

Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

Application à des systèmes de petite capacité

Philippe Schulz. Task-Force Hydrogène-Piles à Combustible, TotalFinaElf

Summary Hydrogen production through small capacity water electrolysis systems

Less than 1% of the world's hydrogen is produced by electrolysis of water, in large plants mainly in connection with hydropower. For users requiring extremely pure hydrogen, electrolysis can be a convenient mean of obtaining the required hydrogen quality, where cheap electricity is available. This paper aims at presenting the latest technical developments of small capacity electrolyzers, that could fuel hydrogen cells or internal combustion engines.

Mots-clés Hydrogène, eau, électrolyse, production, pile à combustible.

Key-words Hydrogen, water, electrolysis, production, fuel cell.

Nous vous présentons ici un article sur la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau qui s'insère dans le numéro spécial « Hydrogène, carburant propre ? Fabrication, stockage, conversion en énergie » réalisé en collaboration avec l'Association Française de l'Hydrogène et publié en décembre dernier (NDLR).

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 essentiellement obtenu à partir d'hydrocarbures – vaporéformage du gaz naturel ou gazéification (résidus pétroliers, charbon, biomasse) – ou encore par électrolyse de l'eau.

Ces différents procédés varient en terme de matière première, de complexité, de rendement, de pureté et de coût de l'hydrogène obtenu. Le choix du procédé de préparation de celui-ci se fait aussi en fonction des débits souhaités et des disponibilités énergétiques locales. De fait, l'électrolyse représente aujourd'hui moins de 1 % de la capacité totale de production de cet hydrogène [1-2] et n'est utilisée que si l'électricité est bon marché et/ou si une pureté élevée de l'hydrogène produit est requise.

Après l'électrolyse industrielle avec des puissances unitaires pouvant aller jusqu'à plusieurs MW, utilisées en secours d'autres moyens de production d'hydrogène (unités chlore-soude) ou encore pour stocker un excédent d'électricité produit par un barrage isolé (usine d'Assouan en Égypte), on assiste aujourd'hui à l'essor des électrolyseurs

de petite capacité, typiquement de 1 à 100 kW [3]. Cette publication a pour objectif de fournir quelques éléments sur le niveau de développement technologique et commercial de ces unités, et d'identifier leur rôle potentiel dans l'introduction de nouvelles technologies consommatrices d'hydrogène combustible (pile à combustible ou moteur thermique), ce que l'on désigne parfois sous le terme de chaîne Hydrogène (figure 1).

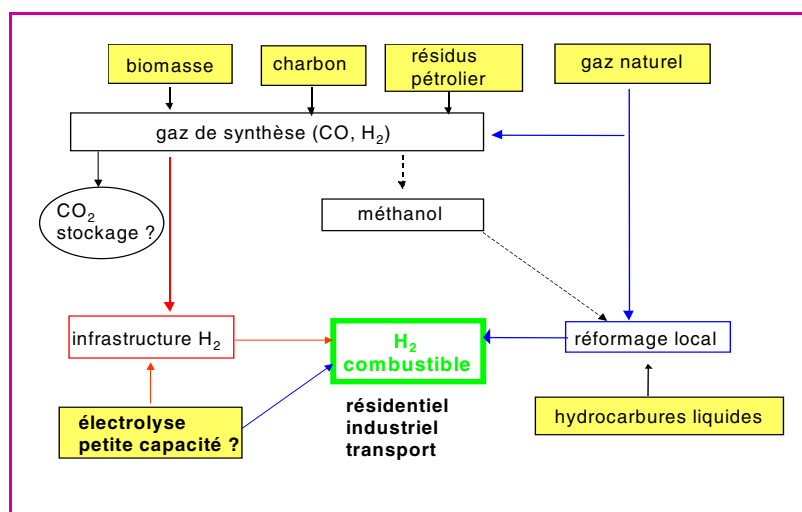
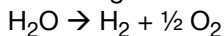


Figure 1 - La chaîne Hydrogène.

Quelques rappels sur l'électrolyse

La décomposition de l'eau par électrolyse s'écrit de manière globale :



avec une enthalpie de dissociation de l'eau :

$$\Delta H = 285 \text{ kJ/mol.}$$

Cette décomposition nécessite un apport d'énergie électrique, dépendant essentiellement de l'enthalpie et de l'entropie de réaction. Le potentiel théorique de la décomposition est de 1,481 V à 298 K. Les valeurs classiques des potentiels de cellules industrielles sont de l'ordre de 1,7 à 2,1 V, ce qui correspond à des rendements d'électrolyse de 70 à 85 %. La consommation électrique des électrolyseurs industriels (auxiliaires compris) est généralement de 4 à 6 kWh/Nm³, et il convient d'éliminer en permanence la chaleur dégagée liée aux irréversibilités [4].

L'alimentation minimale en eau d'un électrolyseur est de 0,8 L/Nm³ d'hydrogène. En pratique, la valeur réelle est proche de 1 L/Nm³. L'eau introduite doit être la plus pure possible car les impuretés demeurent dans l'équipement et s'accumulent au fil de l'électrolyse, perturbant *in fine* les réactions électrolytiques par :

- la formation de boues,
- l'action des chlorures sur les électrodes.

Une spécification importante sur l'eau porte sur sa conductivité ionique (inférieure à quelques $\mu\text{S/cm}$).

Une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes (anode et cathode, conducteurs électroniques) reliées à un générateur de courant continu, et d'un électrolyte (milieu conducteur ionique).

L'électrolyte est généralement une solution aqueuse acide ou basique, une membrane polymère échangeuse de protons ou une membrane céramique conductrice d'ions O^{2-} .

L'**électrolyse industrielle** est réalisée généralement à partir d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium dont la concentration varie en fonction de la température (typiquement de 25 % en masse à 80 °C jusqu'à 40 % à 160 °C). La potasse est préférée à la soude, essentiellement pour des raisons de conductivité supérieure à niveau de température équivalent et de meilleur contrôle des impuretés chlorures et sulfates.

Pour les **électrolyseurs de petite capacité**, il existe de nombreux fournisseurs (une quinzaine identifiée en septembre 2001), proposant des technologies très diversifiées, notamment en terme de nature de l'électrolyte et de technologie associée, allant d'un possible couplage amont avec une alimentation électrique renouvelable (photovoltaïque ou éolien) à la fourniture finale directe d'hydrogène sous pression.

Les technologies en concurrence

Structures monopolaires et bipolaires

Les premiers appareils d'électrolyse disposaient d'électrodes monopolaires avec chaque anode

connectée au pôle positif et chaque cathode au pôle négatif ; les cellules d'électrolyse fonctionnent alors en parallèle. Les systèmes bipolaires, développés ensuite, utilisent des plaques jouant le rôle d'anode d'un côté et de cathode de l'autre ; la conduction s'opère à l'intérieur de l'électrode au travers de son épaisseur, permettant ainsi une limitation de la chute ohmique. Les assemblages bipolaires offrent l'avantage d'une densité de courant plus élevée et d'une meilleure compacité. Cette conception introduit cependant une difficulté supplémentaire : l'électrode présente une face en milieu oxydant (anode) et une en milieu réducteur (cathode). Tous les systèmes industriels, ou presque, reposent sur la technologie bipolaire, alors que quelques fournisseurs d'électrolyseurs de petite capacité proposent encore des structures unipolaires.

Dans tous les cas, les recherches sur les matériaux sont fondamentales. Les cellules d'électrolyse doivent être étanches, isolées électriquement et résistantes à la corrosion dans des conditions de température et pression parfois élevées.

Électrolyte et conditions d'opération

L'électrolyse alcaline classique est proposée en modules de petite capacité (0,5-200 Nm³/h d'hydrogène) par des constructeurs d'électrolyseurs industriels. Les modules comprennent généralement une alimentation électrique, les cellules d'électrolyse (solution de potasse, assemblage mono- ou bipolaire), une unité de purification de l'eau, une unité de déshumidification des gaz, une unité de purification de l'hydrogène, un compresseur et un système de contrôle. Certaines technologies d'électrolyseurs alcalins fonctionnent directement sous pression [4]. Les modules de petite capacité opèrent typiquement de 3 à 30 bar.

L'électrolyse à membrane polymère PEM (proton exchange membrane) conductrice de protons (*figure 2*) est la principale alternative à l'électrolyse alcaline. Les avantages de cette technologie sont la compacité, la simplicité du design et du

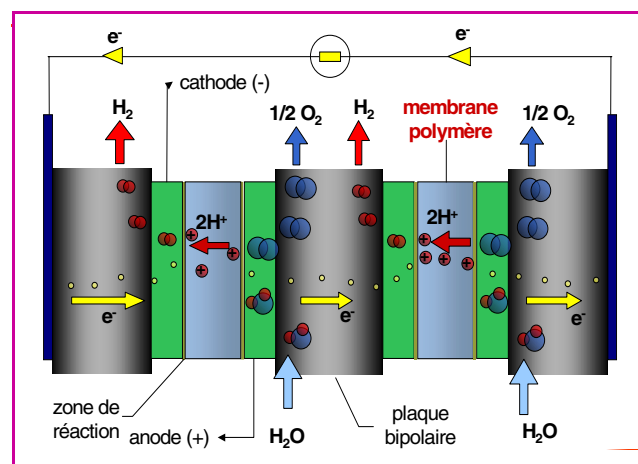


Figure 2 - Électrolyse de l'eau avec membrane polymère échangeuse de protons.

fonctionnement et la limitation des problèmes de corrosion. Cependant, le coût de la membrane polymère (3-30 mm d'épaisseur, environ 100 €/m²) et l'utilisation d'électro-catalyseurs à base de métaux nobles conduisent à des équipements plus onéreux que les électrolyseurs alcalins de même capacité. L'électrolyse à membrane polymère est considérée par beaucoup comme une technologie d'avenir, car elle peut bénéficier des nombreux développements sur les piles à combustible de technologie PEM et de la réduction des coûts associée. L'électrolyse à membrane polymère de petite capacité est d'ores et déjà une technologie mature, utilisée depuis plusieurs dizaines d'années pour des applications sous-marines et spatiales (génération d'oxygène). Ces unités peuvent opérer de la pression atmosphérique à plusieurs dizaines de bar, voire au-delà de 100 bar.

Il convient enfin de mentionner l'électrolyse sur membrane alcaline, connue sous le nom de IMET[®] (inorganic membrane electrolysis technology) [5], avec plusieurs dizaines d'unités de petite capacité commercialisées depuis 1989.

Actuellement, il n'existe pas encore de normes ou de codes sur la conception ou l'installation d'électrolyseur de petite capacité ; des projets sont cependant en discussion, notamment au sein de l'ISO TC 197, dédié aux technologies de l'hydrogène.

Hydrogène combustible : le temps des démonstrations

La fourniture d'hydrogène par des électrolyseurs de petite capacité permet de couvrir des applications allant du laboratoire (hydrogène destiné aux chromatographes en phase gaz), à la chimie fine, la microélectronique, voire **l'alimentation de véhicules consommant de l'hydrogène** qui nous intéresse plus particulièrement dans cet article.

Il n'existe à ce jour qu'une dizaine de stations, à l'échelle mondiale, délivrant de l'hydrogène, toujours pour des applications captives (flottes professionnelles) voire privées (à usage exclusif de constructeurs automobiles). Aucune n'est en service en France. Ce caractère très confidentiel est imputable au faible nombre de véhicules potentiellement concernés et à l'absence de réglementation spécifique sur l'hydrogène combustible « automobile ».

Nous entrons donc dans la phase essentielle d'apprentissage et d'intégration d'une technologie dans son environnement opérationnel, économique et social. Dans cette phase sensible, il apparaît donc utile



Figure 3 - Électrolyseur Hogen[®] 40 (Proton Energy Systems).

d'opérer, autant que possible, dans le « monde réel » afin d'optimiser le retour d'expériences dans toutes ces dimensions. C'est le choix de TotalFinaElf qui est partenaire de SunLine Transit [6-7], une compagnie de bus californienne qui opère depuis juillet 2000 plusieurs unités de production d'hydrogène, dont deux électrolyseurs de technologies alcalines. L'un des électrolyseurs est couplé à un ensemble photovoltaïque, d'une puissance nominale de 37 kW, ce qui permet une production renouvelable d'hydrogène. Celui-ci alimente une flotte limitée de véhicules à hydrogène ainsi que deux bus fonctionnant avec de l'Hythane, mélange d'hydrogène (15 % en volume) et de gaz naturel. Il est encore évidemment trop tôt pour dresser un bilan technique de l'opération. Celui-ci portera non seulement sur les performances des électrolyseurs et des auxiliaires, mais également sur la fiabilité dans le temps des équipements, leur opérabilité, la maintenance requise et la qualité de charge dans des réservoirs sous pression.

TotalFinaElf étend également cette approche à l'Europe en participant à la mise en place d'une infrastructure hydrogène à Berlin, avec l'installation du premier électrolyseur de type PEM (Hogen[®] 40, Proton Energy Systems) pour fourniture d'hydrogène combustible sur le continent (figure 3).

TotalFinaElf étend également cette approche à l'Europe en participant à la mise en place d'une infrastructure hydrogène à Berlin, avec l'installation du premier électrolyseur de type PEM (Hogen[®] 40, Proton Energy Systems) pour fourniture d'hydrogène combustible sur le continent (figure 3).

L'hydrogène par électrolyse de petite capacité : oui, mais à quel coût ?

Évoquer la distribution d'un nouveau combustible, même à un stade préliminaire, exige non seulement une analyse du cycle de vie, mais aussi une analyse économique globale (coût capital, coûts opératoires et maintenance). Quelques études ont été publiées à ce jour [2-3, 8]. Le coût de l'hydrogène produit localement par électrolyse est d'abord et avant tout lié à celui de l'électricité et à son mode de production. Dans le cas d'une électricité « verte », ce sont les coûts en capitaux du système renouvelable (photovoltaïque, éolien...) qui influenceront. Les chiffres varient, selon les auteurs et les hypothèses retenues (taille et performances de l'unité, coût capital...), entre 10 et 40 \$/GJ, avec un assez large consensus autour de 15-25 \$/GJ.

Nous nous sommes livrés à un exercice similaire sur la base d'hypothèses élaborées en interne et de coûts réels actuels fournis par des constructeurs d'électrolyseurs de petite capacité et nous aboutissons effectivement à des valeurs comparables. Ces résultats sont rapportés figure 4 en fonction du coût de l'électricité, en mettant en évidence le coût équivalent essence (en FF/L... hors taxes) à performances

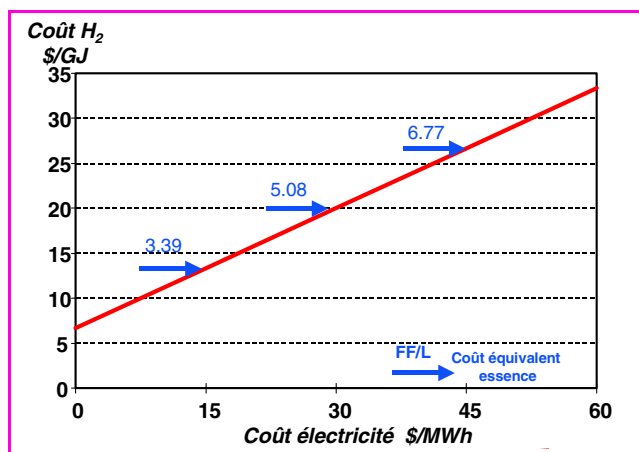


Figure 4 - Coût de l'hydrogène en fonction de l'électricité.

énergétiques équivalentes. Ces chiffres sont à considérer avec prudence, compte tenu du faible retour d'expérience sur les performances réelles de ces systèmes et des coûts associés, mais montrent qu'une analyse économique, même préliminaire, ne permet pas de disqualifier cette nouvelle filière qui reste encore à développer, notamment pour des applications captives.

Perspectives

L'intérêt de l'utilisation de l'hydrogène comme combustible réside dans la diversité des sources d'approvisionnement ainsi que dans l'impact possible sur l'environnement. La production locale par voie électrolytique sur des systèmes de petite capacité est une voie qui doit être examinée, ce que s'emploie à effectuer TotalFinaElf dans le cadre de projets de démonstration. N'oublions pas qu'un litre d'eau contient suffisamment d'hydrogène pour produire théoriquement 2 kWh d'électricité, via une pile à combustible présentant un rendement de 45 %.

Néanmoins, seules les validations des performances dans un cadre opérationnel, associées à une analyse environnementale (cycle de vie, bilan énergétique, émissions) et économique, permettront d'engager durablement cette technologie vers une exploitation commerciale.

Remerciements

L'auteur tient à remercier l'Association Lorraine pour la Promotion de l'Hydrogène et de ses Applications (ALPHEA) ainsi que Proton Energy Systems et Diamond Lite, pour les informations fournies.

Références

- [1] Andreassen K., Hydrogen production by electrolysis, *Hydrogen Power: Theoretical and Engineering solutions*, Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, **1998**.
- [2] Padro C.E.G., Putsche V., Survey of the Economics of Hydrogen Technologies, *National Renewable Energy Laboratory Technical Report*, **1999**, TP-570-27079.
- [3] Thomas C.E., James B.D., Lomax Jr F.D., Kuhn Jr I.F., Fuel options for the fuel cell vehicle: hydrogen, methanol or gasoline?, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2000**, 25, p. 551.
- [4] Damien A., *Hydrogène par électrolyse de l'eau*, J6366, Techniques de l'Ingénieur, **1992**.
- [5] Brevet EP 0232923 - Hydrogen Systems NV.
- [6] www.sunline.org
- [7] Clapper Jr W.C., Cromwell III R., SunLine Transit Agency quantifies Hydrogen demonstration projects, *Proceedings of the 12th annual US Hydrogen meeting*, **2001**, p. 171.
- [8] Vock A., Maloney T., Mitlisky F., Shiepe J., PEM Electrolysis-based refueling stations for Hydrogen fueled vehicles, *Proceedings of EVS 18*, Berlin, **2001**.



Philippe Schulz

est chef du Programme technologies chez TotalFinaElf*.

* 24 cours Michelet, 92069 Paris La Défense Cedex.
E-mail : philippe.schulz@totalfinaelf.com