiques et leurs applications, par J. Lucas, C. Boussard-Plédel, H.-L. Ma (7-8, p. 13).
- Journée d'automne de la division Chimie organique, par M. David, F. Pradaux (7-8, p. 20).
- Les biotechnologies appliquées à la chimie, par R. Renac (9, p. 3).
- Les trioxaquinones. Nouvelles molécules antipaludiques comportant un squelette trioxane lié à une 4-aminoquinoléine, par O. Dechy-Cabaret, F. Benoit-Vical, A. Robert, B. Meunier (9, p. 9).
- La granulométrie des aérosols. Quelques idées sur les techniques permettant son obtention, par A. Renoux (9, p. 12).
- Génie chimique dans l'industrie automobile, par E. Fontes, E. Nilsson (10, p. 3).
- Synthèse macromoléculaire et matériaux polymères. Défis et enjeux de demain, par Y. Gnanou (10, p. 9).
- Detection of genetically modified foods. Past and future, par B. Pöpping, H. Broll (11, p. 3).
- Mouvements d'ions métalliques le long de squelettes macrocycliques, par C. Dieleman, C. Jeunesse, D. Matt (11, p. 13).
- Quelques applications des complexes d'inclusion cyclodextrine/substrat, par G. Crini, M. Morcellet, N. Morin (11, p. 18).

Communications

- Analyse quantitative de l'urée dans l'eau par HPLC-APCI-MS-MS et HPLC-ES-MS-MS, par H. Abidi, J.-L. Gass, M.-F. Grenier-Loustalot (4, p. 33).
- Procédés d'élaboration de surfaces sélectives aux rayonnements, par L. Arurault, R.S. Bès, J.-P. Bonino (5, p. 23).
- New archeometric method for wood based on enzymatic biosensor, par L. Campanella, A. Antonelli, G. Favero, M. Tomassetti (10, p. 14).

Dossier : La chimie dans l'atmosphère

- Introduction aux processus chimiques atmosphériques, par G. Mégie (1, p. 7).
- La réactivité chimique de l'atmosphère, par G. Poulet (1, p. 8).
- La modélisation des processus chimiques de la troposphère, par G. Scacchi, F. Battin-Leclerc (1, p. 12).
- Les processus multiphasiques, par P. Mirabel (1, p. 15).

Les bonnes pratiques du labo

- Préparation des échantillons « poids par poids », par F. Azière (5, p. 25).

SFC 2000

Compte rendu (encart au centre du n° 1).

NOUVEAUX

STRATOSPHERES™



Polymer Laboratories

Polymer Laboratories SARL
Centre Silié Marseille Sud, Impasse du Paradou
Bâtiment A4, 13009 Marseille
Tel: 04 91 17 64 00 Fax: 04 91 17 64 01

www.polymerlabs.fr

Resines Scavenger

A Forte Capacité Pour La Synthèse En Solution

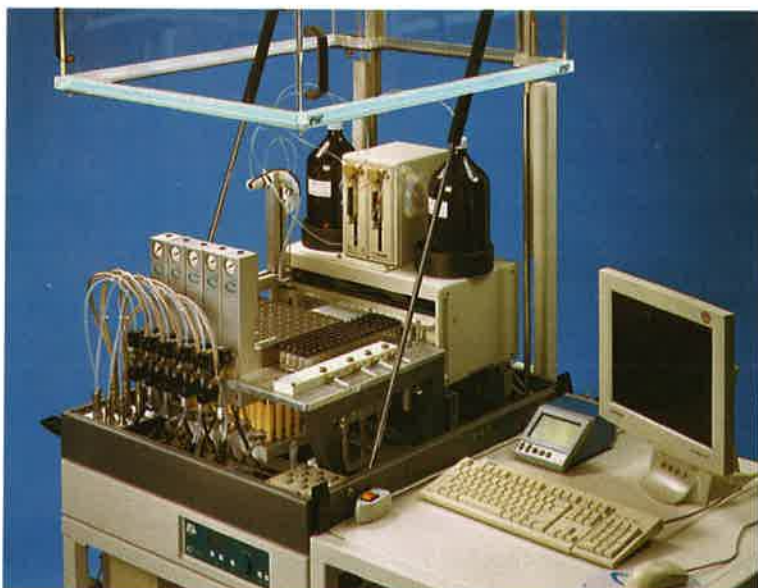
Polymer Laboratories vient de mettre sur le marché une gamme de résines microporeuses « scavenger » à forte capacité pour la synthèse en solution dans la série des résines StratoSpheres™ développées pour la chimie combinatoire et la synthèse peptidique.

Un nouveau kit de démarrage comprenant 10 résines différentes est disponible pour faciliter le choix du support et disposer d'un grand champ d'application. Pour obtenir des renseignements sur notre gamme de produits, visitez notre site internet www.polymerlabs.com/stratospheres, envoyez un message à Support@polymerlabs.fr ou téléphonez nous.

Polymer Laboratories réalise des résines qui possèdent de grandes performances et un excellent rapport qualité-prix pour la synthèse en solution, la chimie combinatoire et la synthèse peptidique.

L'ASW2000P

L'Automate pour la synthèse parallèle sous pression!



L'ASW2000P vous permettra de réaliser des réactions pressurisées.

Des procédures telles que le traitement, l'échantillonnage et l'analyse sont intégrées et réalisables pendant ou après la synthèse.

- Réactions automatisées sous pression.
- Jusqu'à 80 réactions en parallèle.
- Utilisation en parallèle de blocs réactionnels pressurisés et non-pressurisés.
- Haut débit associé à une manipulation facile et sûre.
- Addition de réactifs sous agitation, en chauffant ou en refroidissant sous conditions inertes.

www.chemspeed.com

Chemspeed Ltd. Suisse
Chemspeed Inc. USA Côte Est
Chemspeed Inc. USA Côte Ouest
Chemspeed Ltd. Angleterre

Téléphone +41 61 816 95 00
Téléphone +1 732 329 1225
Téléphone +1 707 251 5529
Téléphone +44 1276 670 668



Multiply your productivity!

RÉPERTOIRE FRANÇAIS

DES INGÉNIEURS

Le **Répertoire français des ingénieurs** est un fichier professionnel qui rassemble les personnes titulaires d'un diplôme d'ingénieur reconnu par l'État et celles reconnues par le monde professionnel comme exerçant réellement ou ayant exercé un métier d'ingénieur.

Ce répertoire électronique a été créé en février 1998 par le CNISF (Conseil National des Ingénieurs et Scientifiques de France), en accord avec les Unions régionales d'ingénieurs et de scientifiques, les principales associations d'anciens élèves d'écoles d'ingénieurs et les associations scientifiques, techniques ou professionnelles françaises.

Le Répertoire recense :

- * Les **Ingénieurs Diplômés (ID)** d'un établissement habilité par le Ministère, chargé de l'Enseignement Supérieur,
- * Les **Ingénieurs Reconnus d'origine Scientifiques (IRS)** d'un haut niveau de formation universitaire scientifique justifiant d'une expérience professionnelle d'au moins 5 ans dans une fonction d'ingénieur,
- * Les **Ingénieurs Reconnus (IR)** d'un moindre niveau de formation scientifique justifiant d'une expérience professionnelle d'au moins 5 ans dans une fonction d'ingénieur.

Ce Répertoire, qui protège l'appellation « Ingénieur » d'usages abusifs, propose aux professionnels exerçant un réel métier d'ingénieur, sans avoir acquis le diplôme correspondant, une dénomination définie et reconnue par la profession. Il facilite, de plus, une reconnaissance professionnelle mutuelle des ingénieurs dans l'Union Européenne.

Cette reconnaissance est extrêmement utile en termes de **mobilité** car elle ajoute une référence extérieure à l'entreprise (en cas de changement de société, de fusion, d'absorption ou de reconversion...). Ceci est particulièrement vrai pour les universitaires (DEA, DESS, docteurs es-sciences) travaillant dans l'industrie, pour les ITA (Ingénieurs Techniciens Administratifs) du CNRS et pour les ingénieurs-maison.

Inscriptions sur le Répertoire

* L'inscription est de droit pour les ingénieurs diplômés d'écoles françaises habilitées par la Commission des titres d'ingénieurs. L'association des anciens élèves de ces écoles (si elle existe, est membre du CNISF et s'est déclarée de « référence ») les inscrit automatiquement et collectivement sans démarche de leur part.

* Tout autre personne, faisant fonction d'ingénieur et souhaitant être reconnue comme tel par inscription sur le Répertoire, doit adhérer à une association de référence (la Société Française de Chimie dans le cas des chimistes) et doit lui présenter un dossier individuel sous la responsabilité de deux parrains, eux-mêmes inscrits au Répertoire.

* La Société Française de Chimie (SFC) a constitué un Comité d'examen des candidatures d'IRS et IR et transmet éventuellement le dossier au Comité National d'Admission au Répertoire. Le Comité de la SFC est présidé par J-B. Leonetti.

Le Comité National d'Admission est composé de 18 personnalités représentatives des associations d'ingénieurs et de scientifiques, des organismes de formation et des employeurs. Il décide ou refuse l'inscription sur le Répertoire ; en cas de refus, il est possible d'avoir éventuellement recours à une procédure d'appel.

Les frais de dossier versés au CNISF se montent à 550 F. La SFC ne demande à ses membres aucune charge supplémentaire pour ce service.

Le répertoire comprend actuellement plus de 380 000 inscrits. Il est accessible sur Internet : <http://www.cnisf.org>

Le Répertoire est relié à l'annuaire électronique de la SFC qui, seule, est habilitée à fournir les adresses personnelles et professionnelles de ses membres.

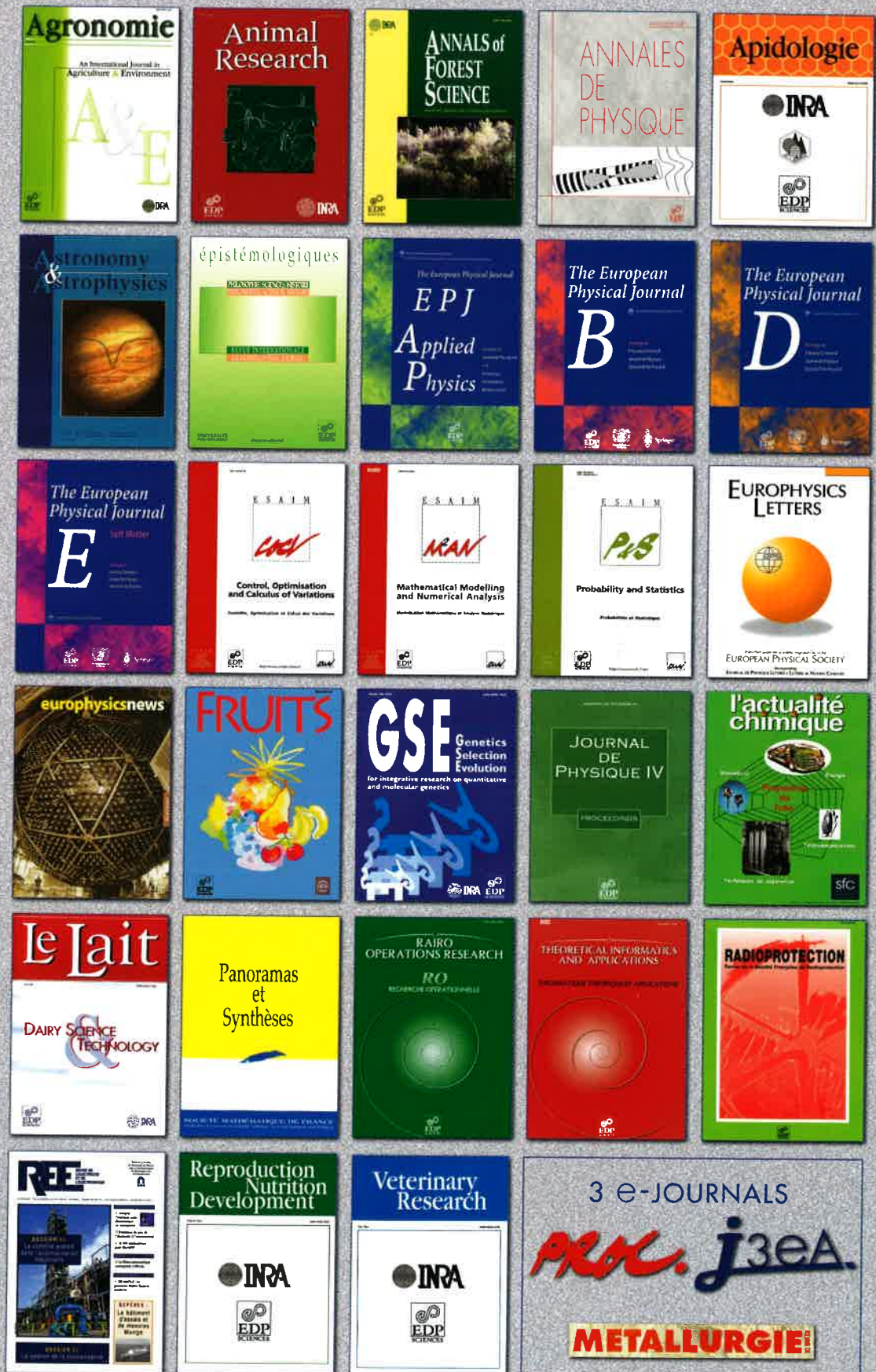
Pour les demandes de dossier de candidature ou toute autre information, contacter :

Mme Nadine COLLIOT. Tél : 01 40 46 71 66. Fax : 01 40 46 71 61. E.mail : adhesion@sfc.fr

Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

An International Scientific Publisher

- Agronomie
- Animal Research
- Annals of Forest Science
- Annales de Physique
- Apidologie
- Astronomy & Astrophysics
- Épistémologiques
- European Physical Journal - Applied Physics (The)
- European Physical Journal B (The)
- European Physical Journal D (The)
- European Physical Journal E (The)
- ESAIM: COCV
- ESAIM: M²AN
- ESAIM: P&S
- ESAIM: Proceedings
- Europhysics Letters
- Europhysics News
- Fruits
- Genetics Selection Evolution
- Journal de l'Enseignement des Sciences de l'Information et des Systèmes
- JP IV - Proceedings
- L'actualité chimique
- Lait (Le)
- Panoramas et Synthèses
- RAIRO: Operations Research
- RAIRO: Theoretical Informatics and Applications
- Radioprotection
- Revue de l'Électricité et de l'Électronique
- Reproduction Nutrition Development
- Revue de Métallurgie
- Veterinary Research



sfc

sfcs



July 8 - 11th 2002
Toulouse - France

SFC Eurochem

Toulouse 2002



Information & Registration : www.sfceurochem.org