

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Amar Telidji - Laghouat
Faculté de Science et Technologie Département de Génie Mécanique



Mémoire pour l'obtention du diplôme :

Master en Génie Mécanique

Option :

Énergies Renouvelables

Présenté par :

Said KOUIDRI et Abderrazak BEDOUI

Thème :

**Etude comparative entre les procédés de
production d'hydrogène : électrochimique,
thermochimique et hybride.**

Soutenu devant le jury composé de :

Mr. Lakhder Hachani	Président	Université de Laghouat
Mr. Bouali Belkacem	Examineur	Université de Laghouat
Mr. Ahmed Bensenouci	Encadreur	Université de Laghouat
Mr. AbdelHakim Merdjani	Doctorat Co- Encadreur	

Promotion Juin 2024

ملخص

يعد الهيدروجين حاليًا ناقلاً مهمًا للطاقة لتلبية احتياجات الطاقة في المستقبل، ويُعد إنتاج الهيدروجين من تحلل الماء تقنية مثيرة للاهتمام لإنتاج الطاقة النظيفة التي لديها القدرة على أن تكون تنمية مستدامة بامتياز، وفي الوقت الحاضر تركز تقنيات الإنتاج على نطاق صناعي بشكل رئيسي على إصلاح بخار الميثان ومع ذلك تنبعث من هذه التقنية كميات كبيرة من ثاني أكسيد الكربون، الذي يعتبر المساهم الرئيسي في ظاهرة الاحتباس الحراري العالمي، الهدف الرئيسي لهذا العمل هو مقارنة دورة كيميائية حرارية كيميائية نقية تعتمد على المغنيسيوم والكلور (Mg-Cl) مع نسختها الكيميائية الحرارية الكهربائية من حيث قدرتها على إنتاج الهيدروجين. ويجري البحث في التفاعلات الكيميائية الفردية لكل نوع من الدورتين، وأظهر تحليل يستند إلى المبدئين الأول والثاني للديناميكا الحرارية ودراسة بارامترية للمتغيرات المختلفة أن الدورة الكيميائية الحرارية البحتة ذات كفاءة منخفضة تبلغ 12.7%، وأظهرت النتائج أن كفاءة الدورة الكهرو-كيميائية الحرارية الكيميائية تتراوح بين 21% و25%، اعتمادًا على كفاءة عملية التحليل الكهربائي، وبالتالي فإن الهيدروجين المنتج باستخدام الدورة الهجينة هو ضعف كفاءة الهيدروجين المنتج بواسطة الدورة الكيميائية الحرارية البحتة.

Abstract:

Hydrogen is currently an important energy vector for meeting future energy needs. The production of hydrogen from the decomposition of water is an interesting technique for producing clean energy that has the potential to be an outstanding sustainable development. At present, industrial-scale production technologies are focused mainly on steam reforming of methane. However, this technology emits considerable quantities of carbon dioxide, considered to be the main contributor to the global greenhouse effect. The present work focuses on comparing a pure thermochemical cycle based on magnesium and chlorine (Mg-Cl) with its electro-thermochemical version, according to their ability to produce hydrogen. The individual chemical reactions of each type of both cycles are investigated. An analysis according to the first and second principles of thermodynamics and a parametric study of the various quantities shows that the purely thermochemical cycle has a low efficiency evaluated at 12.7%. The results showed that the electro-thermochemical cycle has an efficiency ranging from 21% to 25%, depending on the efficiency of the electrolysis operation. Hydrogen production using the hybrid cycle is therefore doubles that of the pure thermochemical cycle.

Résumé:

Actuellement l'hydrogène constitue un important vecteur énergétique pour répondre aux besoins futurs en matière d'énergie. La production d'hydrogène à partir de la décomposition de l'eau, constituée une intéressante technique de produire de l'énergie propre qui possède un potentiel d'être par excellence un développement durable. Présentement, les technologies de production à l'échelle industrielle sont concentrées principalement sur le reformage de la vapeur du méthane. Cependant, cette technologie émette des quantités considérables de dioxyde de carbone, considéré comme le principal responsable du phénomène de l'effet de serre global. Le présent travail consiste principalement à comparer un cycle thermochimique pur à base de magnésium et de chlore (Mg-Cl) avec sa version électro-thermochimique suivant leur capacité de produire de l'hydrogène. Des recherches sur les réactions chimiques individuelles de chaque type des deux cycles sont menées. Une analyse suivant le premier et le second principe de la thermodynamique et une étude paramétrique des différentes grandeurs montre que le cycle purement thermochimique possède un rendement faible évalué à 12.7%. Les résultats ont montré que le cycle électro-thermochimique possède un rendement allant de 21% à 25% dépendamment de l'efficacité de l'opération d'électrolyse. Donc la production de l'hydrogène utilisant le cycle hybride représente le double par rapport à l'hydrogène produit par le cycle thermochimique pur.

Remerciements

Tout d'abord, Nous remercions le grand Dieu de nous avoir guides dans la bonne direction tout au long de notre vie et qui nous a donné le courage, la volonté et la force de compléter ce modeste travail scientifique.

فאלلهم لك الحمد كما ينبغي لجالل وجهك وعظيم سلطانك.

Nous remercions notre superviseur, Prof. Ahmed Bensenouci qui ne nous a pas épargné en nous donnant des conseils et des informations, Qui a passé un temps précieux avec nous dans ce travail avec son noble esprit scientifique et sa modestie. Nous remercions notre Co-encadreur Docteur Abdel Hakim Merdjani pour son aide précieuse durant toute la période de réalisation de ce travail.

Et les membres de jury d'avoir accepté de juger notre travail:

Mr. Lakhder Hachani

Mr. Bouali Belkacem

Nous remercions chaleureusement tous les enseignants du département de génie mécanique pour leur aide et leurs conseils.

Nous tenons également à remercier nos collègues diplômés de premier cycle qui nous ont toujours encouragés et partagé avec nous un moment précieux de discussions informatives qui a toujours été utile pour faire progresser les travaux de ce mémoire.

Enfin, nous tenons à remercier toutes les personnes qui nous ont aidés directement ou indirectement dans la réalisation de cette thèse.

Nous exprimons également notre gratitude à tous les amis par son nom.

Dédicace

Tous les mots ne peuvent exprimer amour, respect et gratitude...

Je dédie donc cette humble thèse à celle que la prière d'elle m'a aidée dans ma vie, ma Mère bien-aimée.

Cher Père, je vous suis reconnaissant du soutien, du sacrifice et de tous les efforts que vous avez faits pour m'éduquer, ainsi qu'à ma sœur, pour le soutien et pour m'encourager tout au long de mes études.

Et à toute ma famille et mes proches , mes amis pour son soutien morale, mon pote et binôme dans ce travail ABDERRAZAK BEDOUI qui m'a beaucoup aidé.

Je veux remercier tous les professeurs qui ont contribué à mon éducation et à ma formation et surtout notre encadreur Pr. Ahmed BENSENOUCI.

J'aimerais également remercier le Dr. Abdelhakim Merdjani Cela nous a beaucoup aidés avec les mots et les actes.

À tous mes camarades de classe depuis 2019 avec qui j'ai eu les meilleurs moments durant .

SAID

Dédicace

Mes parents chéris, Je vous dédie ce mémoire en signe de reconnaissance profonde pour votre amour inconditionnel et votre soutien indéfectible. Vous avez été mes piliers de force et mes sources d'inspiration tout au long de mon parcours académique. Votre foi en mes capacités m'a permis de persévérer et d'atteindre mes objectifs.

À mes frères et sœurs bien-aimés, Merci pour votre compréhension et vos encouragements constants. Vous avez illuminé mon chemin d'étude et m'avez aidé à surmonter les obstacles. Votre présence dans ma vie est un véritable trésor

À mes professeurs émérites, Je vous exprime ma sincère gratitude pour votre savoir, votre guidance et vos précieux conseils. Vous avez joué un rôle crucial dans mon développement intellectuel et personnel. Vos enseignements ont façonné ma vision du monde et m'ont permis d'exceller dans mon domaine d'études.

À mes amis extraordinaires, Merci pour votre amitié indéfectible et votre soutien émotionnel. Vous avez rendu mon parcours académique plus agréable et enrichissant. Votre présence à mes côtés a été une source de motivation et de joie inestimable.

Avec toute ma gratitude et ma profonde appréciation.

ABDERRAZAK

Table des matières

Résumé:	IV
Remerciements.....	V
Dédicace	VI
Liste des abréviations.....	X
Liste de tableaux	XII
Liste de figures.....	XIII
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 :GENERALITES SUR L’HYDROGENE	
1.1 INTRODUCTION.....	5
1.2 LES AVANTAGES D’HYDROGENE	5
1.3 LES INCONVENIENTS DE L’HYDROGENE.....	6
1.4 LES CARACTERISTIQUES DE L’HYDROGENE	7
1.5 UTILISATION DE L’HYDROGENE	8
1.5.1 ALIMENTATION AUTONOME.....	8
1.5.2 INDUSTRIE CHIMIQUE	9
1.5.3 TRANSPORTS	9
CHAPITRE 2 : DIFFERENTES METHODES DE PRODUCTION D’HYDROGENE	
2.1 INTRODUCTION	11
2.2. LE VAPO-REFORMAGE	11
2.3. CYCLES THERMOCHIMIQUES	12
2.3.1 CYCLE IODE-SOUFRE (I-S).....	12
2.3.2 CYCLE DE WESTINGHOUSE.....	13
2.3.3 CYCLE UNIVERSITY OF TOKYO -3 (UT-3).....	14
2.4 ELECTROLYSE	15
2.4.1 BREF HISTORIQUE SUR L’ELECTROLYSE.....	15
2.4.2 LES DIFFERENTES TECHNOLOGIES D’ELECTROLYSEURS	16
2.5 COMPARAISON DES DIFFERENTES TECHNOLOGIES	22
CHAPITRE 3 : ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU CYCLE THERMOCHIMIQUE ET ELECTROTHERMOCHIMIQUE	
3.1 INTRODUCTION	12
3.2 CYCLES THERMOCHIMIQUES	12
3.3 ANALYSE DU CYCLE THERMOCHIMIQUE A BASE DE MAGNESIUM ET DE CHLORE.....	14
3.3.1 DIFFERENTES CONFIGURATIONS EXISTANTES DU CYCLE Mg-Cl	15
3.3.2 DESCRIPTION DU CYCLE THERMOCHIMIQUE ETUDIE	16
3.3.3 ANALYSE DE FAISABILITE DES REACTIONS CHIMIQUES	18
3.3.4 ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU CYCLE.....	20
3.4.5 ANALYSE ENERGETIQUE ET EXERGETIQUE DES REACTIONS DU CYCLE ETUDIE	25
3.4.6 ANALYSE DES RENDEMENTS.....	27

Chapitre 4: DISCUSSION DES RESULTATS

4.1 DISCUSSION DES RESULTATS	30
4.1.1 DISCUSSION DES RESULTATS DE L'ETAPE 1 :.....	30
4.1.2 DISCUSSION DES RESULTATS DE L'ETAPE 2	32
4.1.3 DISCUSSION DES RESULTATS DE L'ETAPE 3.....	35
4.2 RENDEMENT DU CYCLE THERMOCHIMIQUE	37
4.3. ETUDE DU CYCLE HYBRIDE (ELECTRO-THERMOCHIMIQUE) A BASE DE MAGNESIUM ET DE CHLORE	38
4.3.1 VERSION HYBRIDE DU CYCLE ETUDIE.....	39
4.3.2 RENDEMENT DU CYCLE HYBRIDE.....	43
CONCLUSION	45
Références Bibliographiques	46
Annexe	50

Liste des abréviations :

PEM : Proton Exchange Membrane

UT-3 : University of Tokyo-3

PCS_{H2} : le pouvoir calorifique supérieur de l'hydrogène

Lettres Latines :

C_p : Capacité calorifique molaire à pression constante [kJ.kmol⁻¹.K⁻¹]

C_v : Capacité calorifique molaire à volume constant [kJ.kmol⁻¹.K⁻¹]

G : Enthalpie libre de Gibbs [kJ]

g : Enthalpie de Gibbs spécifique [kJ.kmol⁻¹]

\bar{g}° : Enthalpie de Gibbs de formation [kJ.kmol⁻¹]

H : enthalpie [kJ]

\bar{h} : Enthalpie spécifique [kJ.Kmol⁻¹]

\bar{h}_f° : Enthalpie spécifique de formation aux conditions standards [kJ.Kmol⁻¹]

\bar{h}° : Enthalpie spécifique sensible aux conditions standards [kJ.kmol⁻¹]

K_p : la constante d'équilibre dans les gaz parfaits.

N : nombre de moles [Mol]

M : masse molaire [kg.kmol⁻¹]

m : Débit massique [kg.s⁻¹]

P₀ : Pression de référence standard [atm]

Q : Chaleur [kJ]

R : Constante des gaz parfait

S : Entropie [kJ.K⁻¹]

\bar{s} : Entropie spécifique [kJ.kmol⁻¹.K⁻¹]

\bar{s}_0 : Entropie spécifique sensible aux conditions standards [kJ.kmol⁻¹.K⁻¹]

T₀ : Température de référence standard [K]

U : l'énergie interne KJ

V : Volume [m³]

V_i : Vitesse d'écoulement

[m/s]

W : Le travail mécanique

[kJ]Z

z: Hauteur [m]

X : l'exergie

$\bar{x}_{dét}$: l'exergie détruite

\bar{x}^{chm} :l'exergie chimique

η_{ex} : rendement exergetique

η_{en} : rendement énergétique

Liste de tableaux

Tableau 1.1: Les Caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène. [4]	7
Tableau 2.1: Avantages et inconvénients de cette technique [19]	22
Tableau 3.1 : Principaux pays et institutions développant les cycles thermochimiques	27
Tableau 3.2 : Différentes configurations du cycle Mg-Cl [22]	28
Tableau 3.3 : Différentes étapes et réactions chimiques du cycle thermochimique étudié	28
Tableau 3.4 : Différents coefficients de l'équation de Shomate pour différents composés.,[25]	35
Tableau 3.5 : Enthalpie et entropie standard spécifique des composés de la réaction chimique	35
Tableau 3.6 : Fonction de Gibbs et exergie chimique standard spécifique des composés de la réaction chimique	37
Tableau 4.1 : Rendements exergétiques des étapes du cycle thermochimique pour des températures de réaction et ambiantes spécifiées et à la pression atmosphérique.	49
Tableau 4.2: Différentes étapes et réactions chimiques du cycle thermochimique étudié	52
Tableau 4.3 : Différentes étapes et réactions chimiques du cycle hybride étudié	52
Tableau 4.4: Rendements exergétiques des étapes du cycle électro-thermochimique pour des températures de réaction et ambiantes spécifiées et à la pression atmosphérique.	55

Liste de figures

Figure1.1 : L'accident de l'Hindenburg – Source Sam Shere (1905 – 1982	6
Figure 1.2: Les sources d'H ₂ et son utilisation	8
Figure2.1: Principe du vapo-reformage	12
Figure2.2: principe de l'électrolyse alcaline	17
Figure 2.3 : principe schématique de l'électrolyse PEM.	20
Figure 2.4 : Principe de l'électrolyse à haute température selon le type d'électrolyte.	21
Figure 3.1 : Schéma simplifié du cycle thermochimique de production d'hydrogène	25
Figure 3.2 : Schéma simplifié du cycle électro- thermochimique de production d'hydrogène	25
Figure 3.3 : Plage de température des cycles thermochimiques et hybrides suivant le nombre d'étapes	26
Figure 3.4. Diagramme de fonctionnement du cycle Mg-Cl étudié	29
Figure 3. 5: Variation de ΔG en fonction de la température de la réaction pour la réaction 3.4.	31
Figure 3.6: Variation de ΔG en fonction de la température de la réaction pour la réaction 3.5	31
Figure 3.7: Variation de ΔG en fonction de la température de la réaction pour la réaction 3.6	31
Figure4.1: Variation de la chaleur de réaction en fonction de la température dans les travaux de la référence [26]	42
Figure 4.2: Variation de la chaleur de réaction en fonction de la température de la réaction.	42
Figure 4. 3 : Variation de l'exergie détruite en fonction de la variation de température de réaction pour plusieurs valeurs de températures ambiantes.	43
Figure 4.4: Variation du rendement exergétique en fonction de la variation de température ambiante pour différentes températures de réaction.	44
Figure 4.5 : Variation de la chaleur de réaction en fonction de la température de la réaction.	44
Figure 4.6 : Variation de l'exergie détruite en fonction de la variation de température de réaction pour plusieurs valeurs de température ambiante	45
Figure 4.7 : Variation du rendement exergétique en fonction de la variation de température de la réaction pour différentes températures ambiantes.	45
Figure 4.8 : Variation du rendement exergétique en fonction de la variation de température ambiante pour différentes températures de réaction.	46
Figure 4.9: Variation de l'exergie détruite en fonction de la variation de température ambiante pour plusieurs valeurs de température de réaction.	46
Figure 4.10: variation du rendement exergétique en fonction de la variation de température de réaction pour plusieurs valeurs de température ambiante et pour une pression constante P=3bars.	47
Figure 4. 11: Variation du rendement exergétique en fonction de la variation de température de réaction pour plusieurs valeurs de température ambiante et pour une	47

pression constante $P=10\text{bars}$.

Figure 4.12 : Variation de la chaleur de réaction en fonction de la température	48
Figure 4.13 : Variation de l'exergie détruite en fonction de la variation de température de réaction pour plusieurs valeurs de température ambiante	48
Figure 4.14 : Variation du rendement exergétique en fonction de la variation de température de la réaction pour différentes températures ambiantes.	49
Figure 4.15 Réduction de l'énergie de Gibbs en utilisant de l'énergie électrique	51
Figure 4.16. Diagramme de fonctionnement du cycle électro-thermochimique ou hybride proposé La nouvelle réaction s'écrit comme suite	52
Figure 4.17 : Schéma simplifié de l'électrolyseur utilisé pour l'électrolyse du MgCl_2	53
Figure 4.18 : Schéma simplifié de l'unité de production d'hydrogène du cycle hybride proposé	54

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

PROBLEMATIQUE

La société moderne exige de nombreux types de services pour maintenir un bon niveau de vie ; tel que l'électricité, l'eau chaude, le chauffage et la climatisation des locaux, les combustibles pour les moyens de transport, divers produits chimiques et matériaux...etc. Les méthodes traditionnelles de production de ces produits sont essentiellement alimentées par la combustion de combustibles fossiles, ce qui contribue à la pollution de l'air, de l'eau et du sol.

La demande énergétique mondiale en accroissement rapide et les bouleversements climatiques provoquant des catastrophes telle que les tremblements de terre, les tsunamis, les taux pluviométriques anormaux, la fonte des glaciers polaires...etc., dus aux émissions des gaz à effet de serre ont motivé les gouvernements de la majorité des pays surtout industrialisés à chercher une autre alternative aux énergies conventionnelles et limitées ainsi des menaces d'ordre planétaire. La solution à ces problèmes est sans doute l'utilisation des énergies renouvelables telle que l'énergie solaire, l'énergie éolienne, la géothermie, l'énergie d'hydrogène, l'hydroélectricité, la biomasse, l'énergie des vagues...etc. Bien qu'une grande partie des ressources énergétiques naturelles disponibles telles que l'énergie solaire, géothermique, hydroélectrique et éolienne soient limitées en raison de leur fiabilité, de leur qualités, de leur quantités et de leur densités.

Actuellement l'hydrogène constitue un important vecteur énergétique pour répondre aux besoins énergétiques futurs. L'hydrogène est abondant sur la terre, mais seulement sous forme liée chimiquement avec d'autres éléments chimiques. Pour que l'hydrogène soit utile en tant que support d'énergie, sa liaison chimique doit être brisée pour l'obtenir sous forme d'élément pur. Cependant, un apport énergétique substantiel est nécessaire pour obtenir de l'hydrogène pur lié aux autres atomes.

La production d'hydrogène à partir de la décomposition de l'eau, constituée une intéressante technique de produire de l'énergie propre qui possède un potentiel d'être par excellence un développement durable. Présentement, les technologies de production à l'échelle industrielle sont concentrées principalement sur le reformage de la vapeur du méthane. Cependant, les usines utilisant cette technologie émettent des quantités considérables de dioxyde de carbone, considéré comme le principal responsable du phénomène de l'effet de serre global. Les procédés de

production d'hydrogène réputées d'être écologiques et durables sont la décomposition de la molécule de l'eau par voies thermochimiques ainsi que par l'électrolyse. Les cycles thermochimiques sont plus rentables que l'électrolyse car ce dernier processus consomme énormément d'électricité.

OBJECTIFS :

L'objectif principal de cette étude est de comparer la production d'hydrogène entre trois types de procédés. Un procédé à base d'un cycle thermochimique pur, un procédé à base d'un cycle électrothermochimique (hybride) et finalement un procédé à base d'un cycle électrochimique pur. Concernant le cycle électrochimique ou la séparation de la molécule de l'eau par électrolyse, nous avons entamé l'étude avec le logiciel DWSIM mais malheureusement les résultats obtenus n'étaient pas logiques c'est pour cette raison nous avons abandonné cette partie. Dans la présente étude, on se contente juste à la comparaison entre un cycle thermochimique et un cycle électrothermochimique sur le plan de leurs efficacités à produire l'hydrogène.

Le présent travail consiste principalement à comparer un cycle thermochimique pur à base de magnésium et de chlore (Mg-Cl) avec sa version électrothermochimique sur leur capacité à la production d'hydrogène. Des recherches sur les réactions chimiques individuelles de chaque type de cycle sont menées. Les données sont introduites au logiciel de simulation énergétique Engineering Equations Solver (EES) pour évaluation thermodynamique et des études paramétriques.

Les deux versions du cycle étudié pourront utiliser de l'énergie solaire ou n'importe quelle source thermique, telle que la chaleur dégagée par les gaz d'échappement des moyens de transport ou des turbines à gaz pour son fonctionnement. Les méthodes choisies pour l'analyse des deux cycles sont les méthodes énergétiques et exergétiques. La combinaison de ces méthodes est très efficace pour l'analyse, la faisabilité et l'optimisation des systèmes énergétiques.

PLAN DU MEMOIRE :

L'organisation de ce manuscrit est présentée en quatre sections principales à savoir :

Une introduction complète présentant les différents volets de ce travail, qui sont, la problématique et les motivations qui nous ont poussés à entamer ce travail, ainsi que les objectifs tracés au début de cette étude et les résultats obtenus.

Le chapitre un est consacré à l'identification de l'élément hydrogène, il débute par un bref historique commençant par la découverte de cet élément et jusqu'à son utilisation comme énergie alternative aux énergies conventionnelles. Une liste détaillée des caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène est exposée. Il vient en suite un bref aperçu sur les techniques de production de l'hydrogène, son utilisation dans les différents secteurs de la vie ainsi que les méthodes de stockage possibles.

Le deuxième chapitre parle sur la plupart des méthodes de production d'hydrogène, puisque environ 97% de l'hydrogène produit à travers le monde vient de la transformation des hydrocarbures, donc la première partie de ce chapitre traite les différents procédés utilisés pour extraire de l'hydrogène à partir des combustibles fossiles. D'autres techniques de production d'hydrogène renouvelables sont mentionnées telle que l'électrolyse....etc.

Dans la troisième section de ce mémoire, une étude thermodynamique approfondie basée sur le bilan de masse, d'énergie, d'entropie, d'exergie et des systèmes chimiquement réactifs est appliquée aux différentes réactions chimiques de ce cycle. Une étude paramétrique des différentes grandeurs est exécutée dans le but d'optimiser le cycle au maximum de point de vue performance. A la fin de ce chapitre la version électro-thermochimique est proposée est étudiée. Ce changement de caractère du cycle va baisser la consommation en matière de chaleur et par conséquent cela va contribuer à la hausse du rendement de ce dernier.

Le chapitre quatre est consacré aux discussions des résultats obtenus

Et finalement une conclusion générale incluant beaucoup de constatations tirées des études entamées dans ce manuscrit.

CHAPITRE 1 :
GENERALITES SUR
L'HYDROGENE

CHAPITRE 1 :GENERALITES SUR L'HYDROGENE

1.1 INTRODUCTION

Le nom hydrogène vient des deux mots : hydro = eau, et gène = générateur, donc le mot hydrogène signifie « générateur d'eau », c'est l'élément le plus abondant dans l'univers (Il compose 75% de la masse de toute la matière dans les étoiles et les galaxies.), c'est le carburant du soleil (chaque seconde 620 millions de tonnes d'hydrogène sont converties en 615,7 millions de tonnes d'hélium), Jupiter est constitué de 99,8% d'hydrogène et d'hélium. L'hydrogène est un gaz diatomique, tient la première place dans la classification de Mendeleïev, il possède la plus simple structure atomique (un proton dans son noyau et un électron dans son atome) .

Mais le dihydrogène H₂ n'existe pratiquement pas dans la nature : il n'est présent dans l'atmosphère qu'à l'état de traces. Le dihydrogène est un vecteur énergétique : il doit être dissocié avant d'être utilisé ou stocké [1].

1.2 LES AVANTAGES D'HYDROGENE

En effet, les avantages de l'hydrogène sont nombreux:

- c'est un atome très abondant sur Terre (inclus dans la molécule d'eau) .
- c'est la molécule la plus énergétique : 120 MJ/kg, soit 2,2 fois le gaz naturel.
- il n'est ni polluant, ni toxique .
- sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau .
- c'est le plus léger des gaz ce qui est un facteur positif vis à vis de la sécurité (grandevitesse de diffusion dans l'air) .
- son transport est aisé (en particulier par pipes).
- ses modes de production sont variés et il est le combustible idéal des piles à combustible (lemoyen le plus efficace pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique) [2].

1.3 LES INCONVENIENTS DE L'HYDROGENE

- Le principal désavantage de l'hydrogène est que son utilisation reste relativement coûteuse.
- Il est très abondant sur terre sous forme atomique (associé à l'oxygène et au carbone le plus souvent) mais très rare sous forme moléculaire H_2 , il faut donc l'extraire.
- Il est inodore et incolore, ce qui ne facilite pas sa détection naturelle.
- Il brûle avec une flamme invisible, ce qui est un facteur de risque supplémentaire.
- Enfin il a une mauvaise image, injustifiée, dans le public depuis notamment l'accident de l'Hindenburg en 1937 et la bombe H. [3]

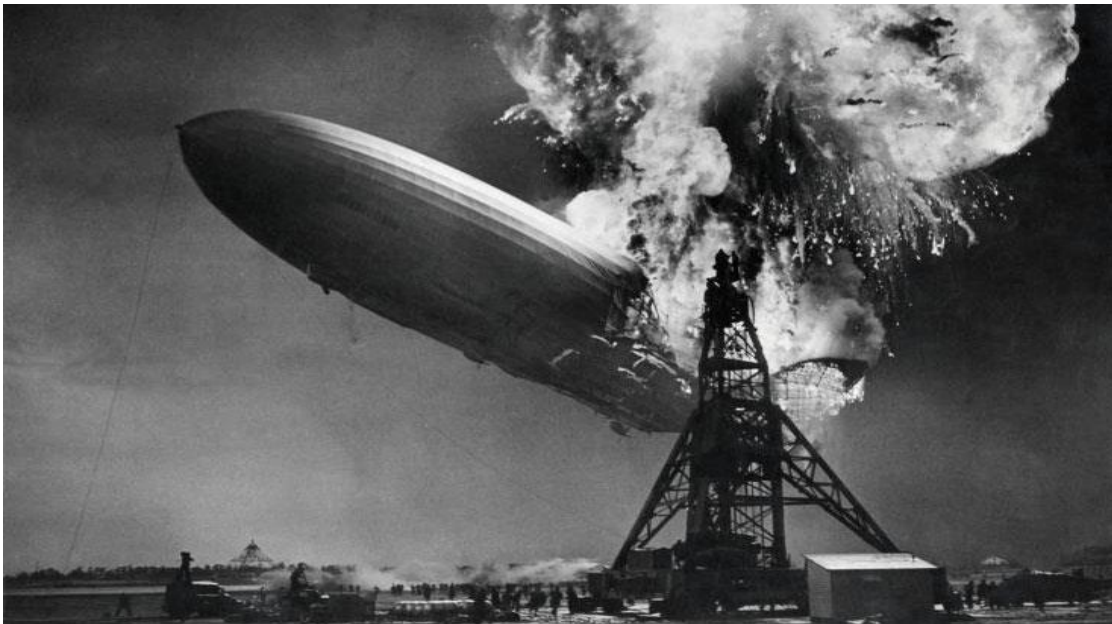


Figure1.1 : L'accident de l'Hindenburg – Source Sam Shere (1905 – 1982). [3]

1.4 LES CARACTERISTIQUES DE L'HYDROGENE

L'hydrogène est un gaz incolore et inodore. C'est l'élément le plus léger. Il représente 75 (%) de la masse de l'univers.

Tableau 1.1: Les Caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène. [4]

Propriété	Valeur numérique
PCI (pouvoir calorifique inférieur)	119,930 kJ/kg
PCS (pouvoir calorifique supérieur)	141,860kJ/kg
Densité gazeuse a 273K	0.08988kg/Nm ³
Chaleur spécifique (Cp)	14,266 kJ/kg °K
Chaleur spécifique (Cv)	10,300 kJ/kg °K
Conductivité thermique de gaz	0,1897 w/(mk)
Chaleur d'évaporation	445,4 kJ/kg
Energie théorique de liquéfaction	14 112 J/g
Electronégativité (Pauling)	2,1
Masse atomique	1,0079
Constante de gaz	4 124,5 J/kg k
Température de solidification	14 ,01 °K
Température d'ébullition (1013mbar abs)	20,268 °K
Température critique	33,30 °K
Température d'auto inflammation dans l'air	858 °K
Température de flamme dans l'air	2 318 °K
Limite d'inflammabilité dans l'air (vol%)	4 - 75 %
Limite de détonation dans l'air (vol%)	13 - 65 %
Energie minimale d'inflammation	20 J
Energie explosive théorique	2,02 (kg de TNT/m ³ de gaz)
Surpression de détonation	14,7 bars
Coefficient de diffusion dans l'air	0,61 cm ² /s
Vitesse de flamme dans l'air	260 cm/s
Vitesse de détonation dans l'air	2 km/s
Mélange stœchiométrique dans l'air (vol%)	29,53 %

Cependant, il se trouve pratiquement en combinaison avec d'autres éléments tels que l'oxygène, le carbone et l'azote. Sur terre, on le trouve principalement dans l'eau et les hydrocarbures. Le tableau.1, rapporte ses propriétés physico-chimiques

1.5 UTILISATION DE L'HYDROGENE

L'hydrogène est un élément chimique utilisé dans de nombreux domaines. Cet élément présente de nombreux aspects avantageux, que ce soit dans le domaine de la chimie, de la mécanique ou de l'énergie. La synthèse de certains produits chimiques produits en quantité industrielle nécessite de grandes réserves d'hydrogène par exemple. En effet, il n'est pas un polluant direct et possède de bonnes caractéristiques notamment lors de sa combustion (bonne densité énergétique et non toxique), ce qui en fait un candidat de choix pour des utilisations domestiques autonomes à condition que celui-ci soit bien contrôlé. En effet, celui-ci est un gaz extrêmement inflammable, ce qui nécessite une technologie de confinement.

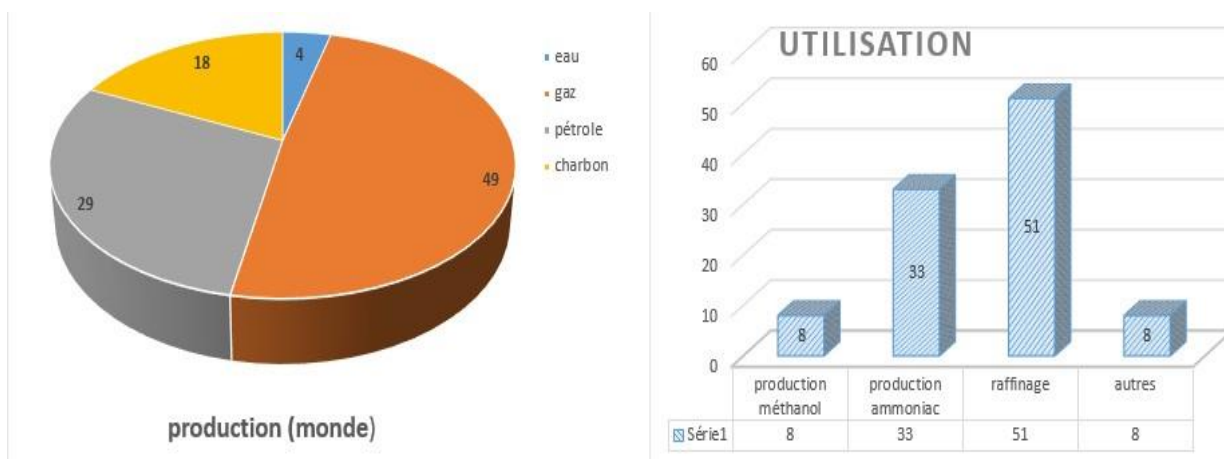


Figure 1.2: Les sources d'H₂ et son utilisation .[5]

1.5.1 ALIMENTATION AUTONOME

L'hydrogène est une solution de production d'énergie verte pour des alimentations électriques stationnaires autonomes, comme un foyer, une station de mesure et peut être utilisé dans des zones isolées où il est parfois difficile d'accéder au réseau électrique. Celui-ci peut se faire à travers une pile à combustible, nécessitant une alimentation en hydrogène qui est faite soit par l'approvisionnement en bouteilles, soit via un électrolyseur couplé à un système photovoltaïque . L'approvisionnement de l'électrolyseur pourrait se faire en eau du secteur ou en eau de pluie, accompagné d'un système d'épuration, afin d'accentuer le côté autonome du système. Plusieurs

installations de ce type, alimentée par un système autonome de Pile à combustible combiné à un électrolyseur et à des panneaux photovoltaïques [5].

1.5.2 INDUSTRIE CHIMIQUE

La production d'hydrogène occupe une part importante dans la synthèse de produit chimique. En effet, l'hydrogène reste la matière première de beaucoup de produits utilisés dans l'industrie. Le produit chimique dont la synthèse est le plus gros consommateur industriel d'hydrogène reste l'ammoniac (NH_3) très utilisé dans les engrais. Mais l'industrie chimique la plus consommatrice d'hydrogène reste l'industrie regroupant les raffineries pétrolières. En effet, plusieurs techniques de raffinerie utilisent l'hydrogène comme l'hydrocracking pour la production de divers hydrocarbures (essence, diesel, kérosène, huile légère et lourde, GPL... etc.) [6].

1.5.3 TRANSPORTS

Grandement utilisé à la base dans le domaine de l'aérospatiale pour l'alimentation des fusées sur l'aspect propulsion, l'hydrogène commence à intéresser d'autres domaines d'applications comme le maritime (le navire Energy-Observer utilisant une pile à combustible couplé à un électrolyseur pour la production d'une partie de son énergie [7] [8]), l'aviation (projet Hycarus) ou encore l'automobile l'utilisant principalement comme carburant. Actuellement, beaucoup de constructeurs automobiles veulent s'orienter vers d'autres domaines énergétiques afin d'alimenter leurs véhicules. En effet, vu la situation actuelle, tendre vers les énergies renouvelables permettrait de réduire l'empreinte carbone du secteur automobile (en moyenne, une voiture essence rejette environ 115 g de dioxyde de carbone par kilomètre [9]).

CHAPITRE 2 :
DIFFERENTES METHODES
DE PRODUCTION
D'HYDROGENE

CHAPITRE 2 : DIFFERENTES METHODES DE PRODUCTION D'HYDROGENE

2.1 INTRODUCTION

La production d'hydrogène consiste à extraire et à séquestrer une molécule d'hydrogène à partir de matières premières telles que l'eau, la biomasse ou les hydrocarbures (pétrole, gaz naturel ou charbon). Diverses technologies de production sont utilisées, dont certaines sont déjà en production commerciale, tandis que d'autres sont encore à l'échelle expérimentale, parmi les procédés industriels de production d'hydrogène, on retrouve les techniques suivantes.

2.2. LE VAPO-REFORMAGE

Le reformage à la vapeur, également connu sous le nom de vapo-formage, est une méthode largement utilisée pour la production d'hydrogène. Cette technique repose sur la réaction du méthane pur avec de la vapeur d'eau dans un réacteur catalytique, généralement composé de nickel ou d'alliages de nickel-fer. Le processus se déroule à des températures 700-850 °C et des pressions de 15-30 bars.

Lors de cette réaction, un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone est formé. Par la suite, après refroidissement, une autre réaction se produit, au cours de laquelle le monoxyde de carbone précédemment formé réagit avec la vapeur d'eau pour produire de l'hydrogène et du dioxyde de carbone.



Effectivement, malgré le processus de reformage à la vapeur, une certaine quantité de monoxyde de carbone (CO) peut subsister à la sortie du réacteur. Pour éliminer ce CO résiduel, un réacteur d'oxydation est utilisé. Ce réacteur permet d'oxyder sélectivement le CO restant en dioxyde de carbone (CO₂).

Après passage par le réacteur d'oxydation, les gaz à la sortie peuvent être composés principalement d'hydrogène (H₂) à hauteur d'environ 70 (%), de dioxyde de carbone (CO₂) représentant environ 28 (%), ainsi que de traces d'azote (N₂), de méthane (CH₄) et de CO. Ces différents composants gazeux peuvent ensuite être séparés pour obtenir de l'hydrogène pur [10]. Le principe de vapo-formage est décrit schématiquement par la Figure 2.1

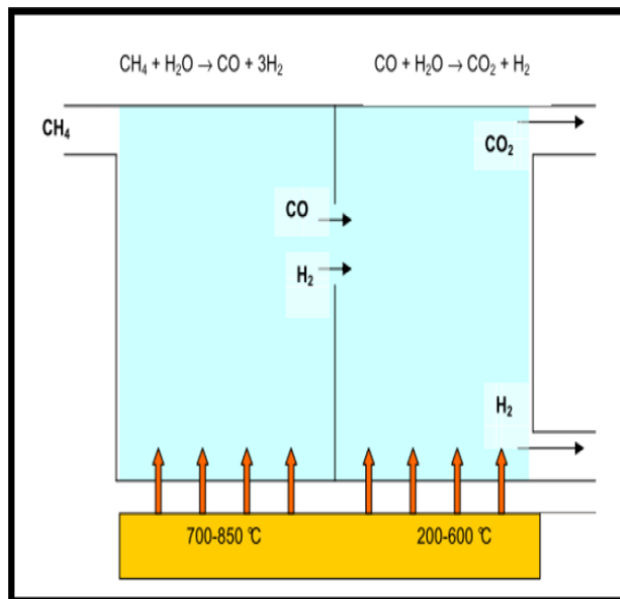


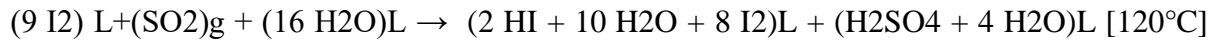
Figure2.1: Principe du vapo-reformage. [10]

2.3. CYCLES THERMOCHIMIQUES

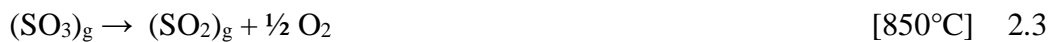
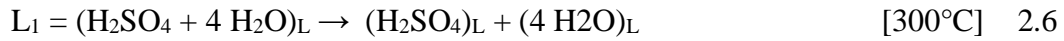
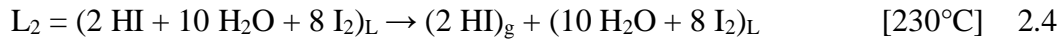
Afin de dissocier de l'eau à une température basse, il est possible d'utiliser des cycles thermo-chimiques. Un cycle comme celui-ci est constitué d'une succession de réactions chimiques assistées thermiquement sans que les substances chimiques impliquées dans le cycle ne soient présentes dans le bilan de ces réactions, et dont le bilan est similaire à la réaction de l'hydrolyse. Au cours des réactions, les réactifs initiaux autres que l'eau sont reconstitués et sont ainsi recyclés.

2.3.1 CYCLE IODE-SOUFRE (I-S)

Cycle thermo-chimique Iode - Soufre (I-S) est aujourd'hui considéré comme le cycle thermo-chimique potentiellement le plus intéressant. Il consiste à enchaîner les réactions suivantes :



2.3



La réaction (2.3), dénommée réaction de Bunsen, est exothermique en phase liquide et produit deux phases acides aqueuses non miscibles : une phase L1 d'acide sulfurique dilué et une phase L2 constituée d'un mélange d'acide iodhydrique, d'iode et d'eau.

Dans la réaction (2.4), HI est séparé par distillation de L₂. C'est l'étape la plus critique de l'ensemble du cycle.

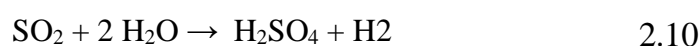
La réaction (2.4) consiste en la décomposition de HI et produit de l'hydrogène et de l'iode. Il est envisagé de réaliser les réactions (2.3) et (2.4) dans la même colonne de distillation réactive.

Les réactions (2.6) à (2.8), réalisées en phase gazeuse, produisent H₂O, SO₂ et de l'oxygène. La réaction (2.8), bien qu'à plus haute température, nécessite un apport de chaleur moindre que la réaction (2.6).

Le bilan global est donc bien une dissociation de l'eau en hydrogène et oxygène catalysée par l'iode et le soufre. Les réactifs « intermédiaires » SO₂ et I₂ sont régénérés à l'issue du cycle de réactions complet .

2.3.2 CYCLE DE WESTINGHOUSE

Ce procédé est une variante du procédé Iode-Soufre dans laquelle la réaction principale est l'électrolyse du dioxyde soufre :



$$T = 20\text{-}110 \text{ }^\circ\text{C}; P = 2\text{-}10 \text{ bar, Irreversible} = 0.17\text{V}$$

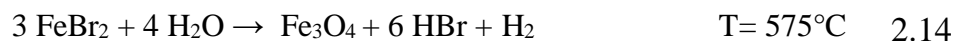
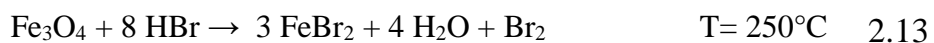
Il présente l'avantage de ne faire appel qu'à un seul élément intermédiaire, le soufre qui

est de plus un composé très abondant. Les éventuels problèmes liés à la dérive de la composition chimique des flux de matières sont donc limités, à l'inverse des cycles faisant appel à plusieurs éléments.

Les flux de matières sont donc, de plus, nettement moins importants. En revanche, il fait appel en partie à de l'énergie électrique, ce qui limite son rendement. L'électrolyse a lieu en milieu acide d'où des problèmes de corrosion. De plus, elle nécessiterait plusieurs compartiments pour limiter la production parasite de soufre et d'H₂S à la cathode. Une centrale pilote de cette technologie a déjà été réalisée dans les années 80. Cette technologie est actuellement étudiée par divers organismes.

2.3.3 CYCLE UNIVERSITY OF TOKYO -3 (UT-3)

Ce cycle est un cycle basé sur un couple de deux réactions chimiques :



Dans sa conception japonaise d'origine, le cycle UT-3 fonctionne de manière discontinue. Les réactions (2.11) et (2.12) d'une part et (2.13) et (2.14), d'autre part, sont réalisées en séquences dans deux réacteurs différents par réaction entre des gaz et des réactifs solides emprisonnés dans des matrices inertes solides. La principale difficulté de cette technologie est que ce concept est difficilement extrapolable à une taille industrielle, notamment car les réactions en jeu sont hétérogènes et il est donc nécessaire d'agiter très fortement les milieux réactionnels pour activer la diffusion des réactifs et produits gazeux.

Cette remarque et le fait que les flux de matières nécessaires à une production massive d'hydrogène sont très importants conduits à des procédés utilisant des lits fluidisés, au sein desquels les systèmes sont naturellement agités. Des études sont également en cours sur la possibilité de simplifier le cycle en concevant des réacteurs capables de mener deux réactions jumelles en régénérant des réactifs. De nombreuses études sont en cours pour essayer de lever les verrous technologiques de ce cycle et pour rendre cette production continue [10].

2.4 ELECTROLYSE

2.4.1 BREF HISTORIQUE SUR L'ELECTROLYSE

L'électrolyse est une méthode qui permet de réaliser des réactions chimiques grâce à un courant électrique. Elle repose sur le principe de la **décomposition d'un composé chimique en ses éléments constitutifs** sous l'effet du passage d'un courant électrique continu.

L'histoire de l'électrolyse est riche en découvertes et d'innovations qui ont permis de raffiner la technique et d'étendre son champ d'application. Voici quelques repères chronologiques importants :

1800:

- **Alessandro Volta** invente la pile électrique, ouvrant la voie à l'étude systématique de l'électrolyse.

1803:

- **William Nicholson** et **Anthony Carlisle** décomposent l'eau en hydrogène et oxygène par électrolyse, démontrant ainsi la nature chimique de l'eau.

1807:

- **Sir Humphry Davy** isole les métaux alcalins sodium et potassium par électrolyse de leurs sels fondus.

1832:

- **Michael Faraday** formule les lois de l'électrolyse, qui quantifient la relation entre la quantité d'électricité, la masse des produits électrolytiques et la nature du composé électrolysé.

Fin du 19ème siècle:

- Développement de procédés électrolytiques industriels pour la production de métaux tels que l'aluminium, le cuivre et le zinc.

20ème siècle:

- Perfectionnement des cellules d'électrolyse et développement de nouveaux électrolytes, permettant d'élargir la gamme des composés susceptibles d'être électrolysés.

Aujourd'hui:

- L'électrolyse est une technologie essentielle dans de nombreux domaines industriels, notamment la production de chlore, de soude caustique, d'hydrogène et de métaux. Elle est également utilisée dans le traitement des eaux usées et dans la synthèse de produits chimiques fins. [11] [12]

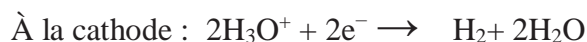
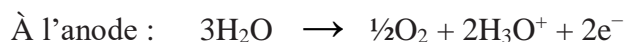
2.4.2 LES DIFFERENTES TECHNOLOGIES D'ELECTROLYSEURS

2.4.2.1 ELECTROLYSEURS ALCALINS

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

Dans un électrolyseur à technologie alcaline, l'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH). La conduction ionique est alors assurée par les ions hydroxyde (OH⁻) et potassium (K⁺).

Les réactions anodiques et cathodiques sont décrites ci-dessous :



L'anode est généralement en nickel ou en acier doux. Un dépôt surfacique catalytique est utilisé pour réduire les surtensions cathodiques. Il est constitué d'alliages de Nickel

(Nickel- Soufre, Nickel de Raney, Nickel-Zinc) ou d'oxydes métalliques (alliages de Fer, Cobalt et Tungstène).

En 2002, de nombreuses recherches ont encore lieu pour développer de nouveaux alliages de Nickel. Les alliages associés aux métaux de transition tels qu'Al, Zn, Fe, Co, Cr et Mo sont présentés comme les plus prometteurs. La cathode est en acier nickelé ou

en nickel massif. Le dépôt catalytique est un alliage Ni-Co [13].

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

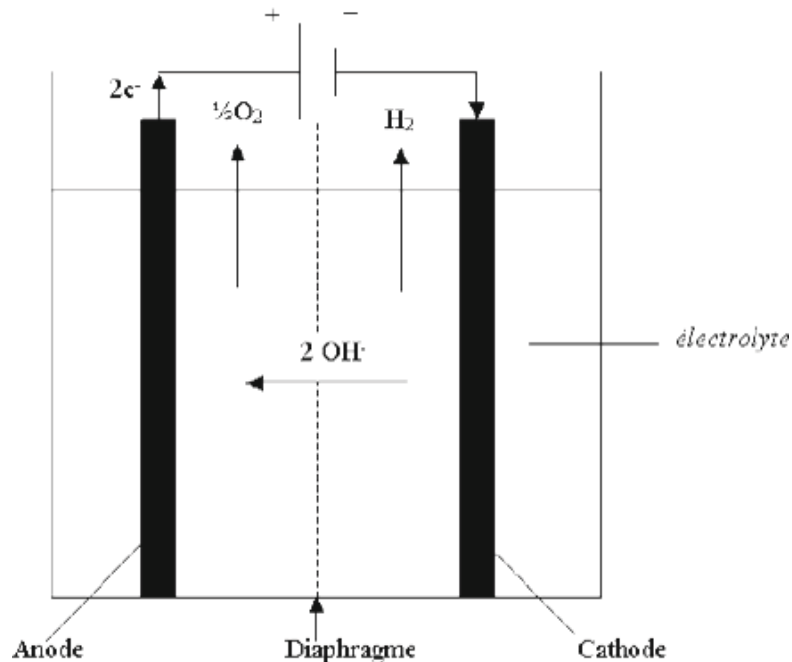


Figure2.2: principe de l'électrolyse alcaline. [13]

La cathode est en acier nickelé ou en nickel massif. Le dépôt catalytique est un alliage Ni-Co [13].

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

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

L'électrolyte est généralement constitué d'une solution aqueuse d'hydroxyde de

potassium (KOH). Sa concentration massique est déterminée afin que l'électrolyte présente une conductivité maximale à la température de fonctionnement de l'électrolyseur. On peut ainsi noter les concentrations typiques suivantes :

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

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

Actuellement, les électrolyseurs à technologie alcaline commercialement disponibles ont des températures de fonctionnement comprises entre 80 et 90 °C. Pour des températures de fonctionnement supérieures, on parle d'électrolyse alcaline dite avancée. Dans les années 90, la technologie alcaline dite avancée avait une température de fonctionnement plus de 180°C. Au-delà, la tenue mécanique et chimique des matériaux n'est pas suffisante [14]

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

La pression de fonctionnement de la plupart des électrolyseurs industriels à technologie alcaline s'échelonne de 1 jusqu'à environ 30 bar (absolus). Une unité de compression est ainsi nécessaire en sortie d'électrolyseur si l'on veut stocker l'hydrogène produit à plus haute pression. Un fonctionnement à une pression plus élevée permettrait de s'affranchir de cet organe de compression. Des recherches sont actuellement en cours pour optimiser la filière de production d'hydrogène électrolytique (optimisation des électrolyseurs notamment en technologie alcaline ; adaptation des auxiliaires à la technologie ; stockage à haute pression de l'hydrogène produit ; stockage de l'oxygène produit).

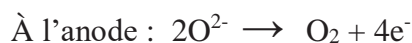
Les électrolyseurs à technologie alcaline présentent une gamme de puissance allant du kW au MW. Les températures de fonctionnement sont généralement incluses dans l'intervalle 80- 90°C pour des pressions inférieures à 30 bars. Les rendements énergétiques de tels électrolyseurs sont de l'ordre de 75 à 90 %, pour une durée de vie supérieure à 80

000 heures de fonctionnement, pouvant même aller jusqu'à 160 000 heures (soit environ 18 ans) [15].

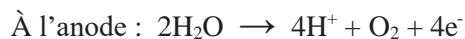
2.4.2.2 ELECTROLYSEURS PROTON EXCHANGE MEMBRANE (PEM)

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

✓ Electrolyte à conduction d'ions super oxydes:



✓ Electrolyte à conduction protonique :



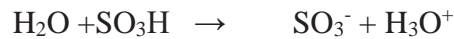
Les performances de l'électrolyseur PEM dépendent essentiellement des caractéristiques de la membrane et des catalyseurs utilisés. Ces deux composants constituent encore aujourd'hui les principaux verrous technologiques de l'électrolyse PEM.

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

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

L'électrolyte de l'électrolyseur PEM joue à la fois le rôle de conducteur protonique et de diaphragme. Il est constitué d'une membrane composée de fluoropolymère solide comprenant des groupements acides sulfoniques (SO_3H). Ces

groupes se transforment aisément en leur base conjuguée, selon la réaction suivante, sous l'action d'un champ électrique :



La membrane joue donc le rôle d'un conducteur protonique puisque la migration des ions H^+ est assurée par la transformation des groupements sulfoniques en ions SO_3^- . Elle nécessite d'être constamment humidifiée sous peine de voir sa conductivité diminuer [16].

Le principe de l'électrolyse PEM est décrit schématiquement par la Figure suivante:

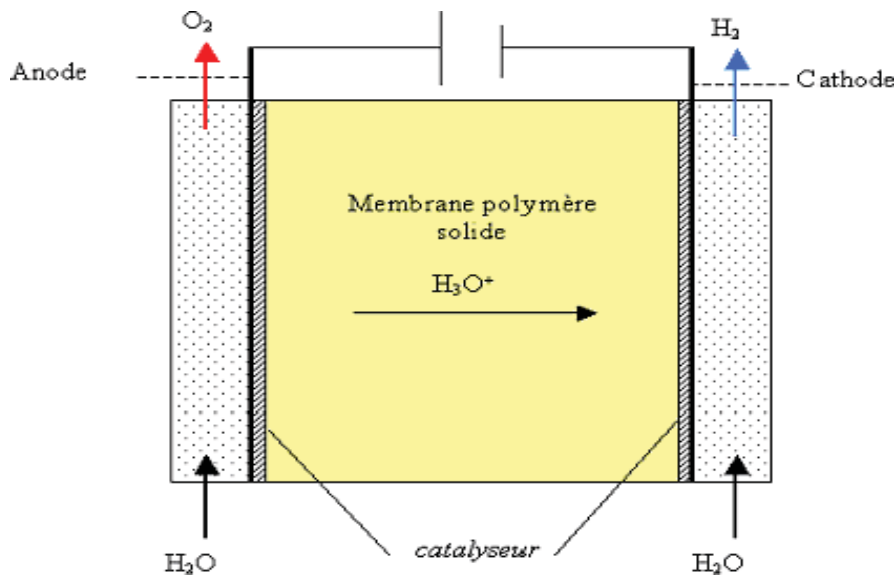
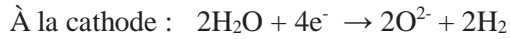


Figure 2.3 : principe schématique de l'électrolyse PEM. [16]

2.4.2.3 ELECTROLYSEURS A HAUTE TEMPERATURE

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

- ✓ Electrolyte à conduction d'ions superoxydes:



- ✓ Electrolyte à conduction protonique :

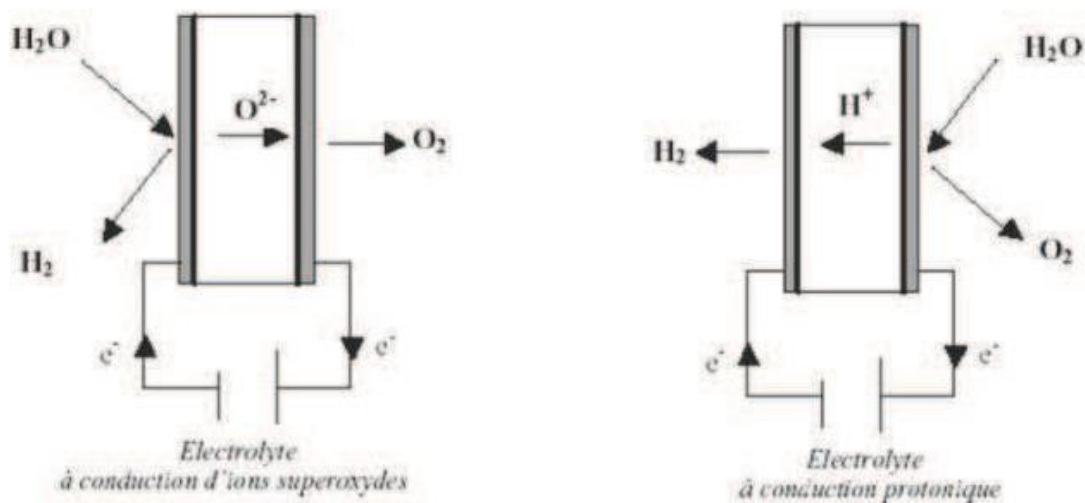
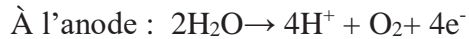


Figure 2.4 : Principe de l'électrolyse à haute température selon le type d'électrolyte. [17]

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

CHAPITRE 2 : DIFFERENTES METHODES DE PRODUCTION D'HYDROGENE

L'anode est constituée soit de manganites soit de chromites de lanthane, avec comme catalyseur du nickel de Cermet (Ni+ZrO₂).

La cathode est constituée de billes de nickel cofritté ou de cobalt voire de nickel de Cermet. L'emploi de cobalt est limité en raison de sa trop grande réactivité. Les catalyseurs employés à la cathode sont à base d'oxyde de cérium.

Il existe deux types d'électrolyte, les électrolytes à conduction d'ions superoxydes et ceux à conduction protonique. Dans le cas de l'électrolyte à conduction d'ions superoxydes, on utilise une céramique en zircone. Concernant l'électrolyte à conduction protonique, on utilise les oxydes de cérium et de zircone.

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

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

Au niveau du cœur de l'électrolyseur, l'énergie nécessaire à la production d'1 Nm³ d'hydrogène est comprise entre 3 et 3,5 kWh ; le rendement énergétique est compris entre 80 et 90 % [17-18].

2.5 COMPARAISON DES DIFFERENTES TECHNOLOGIES

Le tableau suivant résume les principales technologies des électrolyseurs ainsi que certains avantages et inconvénients :

Tableau 2.1:Avantages et inconvénients de cette technique [19]

	Electrolyse alcaline	Electrolyse PEM	Electrolyse à haute température
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> - Technologie mature - Catalyseur non noble - Stack au niveau du MW 	<ul style="list-style-type: none"> - Réponse rapide aux variations de charge - Compacité du système (fonctionnement à fortes densités de courant) - Haute pureté des gaz produits - Durabilité -Fonctionnement à haute pression 	<ul style="list-style-type: none"> - Rendement électrique élevé - Diminution des coûts d'électricité nécessaire - Fonctionnement à haute pression -Catalyseur non noble - Compacité du système (fonctionnement à fortes densités de courant)
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> - Faibles densités de courant - Faible pureté des gaz à cause de la perméation à travers le diaphragme - Systèmes non compacts à cause de l'utilisation d'un électrolyte liquide - Faibles pressions de fonctionnement - Délai de réponse lors de variations de régime 	<ul style="list-style-type: none"> - Environnement très oxydant qui limite l'éventail de matériaux potentiellement utilisables - Coût des catalyseurs (métaux nobles), de l'électrolyte solide, des plaques bipolaires et des collecteurs de courant en titane - Stack inférieur au MW 	<ul style="list-style-type: none"> - Développement à l'échelle du laboratoire - Durabilité

Tableau 2: Comparatif des technologies de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

CHAPITRE 3 :

ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU CYCLE THERMOCHIMIQUE ET ELECTROTHERMOCHIMIQUE

3.1 INTRODUCTION

L'hydrogène peut être produit en utilisant des combustibles fossiles, de l'eau, de la biomasse, des déchets anthropiques et des sulfures d'hydrogène. L'eau est l'une des ressources les plus prometteuses pour la production d'hydrogène à cause de son abondance et son accessibilité d'une manière équitable sur le globe terrestre ainsi que son prix de revient qui est presque symbolique par rapport au coût d'exploitation des autres sources d'énergies. L'eau peut être décomposée en hydrogène et oxygène par plusieurs technologies. L'électrolyse à haute et basse température, les cycles de séparation thermochimiques purs et hybrides. L'électrolyse est l'une des façons les plus simples de produire de l'hydrogène à partir de l'eau. Cette technique est basée sur la conversion de l'énergie électrique en énergie chimique sous forme d'hydrogène et d'oxygène en tant que sous-produit avec deux réactions dans chaque électrode; anode et cathode.

3.2 CYCLES THERMOCHIMIQUES

Le cycle thermochimique le plus simple du genre se compose d'un réacteur direct de thermolyse de l'eau couplé à un système de séparation pour l'extraction de l'hydrogène et de l'oxygène. Essentiellement, la thermolyse de l'eau est le processus de base pour une séparation thermochimique d'eau à une seule étape avec une chaleur à très haute température. La thermolyse de l'eau est techniquement possible à des températures supérieures à 3500 K, malgré cette température, les produits sont difficiles à obtenir [20].

Plusieurs processus multi-étapes impliquant des produits chimiques recyclés ont été développés en deux étapes, en trois étapes, en quatre étapes, en cinq étapes et même en six étapes. L'étape représente une réaction chimique ou parfois un processus physique important tels que l'électrolyse, l'hydrolyse, le séchage, l'extraction, la cristallisation...etc.

La représentation simplifiée d'un cycle thermochimique de dissociation de l'eau est représenté sur la figure 3.1. En général, le cycle nécessite de la chaleur et de l'eau et génère deux gaz de l'hydrogène et oxygène.

La figure 3.2 illustre la représentation des cycles électro-thermochimiques ou hybrides, montrant qu'en plus de la chaleur, ils ont également besoin d'électricité. D'une manière générale les cycles hybrides fonctionnent avec des températures moyennes et intermédiaires, tandis que les cycles thermochimiques sont conçus pour la plus haute gamme de sources de températures.

Figure 3.1 : Schéma simplifié du cycle thermochimique de production d'hydrogène

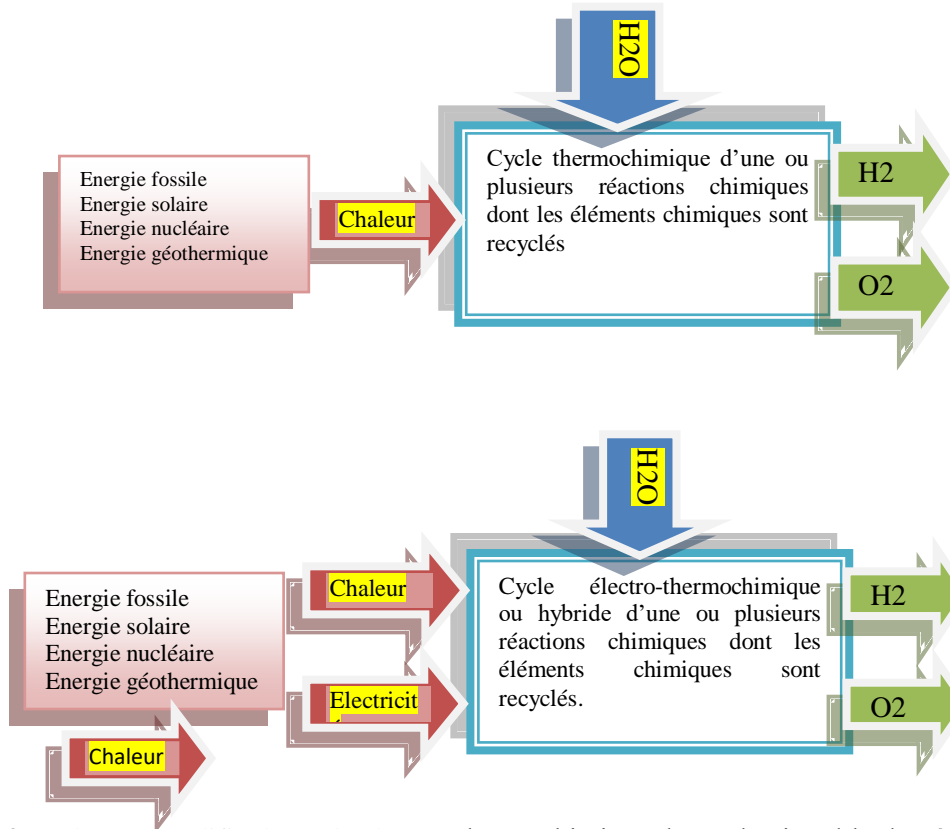


Figure 3.2 : Schéma simplifié du cycle électro-thermochimique de production d'hydrogène [20].

La figure 3.3 montre la gamme de températures requises corrélée au nombre d'étapes des réactions chimiques [21]. Comme mentionné, la thermolyse directe nécessite les températures les plus élevées. Le niveau de température diminue avec le nombre d'étapes chimiques impliquées dans le cycle. Il existe à la fois des procédés pure-thermochimiques et hybrides avec plusieurs étapes. Cependant, tous les cycles avec des températures inférieurs à 1000 K sont en général hybrides. La source primaire de l'énergie thermique pour la production d'hydrogène par la thermochimie peut être l'énergie fossile, l'énergie renouvelable ou l'énergie nucléaire. Une sélection des cycles les plus prometteurs a été réalisée en fonction de certains facteurs qui influent la faisabilité technique et commerciale de la production d'hydrogène.

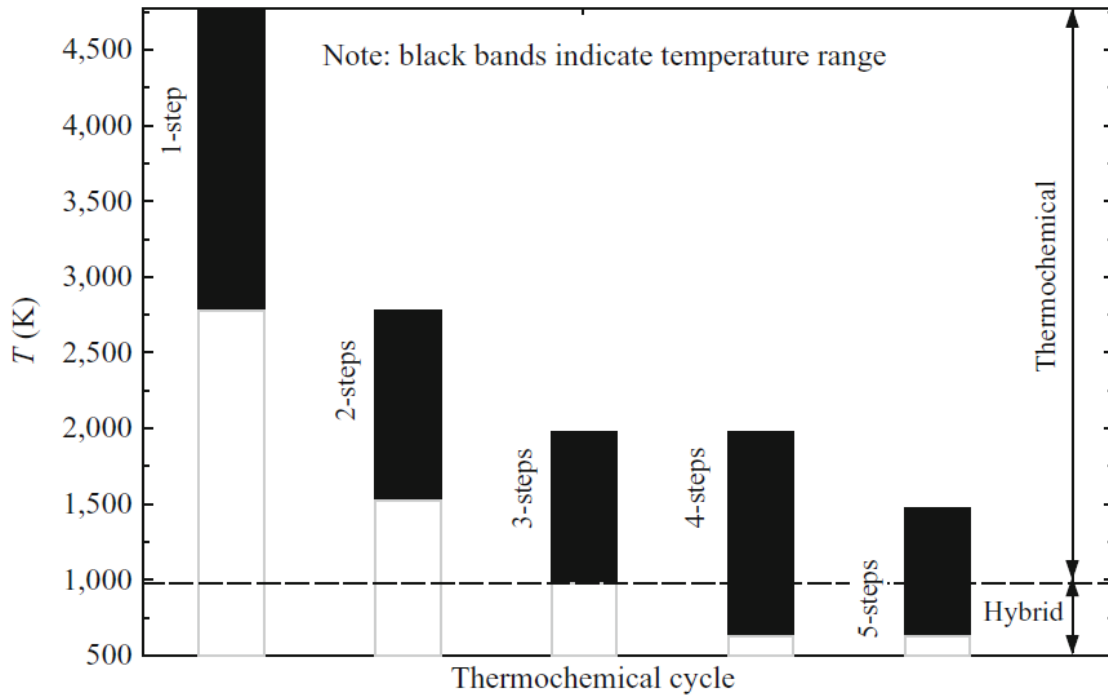


Figure 3.3 : Plage de température des cycles thermochimiques et hybrides suivant le nombre d'étapes [21].

3.3 ANALYSE DU CYCLE THERMOCHIMIQUE A BASE DE MAGNESIUM ET DE CHLORE

Présentement, les technologies de production à l'échelle industrielle sont concentrées principalement sur le reformage de la vapeur de méthane utilisant le gaz naturel. Cependant, les usines utilisant cette technologie émettent des quantités considérables des gaz à effet de serre CO_2 dans l'atmosphère. Les techniques de production d'hydrogène réputées d'être écologiques et durables sont la décomposition de l'eau par voies thermochimiques ainsi que l'électrolyse de l'eau. Les cycles thermochimiques sont plus rentables que l'électrolyse sur le plan de production d'hydrogène vu que l'électrolyse consomme énormément d'énergie électrique. Depuis le début de développement des cycles thermochimiques il y a maintenant quatre décennies, une très longue liste de 280 cycles thermochimiques de décomposition de l'eau ont été découverts, mais peu d'entre eux qui ont subis des études exhaustives et ont donné des résultats prometteurs.

CHAPITRE 3 : ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU CYCLE THERMOCHIMIQUE ET ELECTROTHERMOCHIMIQUE

Tableau 3.1 : Principaux pays et institutions développant les cycles thermochimiques

Pays	Institution	Eléments	T°C max	η %
Canada	University of Toronto	Cu-Cl	550	42
France	Gas de France	K	825	31
Germany	Rheinisch-Westfaelische Technische Hochschule Aachen	Fe, S	950	56
Italie	Joint Research Centre Ispra	Mark series I-S	900	45
Japan	Japan Atomic Energy Research Institute	I, Ni, S	850	26
	Mitsubishi Heavy Industry	Cl, Cu, Fe	750	27
	University of Osaka Osaka-75	Ba, C, I, N	800	48
	University of Tokyo UT-3	Br, Ca, Fe	750	50
USA	Argonne National Laboratory	Ag, Br, Na	1000	25
		Cu, Cl	550	42
	General Atomic Company GA (Mark 16)	I, S	850	47
	General Electric Agnes process	Cl, Fe, Mg	850	25
	General Electric Catherine process	I, K, Li, Ni	700	22
	Institute of Gas Technology (IGT) A-2	Cl, Fe	1000	51
	Lawrence Livermore Laboratory, University of California (LLLC)	Mg, Se	873	34
	Los Alamos Scientific Laboratory (LASL)	Li, Mn	1000	56
	University of Nevada Los Alamos 159		750	58
	University of Kentucky (UoK) UoK-8	Ba, Fe, S	1073	49
	Allison Laboratory of General Motors	Cl, Ta	973	30

3.3.1 DIFFERENTES CONFIGURATIONS EXISTANTES DU CYCLE Mg-Cl

Le cycle Mg-Cl peut être simulé en considérant toutes les réactions chimiques individuelles. La majorité de ces réactions sont déjà connues ainsi que leurs cinétiques chimiques. Initialement, trois options sont évaluées en fonction de leurs besoins en chaleur. La première option est considérée comme l'hydrolyse à haute température de $MgCl_2$ dans le gaz MgO et HCl (Mg-Cl-A).

La deuxième option est l'hydrolyse à température relativement plus faible où deux moles unitaires de $MgCl_2$ doivent être introduites dans le réacteur d'hydrolyse afin d'obtenir la même quantité de gaz HCl que dans la première option (Mg-Cl-B).

Une nouvelle quatrième étape est introduite dans la troisième configuration avec une étape de décomposition de $MgOHCl$ dans du gaz MgO et HCl (Mg-Cl-C). Toutes les options sont conçues pour produire 3600 kmol/h de H_2 .

CHAPITRE 3 : ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU CYCLE THERMOCHIMIQUE ET ELECTROTHERMOCHIMIQUE

Tableau 3.2 : Différentes configurations du cycle Mg-Cl [22]

Cycles	Température max °C	Etapes	Réactions
(Mg-Cl)-A	573	Hydrolyse	$MgCl_2 + H_2O \rightarrow MgO + 2HCl$
		Chloruration	$2MgOHCl + Cl_2 \rightarrow 2MgCl_2 + H_2O + 1/2O_2$
		Electrolyse	$2HCl + V \rightarrow Cl_2 + H_2 \quad (1.8V)$
(Mg-Cl)-B	500	Hydrolyse	$2MgCl_2 + 2H_2O \rightarrow 2MgOHCl + 2HCl$
		Chloruration	$2MgOHCl + Cl_2 \rightarrow 2MgCl_2 + H_2O + 1/2O_2$
		Electrolyse	$2HCl + V \rightarrow Cl_2 + H_2 \quad (1.8V)$
(Mg-Cl)-C	450	Hydrolyse	$MgCl_2 + H_2O \rightarrow MgOHCl + HCl$
		Décomposition	$MgOHCl \rightarrow MgO + HCl$
		Chloruration	$MgO + Cl_2 \rightarrow MgCl_2 + 1/2O_2$
		Electrolyse	$2HCl + V \rightarrow Cl_2 + H_2 \quad (1.4-1.8V)$

3.3.2 DESCRIPTION DU CYCLE THERMOCHIMIQUE ETUDIE

Le cycle thermochimique à base de magnésium et du chlore étudié, pourra avoir comme source thermique, l'énergie solaire, la chaleur récupérée des centrales thermiques, des turbines à gaz et des moyens de transport.

Tableau 3.3 : Différentes étapes et réactions chimiques du cycle thermochimique étudié

Étapes	Réaction	Température °C / Pression atm
1. Production de Mg et Cl ₂	$MgCl_2(s) + Q \rightarrow Mg(s) + 1/2Cl_2(g)$	300°C-400°C/ 1atm
2. Production de HCl et O ₂	$Cl_2(g) + H_2O(l/g) + Q \rightarrow 2HCl(g) + 1/2O_2(g)$	350-450°C/1atm
3. Production de H ₂	$Mg(s) + 2HCl(g) \rightarrow MgCl_2(s) + H_2(g) + Q$	<80°C/1atm

Q: énergie thermique; g : gaz ; l :liquide ; s :solide

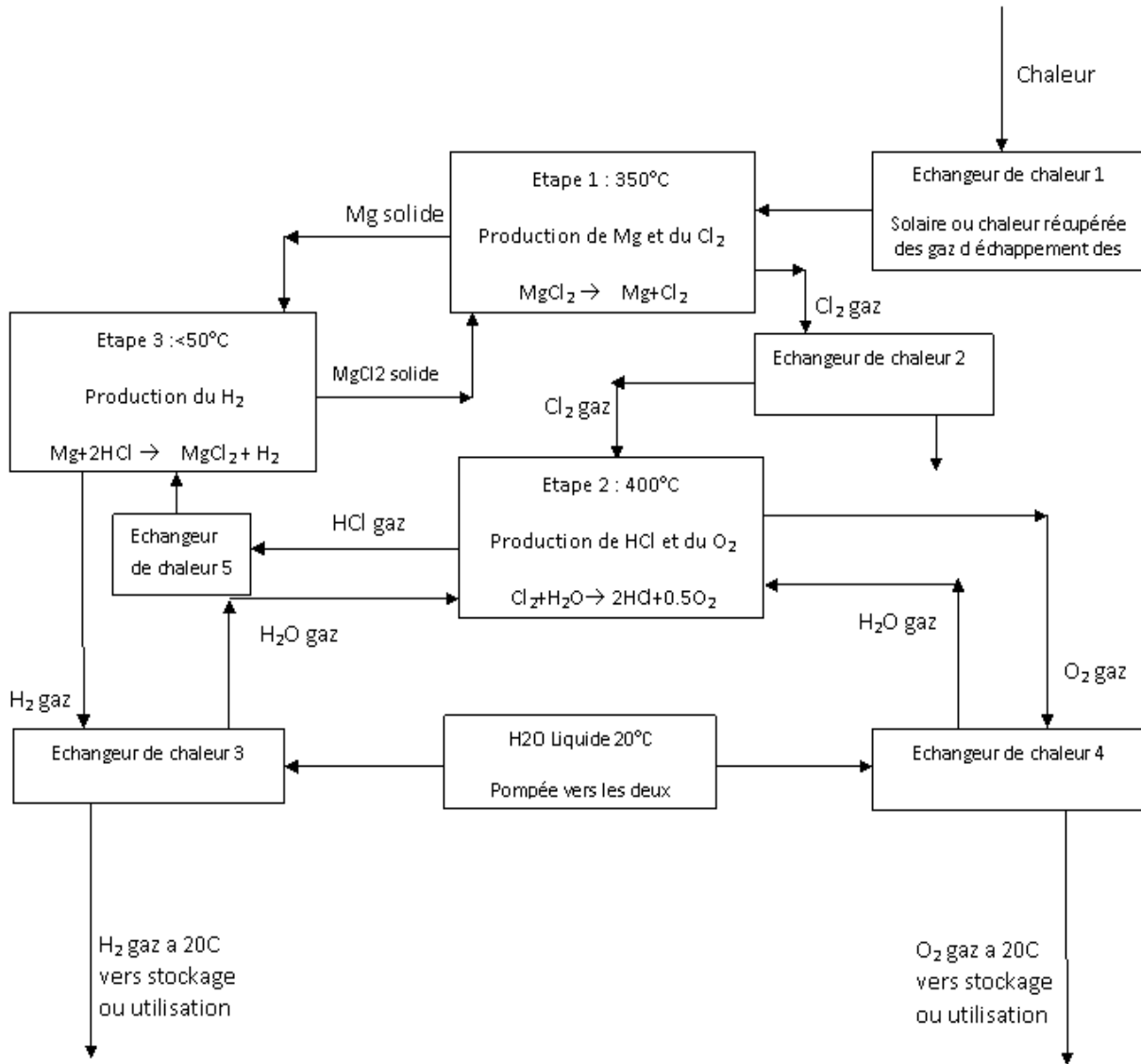


Figure 3.4. Diagramme de fonctionnement du cycle Mg-Cl étudié

Le cycle se compose essentiellement de trois étapes, résumées dans le tableau 3.3. Les trois étapes nécessitent de l'énergie thermique. Les recherches et développements concernant les réactions de ce cycle sont relativement matures. La réaction chimique principale est la réaction de production d'hydrogène les autres réactions sont pour le recyclage des éléments chimiques pour la continuité du fonctionnement du cycle. Le processus est décrit tout d'abord par une transformation de décomposition du dichloromagnésium solide à la plus haute température du cycle de 350-450°C afin de produire du magnésium sous la phase solide et du chlore gazeux. La seconde étape représente la mise en réaction du gaz dichlore et de l'eau liquide ou vapeur afin de produire deux moles de HCl et une demi-mole d'oxygène gazeux. Cette réaction est appelée réaction de Deacon inverse. Le Mg et le HCl entre en réaction dans la dernière étape pour former une mole MgCl₂ et une mole d'hydrogène H₂. Ces réactions chimiques forment une boucle de recyclage interne des éléments et composants sous forme continue.

3.3.3 ANALYSE DE FAISABILITE DES REACTIONS CHIMIQUES

Dans un cas général où les espèces en présence sont représentées par les lettres A, B, C et D affectées des coefficients stœchiométriques respectifs a, b, c et d, l'équation chimique s'écrit



Les nombres stœchiométriques doivent être ajustés de manière à respecter

- La conservation de la masse des substances
- La conservation des éléments chimiques,
- La conservation de la charge électrique globale.

Soit un système chimique fermé dont la composition varie en raison de l'existence de la réaction chimique :



Lorsqu'on part d'un état initial quelconque, le système évolue irréversiblement dans le sens 1 (gauche vers droite) ou 2 (droite vers gauche) de façon à diminuer son enthalpie libre. Lorsque l'état final est atteint, l'équilibre thermique et mécanique est réalisé (T et P sont les mêmes en tout point du système) et la composition ne varie plus : état d'équilibre chimique du système. On définit la variation d'enthalpie libre (ΔG) à température constante par :

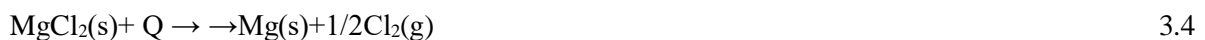
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0 \quad 3.3$$

G ; la fonction de Gibbs, est une fonction d'état.

La dérivation précédente démontre qu'à température et à pression constantes :

- si $\Delta G < 0$: la réaction est faisable et spontanée
- si $\Delta G > 0$: la réaction est non faisable et non-spontanée (la réaction est spontanée dans le sens opposé)
- si $\Delta G = 0$: le système est en équilibre

Les réactions faites sont :



CHAPITRE 3 : ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU CYCLE THERMOCHIMIQUE ET ELECTROTHERMOCHIMIQUE

Les figures suivantes montrent la variation de ΔG en fonction de la température de réaction.

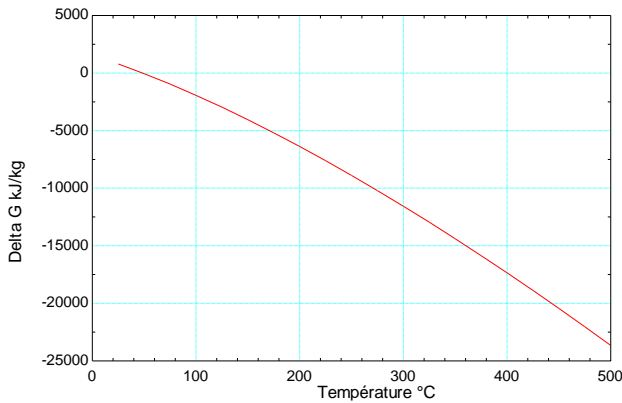


Figure 3. 5: Variation de ΔG en fonction de la température de la réaction pour la réaction 3.4.

Les trois graphes des figures 3.5, 3.6 et 3.7 illustrent bien que les réactions chimiques 3.4 ,3.5 et 3.6 sont toutes faisables car leur fonctions de Gibbs ou enthalpie libre est inférieur à zéro, on constate qu’avec l’augmentation de la température la fonction de Gibbs augmente dans le sens négatif cela signifié que ces réactions seront plus spontanées et plus rentables dans les plages de températures qui correspondent à des ΔG élevées en valeur absolue.

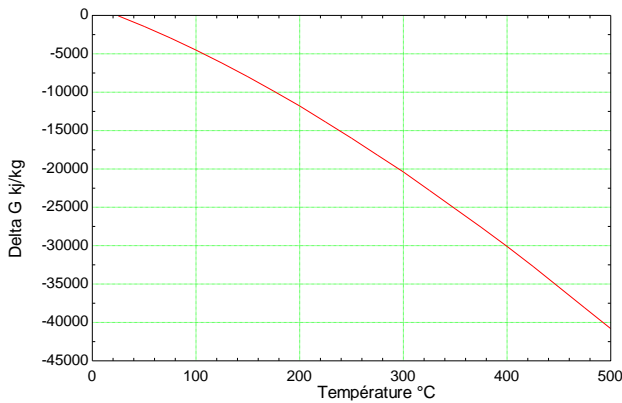


Figure 3.6: Variation de ΔG en fonction de la température de la réaction pour la réaction 3.5

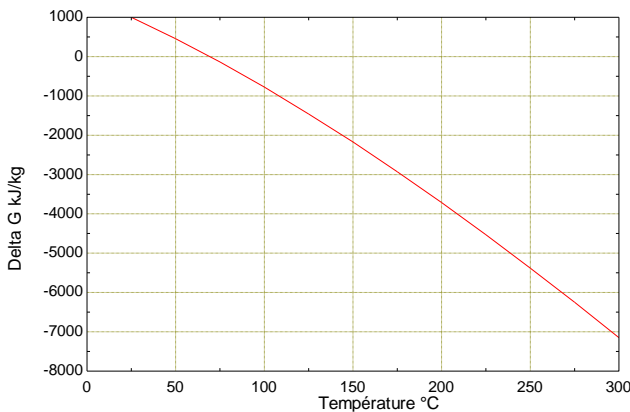


Figure 3.7: Variation de ΔG en fonction de la température de la réaction pour la réaction 3.6

3.3.4 ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU CYCLE

3.3.4.1 ANALYSE SELON LE PREMIER PRINCIPE

Selon le principe de la conservation de la masse pour un système sous un régime permanent la masse en terme de débit reste constante à l'entrée et à la sortie [23];

$$\sum_{\text{entrée}} \dot{m} = \sum_{\text{sortie}} \dot{m} \quad 3.7$$

Pour un système ouvert en régime permanent la variation de l'énergie totale pour ce système est nulle ;

$$\dot{E}_{\text{ent}} - \dot{E}_{\text{sor}} = \frac{dE_{\text{sys}}}{dt} = 0 \quad 3.8$$

D'après le premier principe, l'énergie se conserve, donc l'énergie qui entre est égale à celle qui sorte ;

$$\dot{E}_{\text{ent}} = \dot{E}_{\text{sor}} \quad 3.9$$

Pour un système ouvert et d'une manière générale, le premier principe de la thermodynamique, s'écrit comme suite ;

$$\dot{Q}_{\text{ent}} + \dot{W}_{\text{ent}} + \sum_{\text{ent}} \dot{m} \left(h + \frac{v_i^2}{2} + gz \right) = \dot{Q}_{\text{sor}} + \dot{W}_{\text{sor}} + \sum_{\text{sor}} \dot{m} \left(h + \frac{v_i^2}{2} + gz \right) \quad 3.10$$

Pour le cas présent, le premier principe peut être écrit ainsi ;

$$\dot{Q} - \dot{W} = \sum_{\text{ent}} \dot{m} \left(h + \frac{v_i^2}{2} + gz \right) - \sum_{\text{sor}} \dot{m} \left(h + \frac{v_i^2}{2} + gz \right) \quad 3.11$$

On peut établir arbitrairement la valeur zéro à l'enthalpie pour l'élément stable chimiquement à l'état de référence standard définie par $T_0 = 298.15 \text{ K}$ et $P_0 = 1 \text{ atm}$. L'enthalpie de l'élément à l'état standard est égale à son enthalpie de formation symbolisée par h_f° . L'enthalpie de formation est l'énergie dégagée ou absorbée quand le composé chimique est formé à partir de ces éléments. L'enthalpie spécifique du composé chimique à l'état autre que l'état standard est calculée par l'addition de la variation de l'enthalpie spécifique entre l'état standard et l'état voulu en plus de la valeur de l'enthalpie de formation.

Et puisque nous examinons un système réactif chimiquement, l'enthalpie spécifique doit être exprimée relativement aux conditions standards

$$\bar{h} = h_f^\circ + (\bar{h} - \bar{h}^\circ) \quad 3.12$$

où h_f° est l'enthalpie spécifique de formation aux conditions standards en kJ.kmoles^{-1} , \bar{h} est l'enthalpie spécifique sensible à l'état spécifique et \bar{h}° l'enthalpie spécifique sensible aux conditions standards.

CHAPITRE 3 : ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU CYCLE THERMOCHIMIQUE ET ELECTROTHERMOCHIMIQUE

On remplace 3.12 dans 3.11 nous aurons ;

$$\dot{Q} - \dot{W} = \sum_{ent} \dot{m} \left(\bar{h}_f^{\circ} + (\bar{h} - \bar{h}^{\circ}) + \frac{V^2}{2} + gz \right) - \sum_{sor} \dot{m} \left(\bar{h}_f^{\circ} + (\bar{h} - \bar{h}^{\circ}) + \frac{V^2}{2} + gz \right) \quad 3.13$$

Puisque le nombre de moles diffère entre les réactants et les produits de la réaction donc il devra intervenir

$$\dot{Q} - \dot{W} = \sum_{ent} \dot{m} \cdot N_r \left(\bar{h}_f^{\circ} + (\bar{h} - \bar{h}^{\circ}) + \frac{V_i^2}{2} + gz \right) - \sum_{sor} \dot{m} \cdot N_p \left(\bar{h}_f^{\circ} + (\bar{h} - \bar{h}^{\circ}) + \frac{V_i^2}{2} + gz \right) \quad 3.14$$

Le débit massique est supposé égale à l'unité, donc finalement l'équation 6.34 se réduit à :

$$\dot{Q} = \sum_{ent} N_r \left(\bar{h}_f^{\circ} + (\bar{h} - \bar{h}^{\circ}) \right)_r - \sum_{sor} N_p \left(\bar{h}_f^{\circ} + (\bar{h} - \bar{h}^{\circ}) \right)_p \quad 3.15$$

3.4.4.2 ANALYSE SELON LE DEUXIEME PRINCIPE

En thermodynamique l'exergie est une grandeur permettant de calculer le travail maximal que peut fournir un système à l'extérieur lorsqu'il se met à l'équilibre thermodynamique avec son environnement. Si l'énergie ne peut que se transformer sans jamais se détruire, l'exergie ne peut en revanche que diminuer dans les transformations réelles. Ce phénomène est lié à l'entropie du système et de son environnement, qui ne peut qu'augmenter au cours d'une transformation réelle, non réversible.

La variation de l'exergie d'un système ouvert s'écrit ainsi :

$$\Delta X = (H_2 - H_1) - T_0(S_2 - S_1) + m \frac{V_2^2 - V_1^2}{2} + mg(z_2 - z_1) \quad 3.16$$

L'exergie spécifique molaire en kJ.kmoles⁻¹ d'un système ouvert s'écrit:

$$\Delta x = (\bar{h}_2 - \bar{h}_1) - T_0(s_2 - s_1) + \frac{V_2^2 - V_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) \quad 3.17$$

L'équation de l'équilibre de l'exergie pour n'importe quel système subissant une transformation pourra être exprimée explicitement de la sorte :

$$X_{ent} - X_{sor} - X_{det} = \frac{dX_{sys}}{dt} = 0 \quad 3.18$$

L'exergie détruite X_{det} est proportionnelle à l'entropie générée on peut reformuler cette équation comme suite :

$$X_{det} = T_0 S_{gen} \geq 0 \quad 3.19$$

Et comme l'exergie est une fonction d'état qui dépend que de l'état initial et final et l'exergie est une propriété extensive, elle peut être exprimée de la manière suivante

$$X = m \cdot x \quad 3.20$$

Où x est l'exergie massique et m est la masse

CHAPITRE 3 : ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU CYCLE THERMOCHIMIQUE ET ELECTROTHERMOCHIMIQUE

Pour un système ouvert, et subissant des interactions chimiques,

$$\sum(1 - \frac{T_0}{T})Q - (W - P_0(V_2 - V_1)) + \sum_{ent} mX - \sum_{sor} mX - T_0 S_{gen} + X^{chm} = X_2 - X_1 \quad 3.21$$

L'exergie chimique, X^{chm} , est par définition le maximum de travail théorique que peut produire un système chimique. La somme de l'exergie thermique $((h - h_0) - T_0(s - s_0))$, l'exergie mécanique $(\frac{v_i^2 - v_i^2}{2} + g(z_2 - z_1))$ et de l'exergie chimique X^{chm} constitue l'exergie totale du système. Puisque le travail mécanique est nul dans ce cas et comme la variation de l'exergie totale du système par rapport au temps est aussi nulle donc l'équation 3.21 se réduit à :

$$\sum(1 - \frac{T_0}{T})Q + \sum_{ent} mX - \sum_{sor} mX - T_0 S_{gen} + X^{chm} = 0 \quad 3.22$$

Comme on s'intéresse à la performance des réactions chimiques en étude donc on va calculer le taux de destruction de l'exergie X_{det} représenté par $T_0 S_{gen}$ (entropie générée) dans l'équation 3.16. L'exergie détruite par unité de mole s'écrit donc :

$$\bar{x}_{det} = \frac{\sum_{ent} ((\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) + \bar{x}^{chm}) - \sum_{sor} ((\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) + \bar{x}^{chm})}{\sum(1 - \frac{T_0}{T_{réaction}})Q} \quad 3.23$$

Après l'établissement des bilans de masse, d'énergie et d'exergie, des réactions chimiques pour chaque étape du cycle. L'enthalpie et l'entropie massique de chaque composé de la réaction chimique, sont évaluées comme suite :

$$dh = \int_{T_0}^{T_{réa}} C_p(T).dT \quad 3.24$$

$$ds = \int_{T_0}^{T_{réa}} C_p(T). \frac{dT}{T} - R. \ln \frac{P_{réa}}{P_0} \quad 3.25$$

Selon la base de données du National Institute of Standards and Technology (NIST) [24], la capacité calorifique massique à pression constante, l'enthalpie et l'entropie spécifique sont exprimées en fonction de la température et plusieurs coefficients. Parmi tous les développements polynomiaux proposés dans les littératures de c_p, h et s , les plus utilisés et les plus précis sont les équations de Shomate.

$$c_{p,i} = A_i + B_i \cdot t + C_i \cdot t^2 + D_i \cdot t^3 + \frac{E_i}{t^2} \quad 3.26$$

$$\bar{h}_{t,i} - \bar{h}_{0,i} = A_i \cdot t + B_i \cdot \frac{t^2}{2} + C_i \cdot \frac{t^3}{3} + D_i \cdot \frac{t^4}{4} - E_i \cdot \frac{1}{t} + F_i - H_i \quad 3.27$$

CHAPITRE 3 : ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU CYCLE THERMOCHIMIQUE ET ELECTROTHERMOCHIMIQUE

$$\bar{s}_{t,i} = A_i \cdot \ln(t) + B_i \cdot t + C_i \cdot \frac{t^2}{2} + D_i \cdot \frac{t^3}{3} - E_i \cdot \frac{1}{2t^2} + G_i - R \cdot \ln \frac{P_{rea}}{P_0} \quad 3.28$$

$$t = \frac{T}{1000} \quad 3.29$$

Tableau 3.4 : Différents coefficients de l'équation de Shomate pour différents composés.,[25]

Composés	A	B	C	D	E	F	G	H
H2	33,0661	-11,3634	11,432816	-2,772874	-0,158558	-9,980797	172,7079	0
Mg (s)	26,54083	-1,533048	8,062443	0,57217	-0,174221	-8,501596	63,90181	0
HCl	32,12392	-13,458	19,86852	-6,853936	-0,049672	-101,6206	228,6866	-92,31201
MgCl2	78,30733	2,435888	6,858873	-1,728967	-0,729911	-667,5823	179,2693	-641,6164
Cl2	33,0506	12,2294	-12,0651	4,38533	-0,159494	-10,8348	259,029	0
H2O(g)	30,092	6,832514	6,793435	-2,53448	0,082139	-250,881	223,3967	-241,8264
O2(g)	29,659	6,137261	-1,186521	0,09578	-0,219663	-9,861391	237,948	0

Où T est la température spécifiée en Kelvin du composé considéré, et A,B,C,D,E,F,G,H sont des constantes données dans le tableau 3.4 pour chaque élément chimique *i*, qui entre en interaction chimique. R est la constante des gaz parfaits ; P_{rea} est la pression de la réaction et P_0 est la pression ambiante. Avec les valeurs des enthalpies et des entropies spécifiques, on peut calculer la valeur de l'exergie chimique spécifique x^{chm} pour chaque composé. L'exergie chimique basée sur la valeur de l'exergie de référence typique prise dans les conditions standard ($T_0 = 25^\circ C$ et $P_0 = 1 atm$) est appelée l'exergie chimique standard. Pour déterminer l'exergie chimique standard, de n'importe quel substance non présente dans la nature, on considère la réaction de cette substance avec d'autres composés pour les quels leur l'exergie chimique standard est connue.

Tableau 3.5 : Enthalpie et entropie standard spécifique des composés de la réaction chimique

Composés	Enthalpie de formation standard spécifique kJ/kmol	Entropie standard spécifique kJ/kmol
H2(g)	0	130,6
Mg (s)	0	32,67
HCl(g)	-92310	186,9
MgCl2	-641620	89,62
Cl2	0	223,08
H2O(g)	-241830	188,84
O2(g)	0	205,07

CHAPITRE 3 : ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU CYCLE THERMOCHIMIQUE ET ELECTROTHERMOCHIMIQUE

$$\bar{x}^{chm} = -\Delta G + \sum_P N_P \bar{x}^{chm} - \sum_R N_R \bar{x}^{chm} \quad 3.30$$

Où ΔG est la variation de fonction de Gibbs ou l'énergie libre de la réaction à la température et pression standard (T_0, P_0) des réactifs et produits. La constante, N , exprime le nombre de mole des produits et réactifs des substances dont l'exergie chimique va être calculée.

La fonction de Gibbs G , s'exprime comme :

$$dG = H - TdS \leq 0 \quad 3.31$$

La fonction de Gibbs G est toujours négative ou nulle. Ainsi les réactions chimiques à la température et pression spécifiés procèdent toujours dans la direction de décroissement de la fonction de Gibbs, car dans le cas contraire, le deuxième principe de la thermodynamique ne sera pas respecté [26]. La réaction s'arrête et l'équilibre chimique est établi quand la fonction de Gibbs atteint sa valeur minimale. Ainsi le critère de l'équilibre chimique peut être exprimé comme :

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad 3.32$$

Par exemple, l'exergie chimique du dichloro manganèse $MgCl_2$ est obtenue à partir de ces éléments de base constitutifs de cette molécule, dont l'exergie chimique standard est déjà connue, la réaction de formation de cette molécule est comme suite :



Appliquant l'équation 3.30 à la réaction chimique précédente, le résultat est le suivant :

$$x_{MgCl_2}^{chm} = [g_{MgCl_2} - g_{Mg} - g_{Cl_2}](T_0, P_0) + x_{Mg}^{chm} + x_{Cl_2}^{chm} \quad 3.34$$

La variation de la fonction de Gibbs spécifique pour cette réaction est :

$$\begin{aligned} g_P - g_R &= (h - Ts)_{MgCl_2} - (h - Ts)_{Mg} - (h - Ts)_{Cl_2} = \\ &= (h_{MgCl_2} - h_{Mg} - h_{Cl_2}) - T(s_{MgCl_2} - s_{Mg} - s_{Cl_2}) \end{aligned} \quad 3.35$$

Où g_P et g_R représentent respectivement la fonction de Gibbs spécifique des produits et réactifs par kJ/Kmol. Dans les conditions standards, enthalpies et fonctions de Gibbs des éléments Mg et Cl_2 sont nulles car ces éléments sont chimiquement stables à ces conditions.

Ainsi,

$$g_R = h_{Mg} = h_{Cl_2} = 0 \quad 3.36$$

Et

$$g_P = g_{fMgCl_2}^{\circ} \quad 3.37$$

CHAPITRE 3 : ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU CYCLE THERMOCHIMIQUE ET ELECTROTHERMOCHIMIQUE

Et

$$g_P = g_{fMgCl_2}^\circ = h_{fMgCl_2}^\circ - T_0 (s_{MgCl_2}^\circ - s_{Mg}^\circ - s_{Cl_2}^\circ) \quad 3.38$$

Où l'exposant ° indique les propriétés à T_0 et P_0 . En combinant 6.35 à 3.37 nous aurons

$$x_{MgCl_2}^{chm} = h_{fMgCl_2}^\circ - T_0 (s_{MgCl_2}^\circ - s_{Mg}^\circ - s_{Cl_2}^\circ) + x_{Mg}^{chm} + x_{Cl_2}^{chm} \quad 3.39$$

Avec ces procédures, on obtient l'exergie chimique standard des autres composés qui participent à la réaction chimique qui se déroule dans l'unité d'hydrolyse [26]. Les enthalpies, entropies et fonction de Gibbs de formation spécifiques des éléments qui constituent ces composés chimiques sont données dans le tableau 3.6.

Tableau 3.6 : Fonction de Gibbs et exergie chimique standard spécifique des composés de la réaction chimique

Composés	Fonction de Gibbs de formation spécifique kJ/kmol	Exergie chimique standard spécifique kJ/kmol
H2(g)	0	236090
Mg (s)	0	629370
HCl(g)	-95314	84531
MgCl2(s)	-592113	160857
Cl2	0	123600
H2O(g)	-228638	9437
O2(g)	0	3970

3.4.5 ANALYSE ENERGETIQUE ET EXERGETIQUE DES REACTIONS DU CYCLE ETUDIE

3.4.5.1 ANALYSE DE LA PREMIERE ETAPE

Cette étape représente la décomposition du bichlorure de magnésium $MgCl_2$ solide est aussi une étape de production du Mg à l'état solide et une demi mole du gaz de chlore, Voici la réaction :



Le $MgCl_2$ est introduit dans un réacteur où sa température est élevée jusqu'à 250 à 350°C, le régime est supposé être permanent et la transformation est adiabatique. Dans cette étape, la dissociation du $MgCl_2$ est une réaction chimique endothermique

CHAPITRE 3 : ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU CYCLE THERMOCHIMIQUE ET ELECTROTHERMOCHIMIQUE

Le transfert de chaleur pour cette réaction chimique pourra être déterminé comme suit

$$Q = [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{Mg} + [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{Cl_2} - [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{MgCl_2} \quad 3.41$$

L'exergie détruite spécifique, s'écrit :

$$\begin{aligned} \bar{x}_{dét} = & N_{MgCl_2} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{MgCl_2} - N_{Mg} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{Mg} \\ & - N_{Cl_2} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{Cl_2} + \left(1 - \frac{T_0}{T_{réaction}}\right) Q \end{aligned}$$

3.42

3.4.5.2 ANALYSE DE LA SECONDE ETAPE

Dans cette étape, le chlore est chauffé avec de la vapeur d'eau jusqu'à ce qu'il produise l'oxygène O₂ et l'acide chlorhydrique HCl. Cette réaction est une transformation adiabatique et endothermique, voici la forme de cette réaction :



La plage de température de cette réaction varie de 450°C à 500°C. La température dans cette phase du cycle est la plus élevée. Donc la condition principale pour que ce cycle thermochimique puisse fonctionner est d'avoir une source thermique dont la plage de température est de 450 à 500°C.

Le transfert de chaleur pour cette réaction chimique pourra être déterminé comme suit

$$Q = [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{HCl} + [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{O_2} - [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{Cl_2} - [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{H_2O} \quad 3.44$$

L'exergie détruite spécifique, s'écrit :

$$\begin{aligned} \bar{x}_{dét} = & N_{Cl_2} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{Cl_2} + N_{H_2O} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{H_2O} \\ & - N_{HCl} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{HCl} - N_{O_2} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{O_2} \\ & + \left(1 - \frac{T_0}{T_{réaction}}\right) Q \end{aligned}$$

3.45

3.4.5.3 ANALYSE DE LA TROISIEME ETAPE

Dans l'étape de production d'hydrogène, le gaz du chlorure d'hydrogène HCl et du magnésium Mg solide entrent en réaction pour produire de l'hydrogène H₂ gazeux et du bichlorure Magnésium de cuivre MgCl₂ solide,



La température nécessaire à la réalisation de cette réaction, est inférieure à 100°C. Cette réaction est une

CHAPITRE 3 : ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU CYCLE THERMOCHIMIQUE ET ELECTROTHERMOCHIMIQUE

transformation adiabatique et endothermique.

Le transfert de chaleur pour cette réaction chimique pourra être déterminé comme suit

$$Q = [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{H_2} + [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{MgCl_2} - [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{HCl} + [N(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)]_{Mg} \quad 3.47$$

L'exergie détruite spécifique, s'écrit :

$$\begin{aligned} \bar{x}_{dét} = & N_{Mg} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{Mg} + N_{HCl} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{HCl} \\ & - N_{MgCl_2} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{MgCl_2} \\ & - N_{H_2} [(\bar{h} - \bar{h}^\circ) - T_0(\bar{s} - \bar{s}^\circ) + \bar{x}^{chm}]_{H_2} + \left(1 - \frac{T_0}{T_{réaction}}\right) Q \end{aligned} \quad 3.48$$

3.4.6 ANALYSE DES RENDEMENTS

Une analyse exergetique est impérative à fin d'identifier les éléments du système dont l'irréversibilité ou l'exergie détruite est la plus élevée ainsi que les processus qui causent ces effets. Seulement une partie de l'exergie détruite peut être évité car ce taux d'exergie détruite pour tous système est imposé par des contraintes physiques, technologiques et économiques. Il existe un taux d'exergie détruite inévitable et un taux d'exergie détruite évitable, ce dernier taux est une opportunité pour l'amélioration de l'efficacité thermodynamique du système.

Le rendement exergetique peut être évalué comme suite.

$$\eta_{ex} = \frac{x_{sor}}{x_{ent}} \quad 3.49$$

Où x_{ent} est l'exergie qui entre avec les réactifs plus la chaleur, dans le cas d'une réaction endothermique et x_{sor} est l'exergie qui quitte le système avec les produits de la réaction en plus de la chaleur dans le cas d'une réaction exothermique. En utilisant l'équilibre exergetique pour un système en réaction chimique, le rendement exergetique ou parfois appelé rendement selon le deuxième principe de la thermodynamique, pourra être réécrit comme:

$$\eta_{ex} = 1 - \frac{x_{détruite}}{x_{entré}} \quad 3.50$$

Le rendement énergétique global de la centrale de production d'hydrogène du cycle Mg-Cl ; η_{en} , peut être exprimé comme étant la fraction d'énergie fournie Q_f par l'énergie utile basée sur le pouvoir calorifique supérieur de l'hydrogène, PCH_2 [27].

CHAPITRE 3 : ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU CYCLE THERMOCHIMIQUE ET ELECTROTHERMOCHIMIQUE

$$\eta_{en} = \frac{PCS_{H_2}}{Q_f} \quad 3.51$$

Où PCS_{H_2} pouvoir calorifique supérieur par kmole d'hydrogène et Q_f l'énergie totale fournie pour produire un kmole d'hydrogène. Le pouvoir calorifique supérieur d'hydrogène est évalué à : $PCS_{H_2} = 286030 \text{kJ/kmoleH}_2$.

Chapitre 4 :
DISCUSSION DES
RESULTATS

Chapitre 4: DISCUSSION DES RESULTATS

4.1 DISCUSSION DES RESULTATS

Pour la variation de la quantité de chaleur de la première réaction chimique, une comparaison entre les quantités de chaleurs calculées avec celle des travaux de la référence [26] montre que les résultats des deux figures (4.1 et 4.2) ont une allure identique. Cela va nous servir comme une validation de notre modèle.

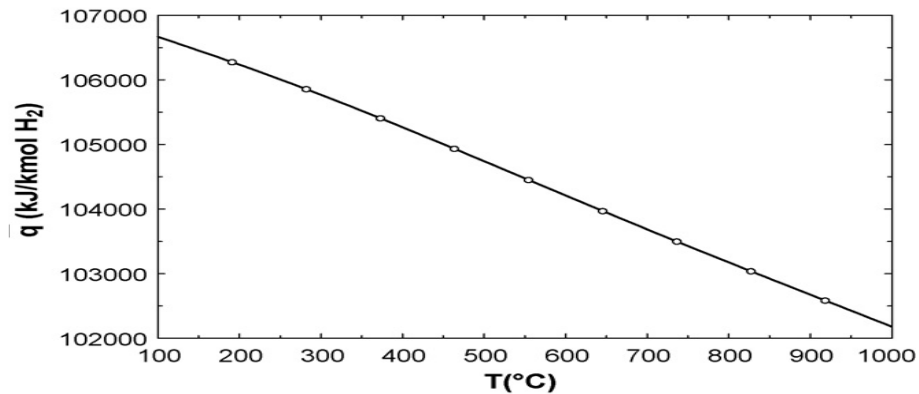


Figure 4.1: Variation de la chaleur de réaction en fonction de la température dans les travaux de la référence [26]

4.1.1 DISCUSSION DES RESULTATS DE L'ETAPE 1 :

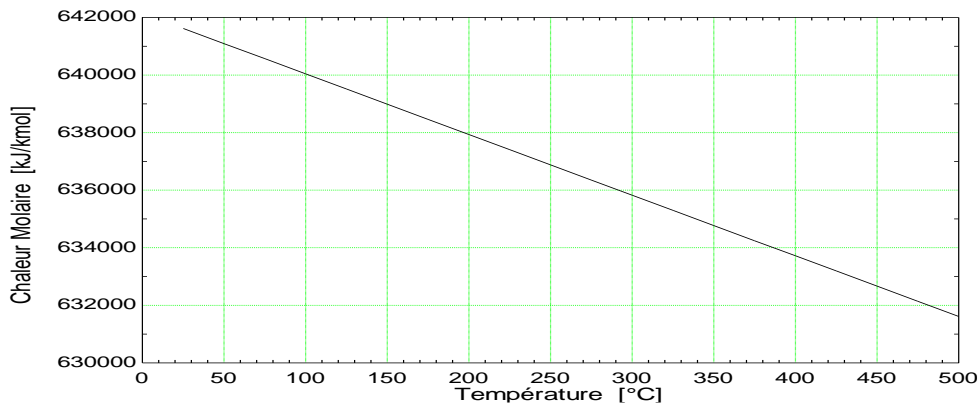


Figure 4.2: Variation de la chaleur de réaction en fonction de la température de la réaction.

La figure 4.2 montre la variation des quantités de chaleurs molaire en kJ/kmoles en fonction de la variation des températures de la réaction chimique produite lors du processus de la première étape $[MgCl_2(s) + Q \rightarrow Mg(s) + 1/2Cl_2(g)]$.

Les températures de la réaction varient dans l'intervalle de 0°C à 500°C. La réaction chimique est de nature endothermique dans cette étape. Suivant que la température de la réaction augmente, la quantité

de la chaleur de réaction diminue. Il est préférable de travailler à des hautes températures afin d'économiser la quantité de chaleur fournie et d'augmenter par conséquent la performance du cycle. L'allure de la courbe est presque linéaire.

La figure 4. 3 illustre la variation de l'exergie détruite spécifique en fonction de la température de la réaction, pour plusieurs valeurs de la température ambiante. L'exergie détruite baisse d'une manière non linéaire avec l'augmentation de la température de réaction pour les différentes températures ambiantes. Contrairement à l'énergie, la valeur de l'exergie dépend au même temps de l'état du milieu extérieur ainsi que l'état du système. Pour cette raison, on a fait varier la température ambiante pour le cas de l'exergie détruite.

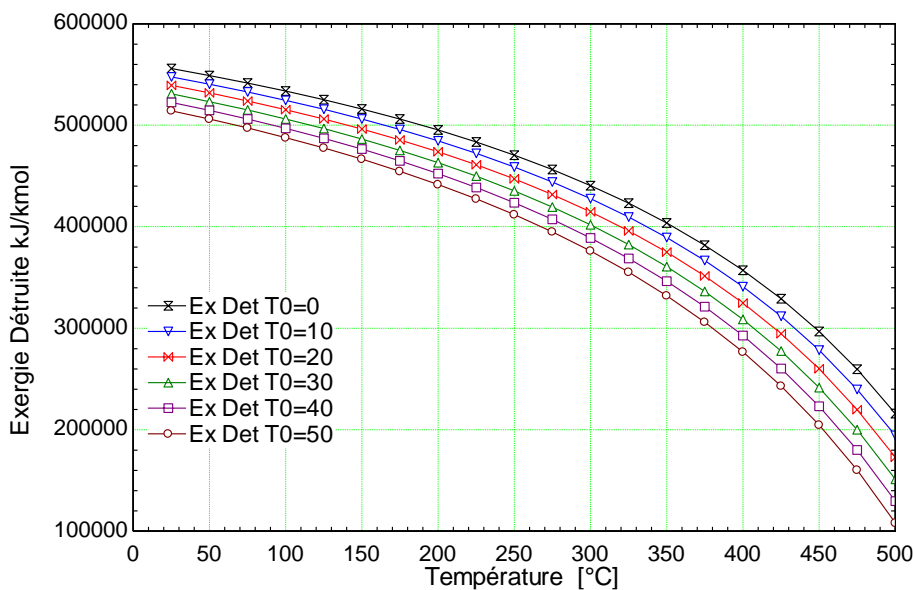


Figure 4. 3 : Variation de l'exergie détruite en fonction de la variation de température de réaction pour plusieurs valeurs de températures ambiantes.

Il est clair d'après le deuxième principe de la thermodynamique que l'énergie possède une qualité. L'analyse des rendements selon le premier et le deuxième principe de la thermodynamique nous montre que quand la température est très élevée, la plus grande part de l'énergie thermique est converti en travail utile et c'est ce qui coïncide avec la définition de

L'exergie. En d'autres termes, plus élevée est la température, meilleure est la qualité de l'énergie. Et qui dit qualité d'énergie dit exergie. A partir de ces considérations les courbes de l'exergie détruite de la figure 4. 3 sont en régression avec l'élévation de la température. L'exergie détruite diminue avec l'augmentation de la température ambiante,

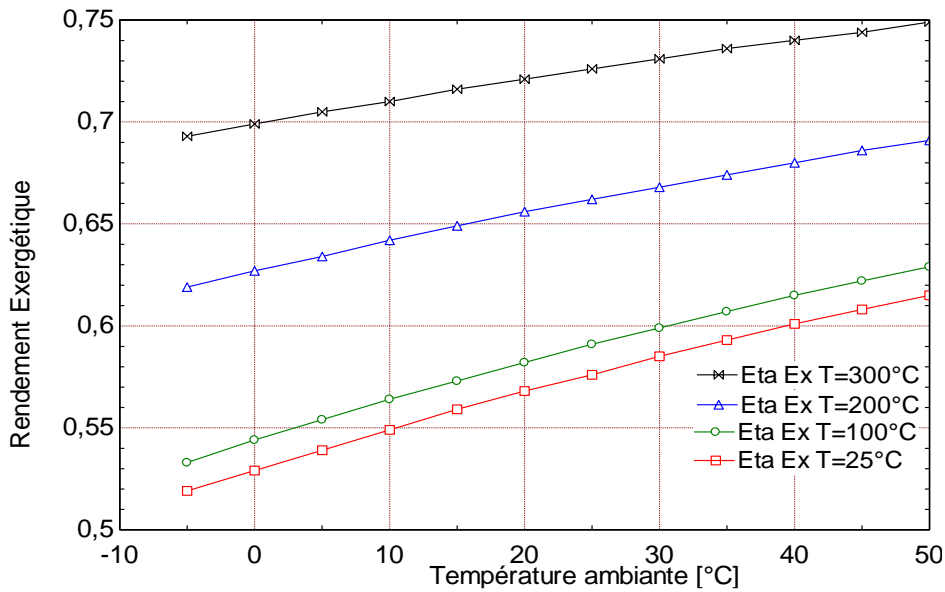


Figure 4.4: Variation du rendement exergetique en fonction de la variation de température ambiante pour différentes températures de réaction.

Contrairement à la température de réaction, la température ambiante comme le montre la figure 4.4, a un effet signification sur le rendement exergetique. A chaque fois que la température du milieu extérieur augmente le rendement exergetique croit rapidement d'une manière presque linéaire.

4.1.2 DISCUSSION DES RESULTATS DE L'ETAPE 2

La figure 4.5 montre la variation des quantités de chaleurs molaires en kJ/kmoles en fonction de la variation des températures de la réaction chimique produite lors du processus de la seconde étape $[Cl_2(g) + H_2O(l/g) + Q \rightarrow 2HCl(g) + 1/2O_2(g)]$.

Les températures de réaction varient dans l'intervalle de 0°C à 500°C. La réaction chimique est de nature endothermiques dans cette étape. Suivant que la température de la réaction augmente, la quantité de la chaleur de réaction diminue. Il est préférable de travailler à des hautes températures afin d'économiser la quantité de chaleur fournie et d'augmenter par conséquent la performance du cycle. L'allure de la courbe est presque linéaire.

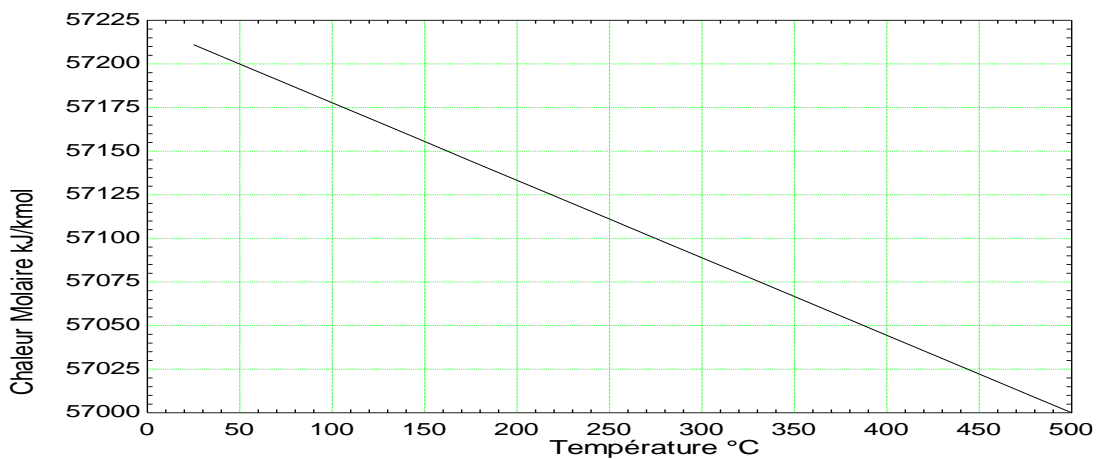


Figure 4.5 : Variation de la chaleur de réaction en fonction de la température de la réaction.

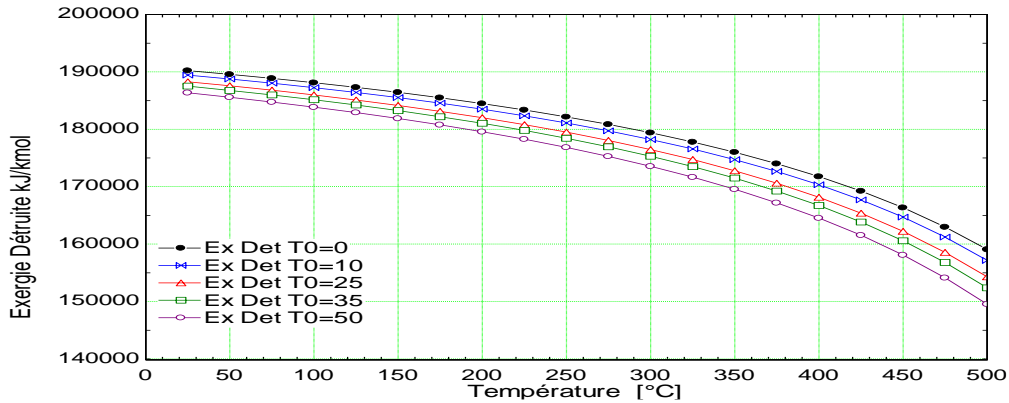


Figure 4.6 : Variation de l'exergie détruite en fonction de la variation de température de réaction pour plusieurs valeurs de température ambiante

La figure 4.6 illustre la variation de l'exergie détruite spécifique en fonction de la température de la réaction, pour plusieurs valeurs de la température ambiante. L'exergie détruite baisse d'une manière non linéaire avec l'augmentation de la température de réaction pour les différentes températures ambiantes.

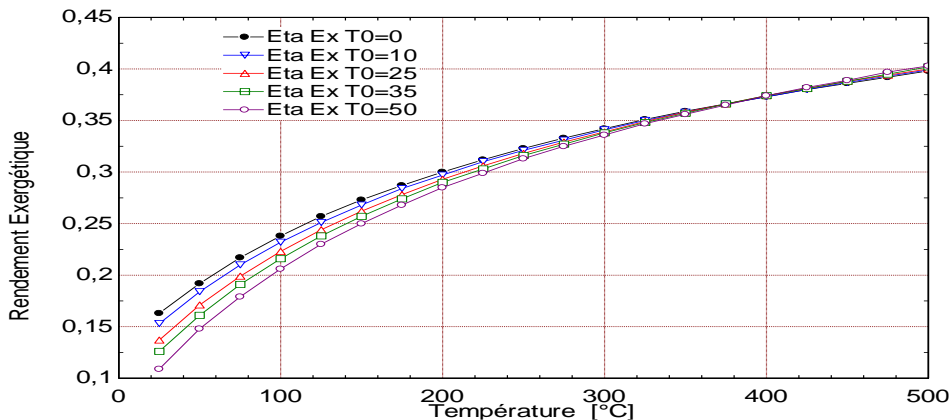


Figure 4.7 : Variation du rendement exergetique en fonction de la variation de température de la réaction pour différentes températures ambiantes.

Le rendement exergetique de cette étape, figure 4.7, varie entre 0.1 et 0.4, il croit avec l'augmentation de la température de la réaction, car aux températures élevées, la qualité de l'énergie augmente et par suite l'exergie du processus sera meilleure alors que les irréversibilités baissent et c'est la cause principale de l'amélioration du rendement exergetique. On constate que dans la zone des basses températures les rendements sont quasi nuls alors que leur croissance devient très rapide dans les hautes températures.

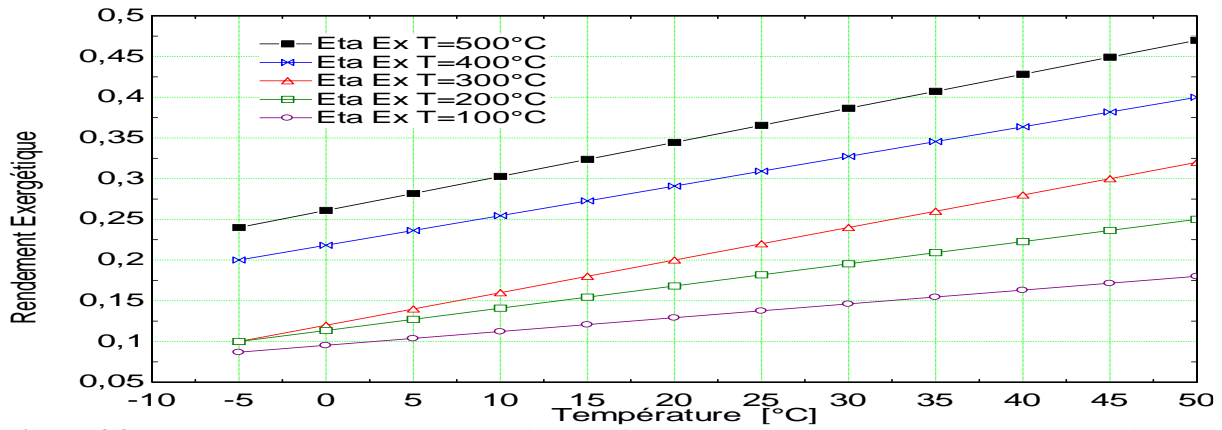


Figure 4.8 : Variation du rendement exergetique en fonction de la variation de temperature ambiante pour differentes temperatures de reaction.

La temperature ambiante, comme le montre la figure 4.8 a un effet signification sur le rendement exergetique. A chaque fois que la temperature du milieu exterieur augmente le rendement exergetique croit rapidement d'une maniere presque lineaire.

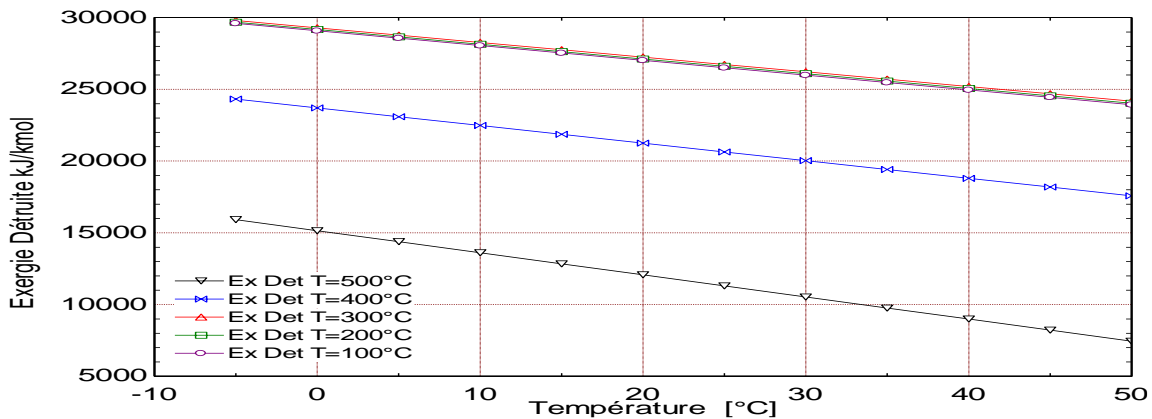


Figure 4.9: Variation de l'exergie detruite en fonction de la variation de temperature ambiante pour plusieurs valeurs de temperature de reaction.

On constate que l'effet de la variation de la temperature ambiante, dans la figure 4.9, est significatif sur l'exergie detruite, Donc a chaque fois que la temperature ambiante est en hausse, l'exergie detruite est en hausse aussi.

Les figures 4.10 et 4.11 montrent l'allure du rendement exergetique en fonction de la variation de temperature de reaction pour plusieurs valeurs de la temperature ambiante et pour differentes pressions 1, 3 et 10 bars. On constate que l'effet de faire varier le parametre pression est tres positif pour cette reaction chimique. Le rendement exergetique de cette reaction pour une pression atmospherique etait aux alentours de 0.42. il faut le rappeler que cette reaction se fait d'une maniere complete et spontanee a des temperatures tres elevees, 1000 K [28].

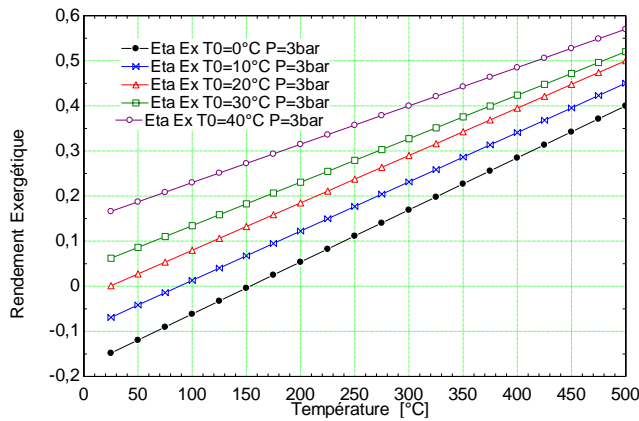


Figure 4.10: variation du rendement exergétique en fonction de la variation de température de réaction pour plusieurs valeurs de température ambiante et pour une pression constante P=3bars.

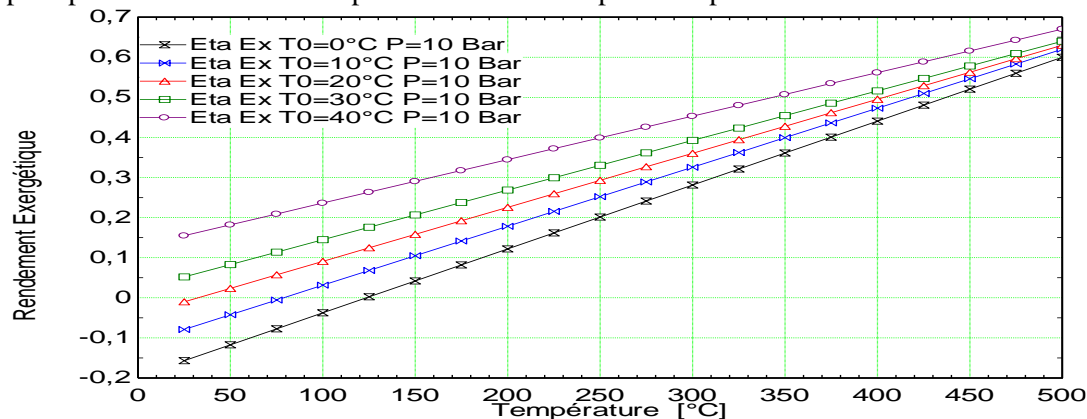


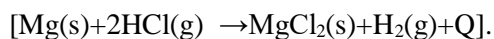
Figure 4.11: Variation du rendement exergétique en fonction de la variation de température de réaction pour plusieurs valeurs de température ambiante et pour une pression constante P=10bars.

Pour une pression de 3 bars et une température ambiante de 40°C et une température de réaction de 500°C le rendement a dépassé 0.5. Pour une pression de 10 bars le rendement peut atteindre 0.68 pour les mêmes conditions précédentes. Il très souhaitable de faire intervenir la pression pour ce cas ci mieux que de faire élever la température à des niveaux qui dépassent les capacités des équipements.

4.1.3 DISCUSSION DES RESULTATS DE L'ETAPE 3

La figure 4.12 montre la variation des quantités de chaleurs en kJ/kmoles de H₂ en fonction de la variation des températures de la réaction chimique produite lors du processus de la troisième étape. Les températures de réaction varient dans l'intervalle de 0°C à 100°C. Cet intervalle de température est choisi ainsi car par expérience toutes les réactions de corrosion où on fait réagir un métal et un acide se réalisent à pression atmosphérique et à température ambiante. La hausse de la température dans ce type de réaction jusqu'à 100°C, joue le rôle d'un catalyseur mais la hausse du rendement de la réaction n'est pas aussi significatif avec l'élévation de la température.

La réaction chimique est de nature exothermique dans cette troisième étape



Le produit très probable de ce type de réaction est l'hydrogène.

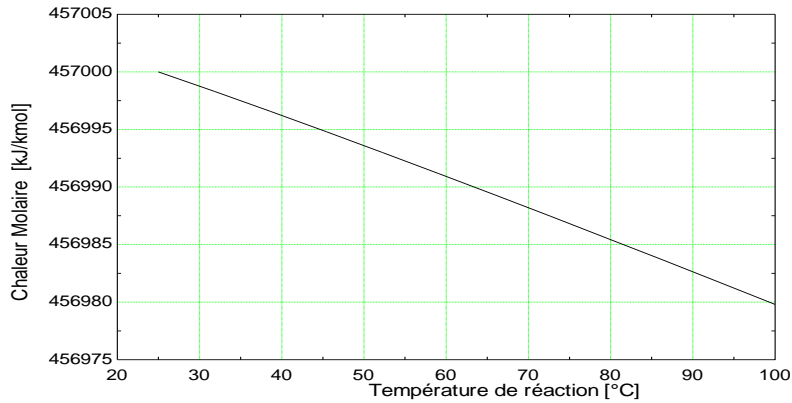


Figure 4.12 : Variation de la chaleur de réaction en fonction de la température

On remarque d'après la figure 4.12 que la quantité de chaleur produite est rejetée du système vers le milieu extérieur. D'après la convention Anglaise du signe de travail et de la chaleur, le signe de la quantité de chaleur dans ce cas ci est négatif. Suivant que la température de la réaction augmente, la quantité de la chaleur de réaction diminue d'une manière très faible. On peut supposer avec une très bonne approximation que la valeur de la chaleur reste inchangée dans l'intervalle fermé de [0°C – 100°C]. Il est préférable de travailler dans ce cas ci aux températures ambiantes [20-30°C] afin d'économiser la quantité de chaleur fournie et d'augmenter par conséquent la performance de la réaction ainsi que du cycle au complet.

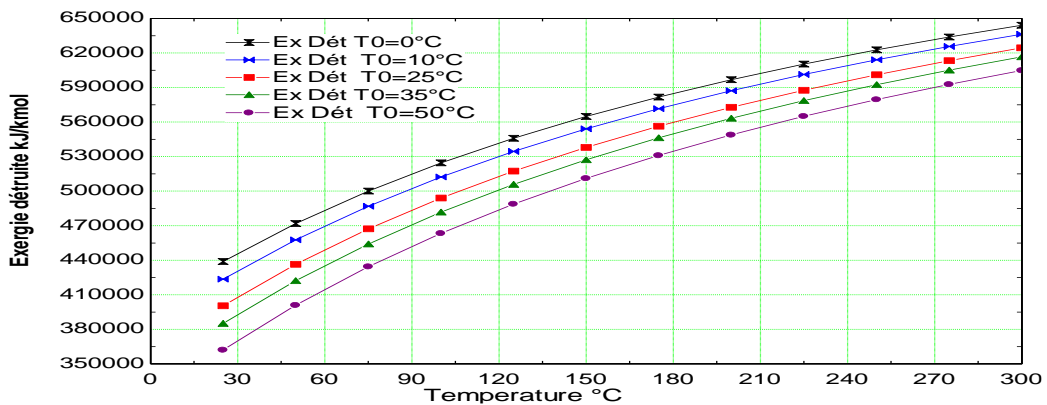


Figure 4.13 : Variation de l'exergie détruite en fonction de la variation de température de réaction pour plusieurs valeurs de température ambiante

La figure 4.13 illustre la variation de l'exergie détruite spécifique en fonction de la température de la réaction pour cette troisième étape, pour plusieurs valeurs de la température ambiante. L'exergie détruite augmente d'une manière non linéaire avec l'augmentation de la température de réaction. A la température ambiante de 0°C l'exergie détruite est la plus importante alors qu'à la température de 50°C, elle est la moins élevée pour les différentes valeurs des températures de cette réaction.

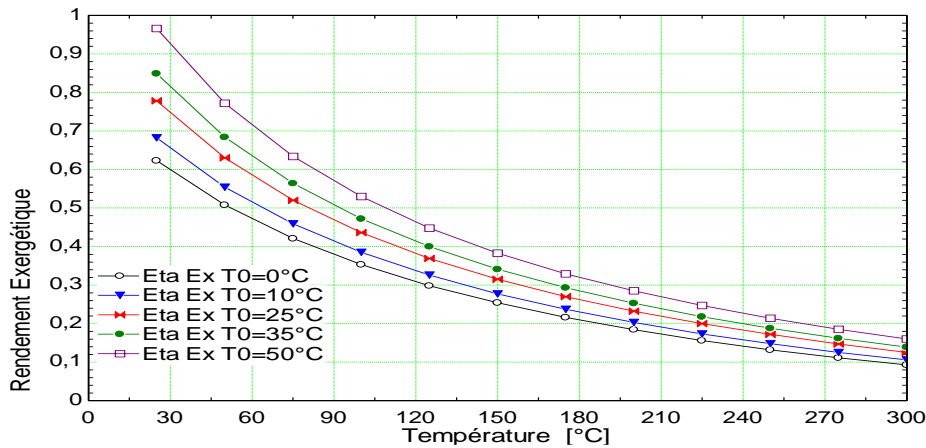


Figure 4.14 : Variation du rendement exergetique en fonction de la variation de temperature de la reaction pour differentes temperatures ambiantes.

Le rendement exergetique de cette reaction chimique, figure 4.14, varie entre 0.62 et 0.96, pour des temperatures ambiantes de 0°C et 50°C respectivement et pour une temperature de reaction proche de 30°C (temperature ambiante). Il decroit avec l'augmentation de la temperature de la reaction, car aux temperatures elevees, les irreversibilites augmentent et c'est la cause principale de la degradation du rendement exergetique. On constate que le rendement aux temperatures elevees 300°C et plus, il tend rapidement vers le zero. Cela prouve que cette reaction est rentable dans des temperatures ambiantes.

4.2 RENDEMENT DU CYCLE THERMOCHIMIQUE

Pour des raisons de simplicite lors des reactions chimiques traitees, il n'y a pas de pertes de chaleur. Le rendement exergetique global du cycle constitue de plusieurs reactions chimiques fonctionnant en serie est exprime par le produit des rendements exergetiques de chaque reaction [29].

Dans le cas present il existe trois etapes ou trois reactions chimiques donc le rendement exergetique global du cycle est evalue par :

$$\eta_{ex glo} = \eta_{E1} * \eta_{E2} * \eta_{E3} \tag{4.1}$$

A partir du tableau 4.1 les rendements exergetiques de chaque etape sont tires est la valeur du rendement exergetique global du cycle thermochimique est estime à 0.127 ou 12.7%.

Tableau 4.1 : Rendements exergetiques des etapes du cycle thermochimique pour des temperatures de reaction et ambiantes specifiees et à la pression atmospherique.

Etapes	Reaction	Q kJ/kmol	T _{rea} °C	T ₀ °C	P bar	η _{ex} %
1	MgCl ₂ (s)+ Q → Mg(s)+1/2Cl ₂ (g)	635826	300	25	1	0.406
2	Cl ₂ (g)+H ₂ O(l/g)+ Q→2HCl(g)+1/2O ₂ (g)	57032	500	25	1	0.402
3	Mg(s)+2HCl(g) →MgCl ₂ (s)+H ₂ (g)+Q	-456998	25	25	1	0.778

4.3. ETUDE DU CYCLE HYBRIDE (ELECTRO-THERMOCHIMIQUE) A BASE DE MAGNESIUM ET DE CHLORE

Les cycles électro-thermochimiques ou cycles hybrides peuvent être définis comme étant des processus travaillant en boucle fermée utilisant l'énergie thermique et chimique conjointement avec d'autres formes d'énergie. Trois types de cycles hybrides existent déjà à savoir :

- Cycle électro-thermochimique utilisant au moins à l'une des étapes du cycle une réaction électrochimique et une ou des réactions thermochimiques,
- Cycle photo- électro -thermochimiques nécessite au moins à l'une des étapes du cycle une réaction photochimique, une réaction électrochimique et une ou des réactions thermochimiques,
- Cycle radio-thermochimiques utilise au moins à l'une des étapes du cycle une réaction nucléaire de fission ou de fusion et une ou des réactions thermochimiques.

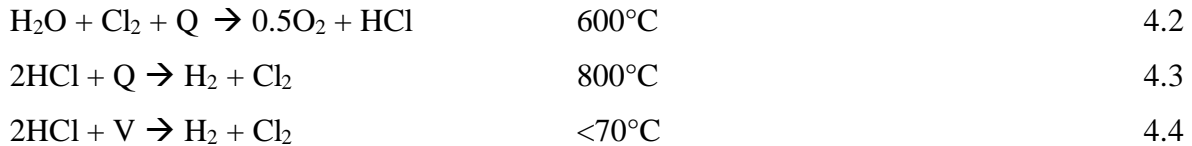
Dans cette section, nous nous concentrons uniquement sur les cycles électro-thermochimiques. Comme guise d'exemple, l'acide chlorhydrique a besoin d'une température très élevée à l'ordre de 627°C afin d'avoir un rendement de dissociation significatif [30]. Cependant la décomposition du HCl se fait électro chimiquement en solution à température proche de celle de l'ambiance. Autre exemple, la décomposition de l'eau avec seulement de la chaleur nécessite une température très élevée de l'ordre de 3200 ° C à 3700 °C, alors que si on utilise une électrolyse, la molécule de l'eau est décomposée en hydrogène et oxygène à température et pression ambiante.

Dans les processus électrochimiques, l'énergie libre de Gibbs représente l'énergie électrique nécessaire à la dissociation des réactants de la réaction. Les réactions électrochimiques ont principalement trois avantages les rendant ainsi plus attractives de point de vue technique et économique.

1. La température de la réaction peut être réduite d'une manière considérable,
2. Des réactions non faisables thermo chimiquement peuvent être réalisables d'une manière électrochimique,
3. Contrairement au cas thermochimique, les produits des réactions dans le cas électrochimique sont purs et sont séparés intrinsèquement.

Il existe plusieurs cycles thermochimiques purs qui possèdent des versions électro-thermochimiques ou hybrides. Le cycle à base de soufre iode, cycle UT3 et le cycle à base de cuivre chlore possède une version électro-thermochimique. Le cycle à base d'acide

chlorhydrique peut être réalisé par les deux méthodes thermochimiques ou hybride [31]. Les deux réactions 4.2 et 4.3 sont faisables à des températures respectivement 600°C et 800°C dans la version thermochimique. Alors que si la réaction 4.3 de dissociation du HCl en hydrogène et du chlore gazeux se réalise de manière électrochimique où en fait intervenir l'énergie électrique (V) à la place de la chaleur (Q), équation 4.4, la température passe de 800°C à moins de 70°C. Dans ce cas ci le rendement du cycle s'accroît considérablement.



La figure 4.15 montre l'effet de l'utilisation de l'énergie électrique sur l'énergie de Gibbs des cycles thermochimiques. Les cycles de température plus basse ont tendance à consommer plus de travaux électriques pour diminuer l'énergie de Gibbs à zéro. La réduction des températures maximales des cycles sont l'une des caractéristiques les plus importantes des cycles hybrides. Cela laisse le choix d'utiliser l'énergie thermique dont leurs températures soient relativement basses telles que l'énergie solaire, l'énergie géothermique ou l'énergie thermique perdue des moyens de transport.

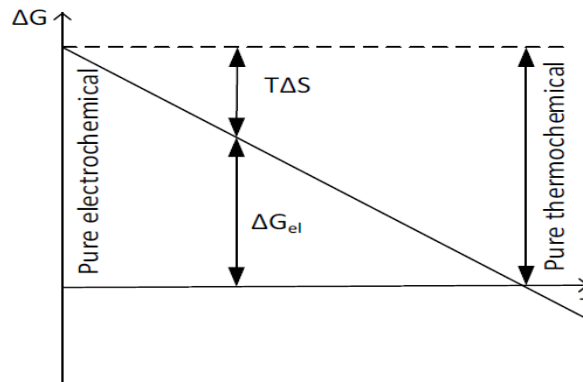


Figure 4.15 Réduction de l'énergie de Gibbs en utilisant de l'énergie électrique

4.3.1 VERSION HYBRIDE DU CYCLE ETUDIE

Le cycle thermochimique à base de Magnésium-chlore consiste en trois principales réactions tableau 4.2. La version électro-thermochimique ou hybride de ce cycle figure 4.16, touche que la première réaction les deux autres réactions ne seront pas modifiées.

Tableau 4.2: Différentes étapes et réactions chimiques du cycle thermochimique étudié

Étape	Réaction	Température °C / Pression atm
1. Production de Mg et Cl ₂	$MgCl_2(s) + Q \rightarrow Mg(s) + 1/2Cl_2(g)$	300°C-400°C/ 1atm
2. Production de HCl et O ₂	$Cl_2(g) + H_2O(l/g) + Q \rightarrow 2HCl(g) + 1/2O_2(g)$	350-450°C/1atm
3. Production de H ₂	$Mg(s) + 2HCl(g) \rightarrow MgCl_2(s) + H_2(g) + Q$	<80°C/1atm

Q: énergie thermique; g : gaz ; l :liquide ;s :solide

Tableau 4.3 : Différentes étapes et réactions chimiques du cycle hybride étudié

Étape	Réaction	Température °C / Pression atm
1. Production de Mg et Cl ₂	$MgCl_2(s) + V \rightarrow Mg(s) + 1/2Cl_2(g)$	20°C-50°C/ 1atm
2. Production de HCl et O ₂	$Cl_2(g) + H_2O(l/g) + Q \rightarrow 2HCl(g) + 1/2O_2(g)$	350-450°C/1atm
3. Production de H ₂	$Mg(s) + 2HCl(g) \rightarrow MgCl_2(s) + H_2(g) + Q$	< 80°C/1atm

Q: énergie thermique; V : énergie électrique ; g : gaz ; l :liquide ;s :solide

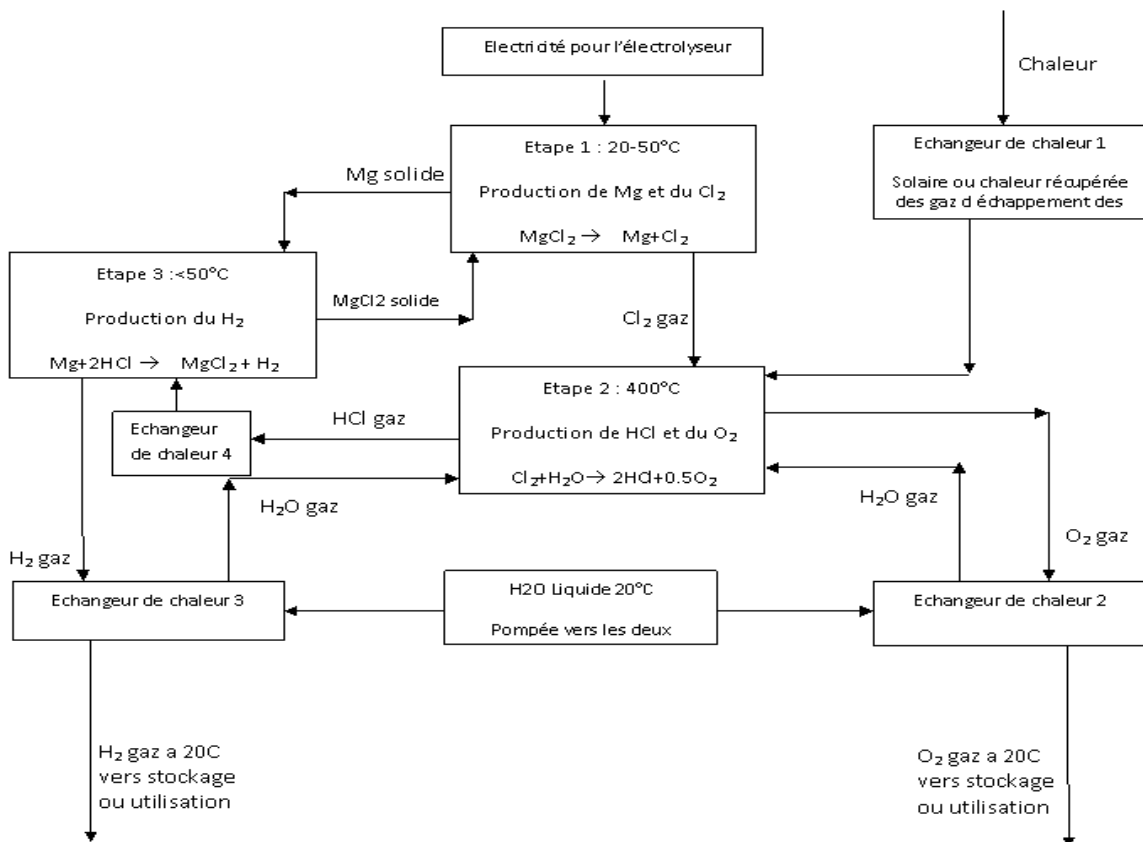


Figure 4.16. Diagramme de fonctionnement du cycle électro-thermochimique ou hybride proposé La nouvelle réaction s'écrit comme suite



Au lieu d'utiliser de la chaleur Q pour décomposer le sel MgCl_2 , de l'électricité V est utilisée afin de baisser la température de la réaction et d'augmenter par conséquence le rendement de ce cycle. Les réactions d'oxydo-réduction aux niveaux des électrodes de cet électrolyseur sont:

A l'anode :



A la cathode :

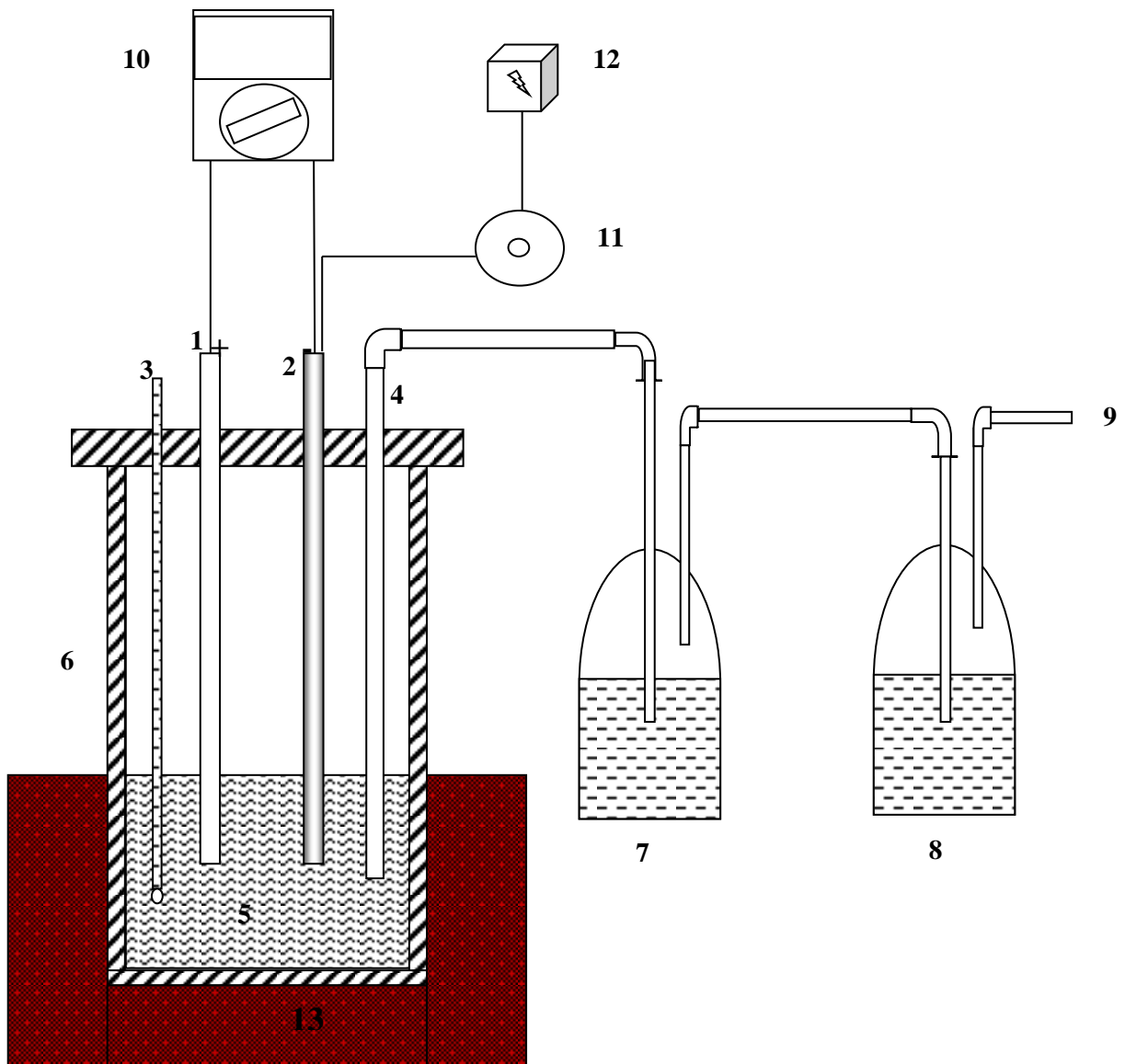


Figure 4.17 : Schéma simplifié de l'électrolyseur utilisé pour l'électrolyse du MgCl_2

(1) : Anode; (2) : Cathode; (3) : Thermomètre; (4) : Conduite de sortie du Cl_2 ; (5) : Electrolyte (solution MgCl_2); (6) : Paroi rigide; (7) : Trappe à gaz contenant le NaOH ; (8) : Trappe à gaz contenant du H_2O ; (9) : sortie du Cl_2 ; (10) : Voltmètre; (11) : Ampèremètre; (12) Source d'énergie; (13) : Plaque chauffante. Le schéma de la figure 4.18 montre l'assemblage de l'électrolyseur proposé pour la séparation de la solution du bichlorure de magnésium MgCl_2 par voie électrochimique. A partir de la couverture très bien sellée afin d'éviter les pertes des gaz, il existe 4 sorties, une pour l'anode (1), une pour la cathode (2), une pour le thermomètre (3) et une dernière (4) pour l'évacuation du chlore gazeux Cl_2 formé au niveau de l'anode. Le matériau de l'anode choisit dans ce cas est le graphite alors que celui de la cathode est l'acier inoxydable [32].

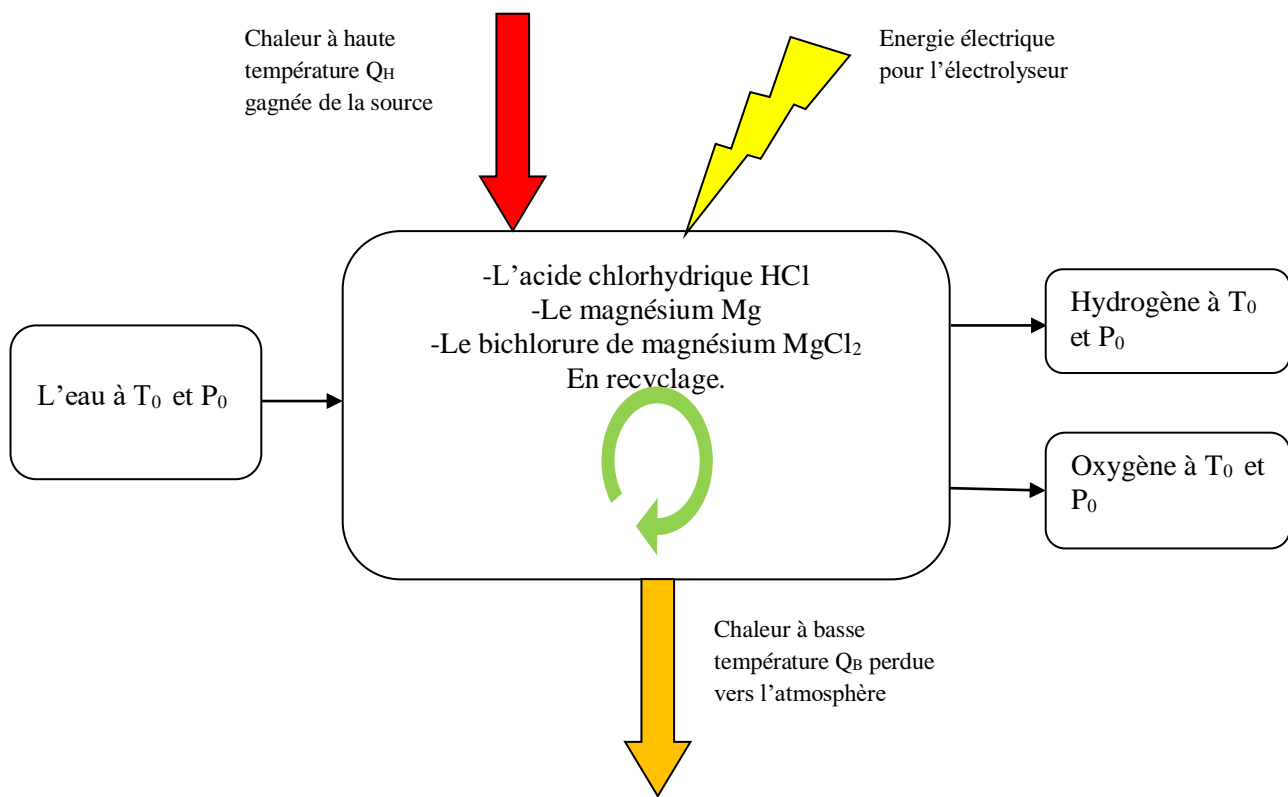


Figure 4.18 : Schéma simplifié de l'unité de production d'hydrogène du cycle hybride proposé

Au fond de l'électrolyseur la solution du sel de MgCl_2 (5) est placée, la paroi du récipient (6) est rigide et adiabatique. (7) et (8) sont deux trappes ou pièges pour les gaz, le récipient (7) est rempli à moitié de NaOH et dans le cas du deuxième récipient c'est de l'eau, la tâche principale des deux trappes est de purifier au maximum le di chlore gazeux. A la sortie (9) le chlore en phase gazeuse est récupéré pour être introduit avec de la vapeur d'eau dans un réacteur où la deuxième phase de ce cycle sera traitée. (10) est un voltmètre digital connecté à la borne positive qui est l'anode et la borne négative qui est la cathode pour la mesure de la différence de potentiel entre les deux électrodes. (11) est un ampèremètre branché à la cathode pour la variation de densité du courant jouant un rôle important dans la réalisation de

l'électrolyse. (12) représente la source d'énergie électrique en plus du convertisseur de courant de l'alternatif vers la continu. La plaque chauffante (13) pour faire varier la température de la solution électrolytique.

A la fin de cette opération de dissociation du $MgCl_2$ par de l'électrochimie, le chlore gazeux est purifié par les trappes à gaz et le magnésium est récupéré au niveau de la cathode. Les deux produits de cette réaction vont être redirigés vers les deux autres réacteurs afin de compléter le cycle.

4.3.2 RENDEMENT DU CYCLE HYBRIDE

Le rendement exergétique global du cycle constitué de plusieurs réactions chimiques fonctionnant en série est exprimé par le produit des rendements exergétiques de chaque réaction. Dans le cas du cycle électro-thermochimique, l'opération d'électrolyse pour le cas de la première étape le rendement exergétique est estimé entre 0.7 et 0.8 [29].

Tableau 4. 4: Rendements exergétiques des étapes du cycle électro-thermochimique pour des températures de réaction et ambiantes spécifiées et à la pression atmosphérique.

Étapes	Réaction	Q kJ/kmol	T_{réa} °C	T₀ °C	P bar	η_{ex}
1	$MgCl_2(s) + V \rightarrow Mg(s) + 1/2Cl_2(g)$	0	30	25	1	0.7-0.8
2	$Cl_2(g) + H_2O(l/g) + Q \rightarrow 2HCl(g) + 1/2O_2(g)$	57032	500	25	1	0.402
3	$Mg(s) + 2HCl(g) \rightarrow MgCl_2(s) + H_2(g) + Q$	-456998	25	25	1	0.778

Dans le cas présent il existe trois étapes ou trois réactions chimiques donc le rendement exergétique global du cycle est évalué par :

$$\eta_{ex\ glo} = \eta_{E1} * \eta_{E2} * \eta_{E3} \quad 4.8$$

A partir du tableau 4.4 les rendements exergétiques de chaque étape sont tirés est la valeur du rendement exergétique global du cycle électro-thermochimique varie entre 0.21 et 0.25 dépendamment de l'efficacité de l'opération d'électrolyse.

Conclusion Générale

CONCLUSION

Le travail du présent mémoire se résume dans l'étude comparative d'un cycle thermochimique et un cycle électro-thermochimique (hybride). Ces cycles utilisent les éléments chimiques le magnésium et le chlore pour dissocier la molécule de l'eau. Ils se composent de trois réactions chimiques ou trois étapes physiques, les produits de la première réaction seront les réactifs de la seconde et ainsi de suite. Le cycle thermochimique utilise principalement l'énergie thermique (énergie solaire, énergie thermique dégagée par les gaz d'échappement des centrales thermiques, nucléaire, turbine à gaz ainsi que les moyens de transport) pour atteindre ses objectifs. Une analyse thermodynamique suivant le premier et le second principe de la thermodynamique et une étude paramétrique des différentes grandeurs montre que le cycle possède un rendement faible évalué à 12.7%.

Dans la première étape de ce cycle électro-thermochimique est réalisée d'une manière électrochimique. Le but de cette transformation est d'améliorer la performance de ce cycle. Dans ce cas, le cycle a besoin pour son fonctionnement de l'énergie thermique et électrique en même temps. Les résultats ont montré que le cycle électro-thermochimique possède un rendement allant de 21% à 25% dépendamment de l'efficacité de l'opération d'électrolyse. Donc la production de l'hydrogène utilisant le cycle hybride est le double par rapport à l'hydrogène produit par le cycle thermochimique pur.

Les résultats de cette étude ont conduit à plusieurs conclusions :

- la décomposition thermochimique de l'eau est un processus très concurrentiel pour la production d'hydrogène en termes d'efficacité.
- Les cycles électro-thermochimiques de production d'hydrogène sont toujours plus efficaces par rapport aux cycles thermochimiques purs car dans le premier cas, ils utilisent plus d'une forme d'énergie (énergie thermique et électrique) pour le fonctionnement du cycle contrairement au second cas.
- l'analyse exergétique révèle des informations très importantes et très concises sur l'efficacité des procédés étudiés. La puissance de cet outil de mesure vient du fait que le concept d'exergie emploi et combine une panoplie très importante (chaleur, travail, enthalpie, entropie, énergie interne, fonction de Gibbs, pression et température du système et de son milieu extérieur, volume exergie chimique...etc) de grandeurs physico-chimiques qui influencent directement le fonctionnement des systèmes thermodynamiques.

Références Bibliographiques

- [1] Pierre MAYÉ, Générateurs électrochimiques, édition DUNOD, PARIS, 2010.
- [2] Association Française de l'Hydrogène, Pourquoi l'hydrogène?, Version 4.2 - Février 2004
- [3] AFH2, Production d'hydrogène par dissociation de l'eau à partir d'un réacteur nucléaire, Mémento de l'Hydrogène FICHE 3.2.2, Source : CEA- F. Werkoff, 2007.
- [4] R. Boudries, R. Dizène, A. Khellaf and M. Belhamel, «HYDROGEN AS AN ENERGY CARRIER », Editor: Aiden M. Harris, © 2010 Nova Science Publishers, Inc.
- [5] C. Darras, « Modélisation de systèmes hybrides photovoltaïque/hydrogène: applications site isolé, micro-réseau et connexion au réseau électrique dans le cadre du projet PEPITE (ANR PAN-H). », p. 253.
- [6] « Afhypac - Solutions H2 ». <http://www.afhypac.org/documentation/solutions-h2/> (consulté le mar. 29, 2024).
- [7] D. Owierkowitz et M. Malinowska, « The future of the fuel in the marine industry », p. 13, 2017.
- [8] « La chaîne hydrogène étape 1 : Le dessalinisateur d'Energy Observer », *Energy Observer*. <http://www.energy-observer.org/actu/fr/le-dessalinisateur-denergy-observer/> (consulté le mar. 25, 2024).
- [9] « Le taux moyen d'émission de CO2 des voitures neuves vendues en France est descendu à 115,07 g/km sur cinq mois | CCFA : Comité des Constructeurs Français d'Automobiles ».
- [10] CA. Grimes, OK. Varghese, S. Ranjan, "Light, Water and Hydrogen", Springer (2008)
- [11] <https://www.polymtl.ca/programmes/cours/electrochimie-et-applications>
- [12] <https://www.actu-environnement.com/eau/>
- [13] Zoulias EI, Varkaraki E, Lymberopoulos N, "State of the art on electrolysis", RES2H2 Project Deliverable to EC, 2002.
- [14] Damien A, «Hydrogène par électrolyse de l'eau», Techniques de l'ingénieur, J 6366, 1992
- [15] Julien LABBE, « L'hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés, thèse doctorat, Mines Paris, soutenue le 21/12/2006.
- [16] Stucki S, Scherer GG, Schlagowski S, Fischer E, "PEM water electrolyzers : evidence for membrane failure in 100 kW demonstration plants", J. Applied Electrochemistry, vol. 28, pp. 1041-1049, 1998.
- [17] Suddhasatwa Basu, "Recent trends in fuel cell science and technology in fuel cell science and technology", Springer, ISBN 0-387-35537-5, 2007.
- [18] Hijikata T, "Research and development of international clean energy network using hydrogen energy (WE-NET)", International Journal of Hydrogen Energy, vol. 27, pp. 115- 129, 2002.

- [19] article Caroline Rozain 2013 (consulté le mai . 19, 2024).
- [20] G. F. Naterer, I. Dincer, C. Zamfirescu. “*Hydrogen production from nuclear energy*”. Springer 2013.
- [21] M. T. Balta, I. Dincer, A. Hepbasli, “*Energy and exergy analyses of magnesium-chlorine (Mg-Cl) thermochemical cycle*” Part II. International Journal of Hydrogen Energy, 2012.
- [22] H. Ozcan “*Experimental and theoretical investigations of magnesium-chlorine cycle and its integrated systems* » PhD thesis University of Ontario Institute of Technology Canada 2015
- [23] Y. Çengel, M.A.Boles “*Thermodynamics: An engineering Approach*”, Mcgraw-Hill, 2011.
- [24] National Institute of Standards and Technology (NIST). <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>; [consulté en 2024]
- [25] M. T. Balta, I. Dincer, A. Hepbasli, “*Energy and exergy analyses of magnesium-chlorine (Mg-Cl) thermochemical cycle*”- Part I. International Journal of Hydrogen Energy, 2012.
- [26] Dincer I., "Technical, Environmental and Exergetic Aspects of Hydrogen Energy Systems", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002.
- [27] M.F. Orhan Energy, « *Exergy and Cost Analyses of Nuclear-Based Hydrogen Production via Thermochemical Water Decomposition Using a Copper-Chlorine (Cu-Cl) Cycle* » Master thesis University of Ontario Institute of Technology Canada 2008
- [28] J.E. Funk « *Thermochemical production of hydrogen via multistage water splitting processes* » International journal of hydrogen energy 1976
- [29] K. Fueki « *Efficiency of thermochemical production of hydrogen* » Department of Synthetic Chemistry Faculty of Engineering, University of Tokyo Bunkyo-ku, Tokyo, Japan . International Journal of Hydrogen Energy 1976.
- [30] RE. Chao « *Thermochemical water decomposition* » . Industrial Eng Chem, Process Res Develop 1974.
- [31] BW. McQuillan, LC. Brown, GE. Besenbruch, R. Tolman, T. Cramer, BE. Russ, BA. Vermillion, B. Earl, H-T. Hsieh, Y.Chen K.Kwan R. Diver, N. Siegal, A. Weimer, C Perkins, Lewandowski « *High efficiency generation of hydrogen fuels using solar thermal-chemical splitting of water* ». General Atomics Project 2010.
- [32] M. Guden « *Electrolysis of MgCl₂ with a top inserted anode and an Mg-Pb cathode* » Izmir Institute of Technology Journal of Applied Electrochemistry · July 1994

Annexe

Annexe

Nous avons travaillé avec le logiciel Dwsim V 8.6.6 car il est open source, nous avons simulé une station de production d'hydrogène utilisant la technique de l'électrolyse, Alimentée par une source d'énergie électrique renouvelable . Dans cette étude nous avons choisi la station solaire photovoltaïque située à la commune El kheneg wilaya de Laghouat.

1 .STATION SOLAIRE PHOTOVOLTAÏQUE D'EL KHENE

Le ministre de l'Energie, Salah Khebri, a inauguré dans la commune d'El Kheneg wilaya de Laghouat, une nouvelle centrale électrique utilisant l'énergie solaire et réalisée par trois entreprises chinoises. M.Khebri a procédé à la pose de la première pierre pour la réalisation, dans un délai de 8 mois, la centrale solaire photovoltaïque d'El Kheneg d'un montant d'investissement de 7,8 milliards DA (environ 80 millions d'euros) pour la production, en perspective de 60 mégawatts



Figure3.1 : station solaire photovoltaïque d'El Kheneg wilaya de Laghouat

1.1QUELQUES PARAMETRES DE STATION :

- 2 centrales photovoltaïques de 20MW et 40MW comprenant :
- Modules photovoltaïques en Silicium Poly cristallin .
- Structures porteuses type fixe .
- Onduleurs de 500 KW .
- Transformateurs 0.4/30kV, 1MW .
- 2 postes d'évacuation de 30kV.

- Fin de projet 2016

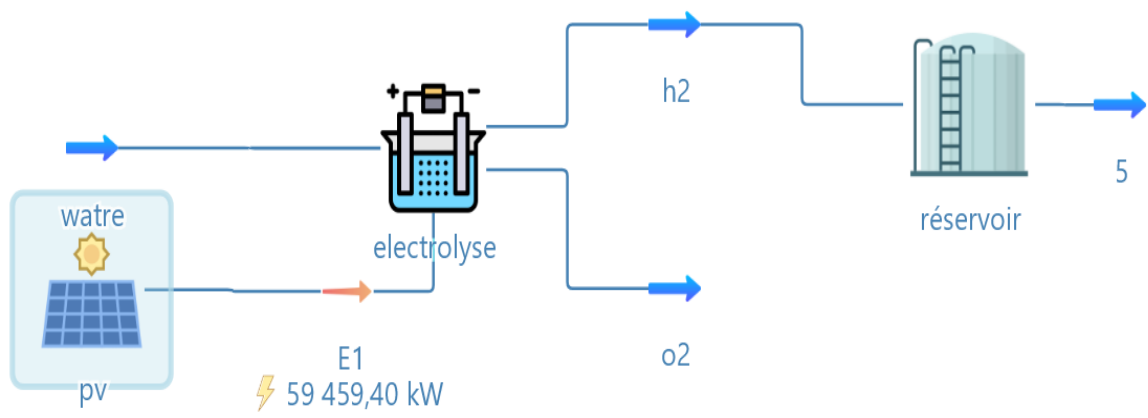


Schéma global de la station de production d'hydrogène simulé par DWSIM.