



HAL
open science

Etude technico-économique de la production d'hydrogène à partir de l'électrolyse haute température pour différentes sources d'énergie thermique

Rodrigo Rivera-Tinoco

► **To cite this version:**

Rodrigo Rivera-Tinoco. Etude technico-économique de la production d'hydrogène à partir de l'électrolyse haute température pour différentes sources d'énergie thermique. Sciences de l'ingénieur [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009. Français. NNT : 2009ENMP1629 . pastel-00005346

HAL Id: pastel-00005346

<https://pastel.hal.science/pastel-00005346>

Submitted on 11 Aug 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ED n°432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

N° attribué par la bibliothèque

_____/_____/_____/_____/_____/_____/_____/_____/_____/_____/

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS

Spécialité "Génie des Procédés"

présentée et soutenue publiquement par
Rodrigo RIVERA-TINOCO

le 30 Mars 2009

**ETUDE TECHNICO-ECONOMIQUE DE LA PRODUCTION D'HYDROGENE
A PARTIR DE L'ELECTROLYSE HAUTE TEMPERATURE POUR
DIFFERENTES SOURCES D'ENERGIE THERMIQUE**

Directeur de thèse : Chakib BOUALLOU

Jury

M. Jacques AMOUROUX

M. Yann BULTEL

M. François LAPICQUE

M. Pierre BAURENS

Mme Christine MANSILLA

Mme Beatriz TRUJILLO-LUEVANO

M. Chakib BOUALLOU

M. François WERKOFF

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Invité

Remerciements

Tout d'abord je souhaite adresser un très grand et très sincère merci à Mme Christine Mansilla de m'avoir encadré et donné son avis toujours très pertinent, d'avoir partagé ses connaissances et son inépuisable énergie avec moi. A M. Chakib Bouallou du fond du cœur merci de m'avoir encadré pendant cette thèse et de m'avoir conseillé à chaque instant, merci de m'avoir permis de réaliser mon travail dans des conditions idéales et merci pour toutes ces heures de discussion scientifique qui m'ont été ô combien profitables. Je tiens aussi à remercier M. François Le Naour d'avoir permis que je participe à l'étude de l'Electrolyse Haute Température conduite au CEA et d'avoir porté sur mon étude un regard très innovateur et constructif. Je souhaite également exprimer ma plus sincère gratitude à M. Jean Paul Langlois, directeur de l'Institut de Technico-Economie des Systèmes Energétiques ainsi qu'à M. Denis Clodic, directeur du Centre Energétique et Procédés de Paris (CEP) merci à tous les deux de leur accueil au sein de leurs unités.

Mes plus vifs remerciements à MM. François Lopicque et Yann Bultel d'avoir apporté leur regard critique et constructif sur le travail développé pendant ces trois dernières années. Je tiens aussi à remercier tout particulièrement Mme Beatriz Trujillo et M. Jacques Amouroux de m'avoir introduit dans le monde de la recherche en Europe et d'avoir examiné ce travail de thèse qui couronne mon séjour en France. Un grand merci à M. Pierre Baurens pour avoir évalué avec pertinence mon travail. Merci aussi à M. François Werkoff d'avoir participé au démarrage et à l'évaluation finale de ce travail.

Pour m'avoir orienté et soutenu jusqu'à ce jour et pour m'avoir permis de partager des moments inoubliables tant sur le plan professionnel qu'amical, je souhaiterais remercier toutes les personnes des laboratoires d'accueil au CEA et au CEP. Je leur suis très reconnaissant non seulement pour leur aide concrète mais surtout pour l'atmosphère chaleureuse et amicale qu'ils ont tous contribué à créer.

A ma petite sœur Mariana et à mes parents Guillermina et Arturo qui malgré la distance ont été présents à chaque instant je ne trouve pas de mots assez forts pour les remercier de tout ce qu'ils ont fait pour moi. A ma « famille » en France, Miguel et Anne-Chrystelle, merci de votre soutien inconditionnel. Pour finir, je souhaite remercier toutes les personnes qui m'ont soutenu et ont été proches de moi durant cette période de ma vie.

Sommaire

I	Introduction	12
I.1	Conception des procédés dans un contexte de développement durable	12
I.2	Demande en hydrogène et moyens de production	13
I.2.1	La consommation d'hydrogène	13
I.2.2	Les procédés de production d'hydrogène.....	14
I.3	Objectif de la thèse et organisation du mémoire	17
II	Etat de l'art	20
II.1	Electrolyse à Haute Température	20
II.1.1	Principe.....	20
II.1.2	Couplage du procédé à diverses sources d'énergie thermique	21
II.2	Les sources d'énergie thermique proposées	24
II.2.1	Biomasse.....	24
II.2.2	Déchets ménagers	27
II.2.3	Fourneau de cuisson du ciment.....	29
II.2.4	Résidus organiques des stations d'épuration d'eau.....	31
II.2.5	Réacteurs nucléaires.....	32
II.2.5.1	Réacteur Européen à Eau Pressurisée (EPR).....	32
II.2.5.2	Réacteur Rapide à Sodium (SFR)	33
II.3	Conclusion	34
III	Sources d'énergie électrique et sources d'énergie thermique retenues pour la production de vapeur	36
III.1	Sources d'énergie électrique	36
III.2	Sources d'énergie thermique	37
III.2.1	Incinération de biomasse	37
III.2.1.1	Chiffrage de l'unité d'incinération.....	40
III.2.1.2	Coût de production de la vapeur d'eau.....	42
III.2.1.3	Etude de sensibilité.....	43
III.2.1.4	Potentiel de production d'hydrogène.....	44
III.2.2	Incinération de déchets ménagers	44
III.2.2.1	Coût d'incinération.....	44
III.2.2.2	Coût de production de la vapeur d'eau.....	45
III.2.2.3	Potentiel de production d'hydrogène.....	46
III.2.3	Réacteur Européen à Eau Pressurisée (EPR).....	46
III.2.3.1	Soutirage de la vapeur d'eau du circuit secondaire.....	47
III.2.3.2	Utilisation d'une tranche du réacteur pour la production exclusive de vapeur d'eau	48
III.2.3.3	Influence de la production de vapeur sur le rendement du réacteur.....	49
III.2.4	Réacteur Rapide à Sodium (SFR)	49
III.2.4.1	Techniques de production de vapeur.....	51
III.2.4.1.1	Obtention de la vapeur d'eau par soutirage de vapeur d'eau du circuit tertiaire	51
III.2.4.1.2	Génération de vapeur par échange de chaleur entre l'eau du circuit tertiaire et celle introduite dans le procédé d'électrolyse.....	57
III.3	Conclusion	59
IV	Procédé d'Electrolyse Haute Température	62
IV.1	Schéma du procédé proposé	63
IV.2	Modélisation et dimensionnement des équipements	64
IV.2.1	L'électrolyseur	65

IV.2.1.1	Définition du système étudié.....	65
IV.2.1.2	Modélisation du comportement électrique	68
IV.2.1.2.1	Tension réversible de la réaction de l'électrolyse	68
IV.2.1.2.2	Surtensions et deuxième terme de l'Équation de Nernst.....	69
IV.2.1.2.3	Résultats.....	75
IV.2.1.2.4	Conclusion préliminaire sur le modèle.....	84
IV.2.1.3	Bilan de matière et temps de séjour.....	84
IV.2.1.4	Bilan d'énergie et tension de fonctionnement.....	85
IV.2.1.4.1	Résultats.....	88
IV.2.1.5	Intégration au procédé	91
IV.2.2	Les échangeurs de chaleur à deux fluides	93
IV.2.2.1	Echangeurs monophasiques	93
IV.2.2.2	Echangeurs diphasiques.....	95
IV.2.3	Les échangeurs thermiques électriques	96
IV.2.4	Les pompes	96
IV.2.5	Le compresseur	97
IV.2.6	Les séparateurs ballons.....	98
IV.3	Étude économique des équipements.....	100
IV.3.1	L'électrolyseur	101
IV.3.2	Les échangeurs de chaleur à deux fluides	102
IV.3.2.1	Echangeurs monophasiques	102
IV.3.2.2	Echangeurs diphasiques.....	103
IV.3.3	L'échangeur thermique électrique	104
IV.3.4	Les pompes	105
IV.3.5	Le compresseur	105
IV.3.6	Les séparateurs ballons.....	106
IV.3.7	Energie thermique consommée par la vaporisation de l'eau.....	106
IV.4	Détermination du coût de production d'hydrogène	107
IV.5	Conclusion.....	108
V	Optimisation du procédé de production d'hydrogène par EHT.....	110
V.1	Méthode « Adaptive Random Search ».....	111
V.2	Résultats et étude paramétrique.....	112
V.2.1	Cas de référence.....	112
V.2.2	Impact de la source d'énergie thermique.....	116
V.2.3	Impact de la production d'hydrogène demandée à l'usine.....	119
V.2.4	Impact de la densité de courant imposée aux cellules.....	121
V.2.5	Impact du coût de l'électrolyseur.....	123
V.2.6	Impact de la durée de vie des électrolyseurs	124
V.2.7	Impact du coût de l'énergie électrique	126
V.2.8	Impact du type de cellule.....	126
V.2.9	Impact du modèle économique	127
V.3	Discussion.....	128
V.4	Conclusion.....	129
	Conclusion générale et perspectives.....	130
	Annexes.....	134
	Références bibliographiques.....	146

Nomenclature

A	Section transversale, m ²
A _{Cpi}	Coefficient A de l'expression de chaleur spécifique du gaz i
A _v	Disponibilité, %
A _p	Temps correspondant à un an, 31 536 000 s
B _{Cpi}	Coefficient B de l'expression de chaleur spécifique du gaz i
B _i	Coefficient du Viriel du gaz pur i
B _{i-j}	Coefficient du Viriel du mélange binaire des gaz i et j
B ^o	Premier coefficient pour calculer B _{i-j}
B'	Second coefficient pour calculer B _{i-j}
C _{Cpi}	Coefficient C de l'expression de chaleur spécifique du gaz i
C _i	Coût, €
c _i	Coût unitaire, €/m ² , €/kW, €/kWh
C _n	Débit de combustible dans le four, tonne/h
C _{pi-anode}	Chaleur spécifique du gaz i dans l'anode
C _{pi-cathode}	Chaleur spécifique du gaz i dans la cathode
C _{pi}	Chaleur spécifique du gaz i
D _h	Diamètre hydraulique de l'échangeur, m
D _{Cpi}	Coefficient D de l'expression de chaleur spécifique du gaz i
D _{i-j}	Coefficient de diffusion binaire des gaz i et j, m ² /s
D _{i-K}	Coefficient de diffusion Knudsen du gaz i, m ² /s
D _{eff-i}	Coefficient de diffusion effective du gaz i, m ² /s
DTLM	Différence de température logarithmique, K
E	Tension, V
E _{cellule}	Tension de la cellule, V
E ^o	Tension correspondant à l'enthalpie libre de Gibbs, V
F	Constante de Faraday, 96500 C
f	Facteur de friction
f-taille	Coefficient d'effet de taille
FS	2 ^{ème} terme de l'équation de Nernst - Rapport des espèces chimiques, V
FV	Fraction vaporisée instantanément
H	Enthalpie, kJ/kg, kW/kg
h _i	Coefficient partiel de transfert de chaleur, kW/m ² -K
h _c	Hauteur du canal de l'électrode, m
%H ₂	Teneur en hydrogène dans la molécule, % massique
H _b	Taux d'humidité, % massique
H _t	Production annuelle d'hydrogène, kg/an
H ₂	Hydrogène
H ₂ O	Eau
I _i	Investissement, €
j	Densité de courant électrique de la cellule, A/m ²
j _o	Densité de courant d'échange des électrodes, A/m ²
l	Largeur active de la cellule, m
L	Longueur de la cellule, m
l _r	Largeur réelle de la cellule, m

M_i	Poids moléculaire, g/mole, kg/kmole
\dot{m}_i	Débit massique de i, kg/s
\dot{m}_i°	Débit massique initial du gaz i, kg/s
N_i	Flux molaire, mole/m ²
N_o	Nombre de cellules
Nu	Nusselt
O_2	Oxygène
P	Pression, MPa, bar
$P_{c,i}$	Pression critique du i, bar
$P_{c,i-j}$	Pression critique du mélange de gaz i et j, bar
PCI_i	Pouvoir Calorifique Inférieur de i, kW/kg
PCS_i	Pouvoir Calorifique Supérieur de i, kW/kg
Pr	Nombre de Prandtl
PW_i	Puissance, MW , kW , W
\dot{Q}_i	Puissance thermique, kW, W
\bar{r}	Rayon moyen des pores des électrodes, m
R	Constante des gaz parfaits, Pa m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹
Re	Nombre de Reynolds
S_i	Surface, m ²
$T_{anode,i}$	Température à l'anode dans le volume de contrôle i, K
$T_{cathode,i}$	Température à la cathode dans le volume de contrôle i, K
$T_{anode,i-1}$	Température à l'anode dans le volume de contrôle i-1, K
$T_{cathode,i-1}$	Température à la cathode dans le volume de contrôle i-1, K
T	Température, K
T°	Température standard, 298 K
$T_{c,i}$	Température critique du gaz i, K
$T_{c,i-j}$	Température critique du mélange de gaz i et j, K
$T_{r,j}$	Température réduite du gaz i, K
te	Temps d'exploitation de l'unité, h
tx	Taux de partage de débit
$V_{c,i}$	Volume critique du gaz i, m ³
$V_{c,i-j}$	Volume critique du mélange de gaz i et j, m ³
W_i	Travail, MW
x_i	Fraction molaire du liquide i
y_i	Fraction molaire du gaz i
\bar{y}_i	Fraction massique du gaz i
y_i^{int}	Fraction molaire du gaz i à l'interface électrode-électrolyte
y_i^{surf}	Fraction molaire du gaz i à la surface de la cathode
\bar{y}_i^{int}	Fraction massique du gaz i à l'interface électrode-électrolyte
\bar{y}_i^{surf}	Fraction massique du gaz i à la surface de la cathode
z_i	Fraction molaire du mélange en entrée du ballon i
$Z_{c,i}$	Facteur de compressibilité critique du gaz i
$Z_{c,i-j}$	Facteur de compressibilité critique du mélange de gaz i et j

Symboles grecs

α_1	Coefficient de la cathode de l'équation de Butler Volmer
α_2	Coefficient de l'anode de l'équation de Butler Volmer
γ	Rapport entre la constante de gaz parfaits et la chaleur spécifique du gaz
ΔA_{Cp}	Différence entre les coefficients A de la chaleur spécifique
ΔB_{Cp}	Différence entre les coefficients B de la chaleur spécifique
ΔC_{Cp}	Différence entre les coefficients C de la chaleur spécifique
ΔD_{Cp}	Différence entre les coefficients D de la chaleur spécifique
ΔG_i	Surtension, V
ΔG_r	Enthalpie libre de Gibbs, J mol ⁻¹
ΔG_r°	Enthalpie libre de Gibbs dans les conditions standard, J mol ⁻¹
ΔG_{f-i}°	Enthalpie libre de Gibbs de formation du gaz i, J mol ⁻¹
ΔH_r	Enthalpie de la réaction, J mol ⁻¹
ΔH_r°	Enthalpie de la réaction dans les conditions standard, J mol ⁻¹
ΔH_{f-i}°	Enthalpie de formation du gaz i, J mol ⁻¹
$\Delta H_{H_2O}^{vap}$	Chaleur latente de vaporisation de l'eau kJ/kg
ΔP	Différence de pression ou perte de charge, Pa
ΔS_r	Entropie de la réaction, J mol ⁻¹ K ⁻¹
ΔS°_r	Entropie de la réaction à conditions standard, J mol ⁻¹ K ⁻¹
ΔT	Différence de température, K
ϵ	Taux de conversion de la réaction
Ψ	Ratio entre la porosité et la tortuosité des électrodes
$\hat{\phi}_i$	Coefficient de fugacité du gaz i dans un mélange gazeux
ϕ_i	Coefficient de fugacité du gaz i pur
ω_{i-j}	Facteur acentrique du mélange de gaz i et j
ω_i	Facteur acentrique du gaz i
Ω_D	Coefficient de collision intégrale intermoléculaire
ρ_i	Densité massique, kg m ³
η	Rendement, %
σ_f	Diamètre de collision effective entre l'hydrogène et l'eau
σ_i	Conductivité électrique du matériau i, S/cm
τ	Taux d'actualisation, %
τ_i	Epaisseur, m

Indices

atm	Atmosphérique
act	Activation
anode	Anode
ballon ,i	Ballon i
biom	Biomasse
BP-TURB	Turbine à Basse Pression du SFR
B(X)-ent(Y)	Echangeur X entrée du fluide Y

B(X)-sort(Y)	Echangeur X sortie du fluide Y
cathode	Cathode
cellules	Cellules d'électrolyse
CŒUR	Cœur du réacteur
compresseur	Compresseur
conso,élec	Consommation électrique
conso,th	Consommation thermique
conc	Concentration
cs	Vapeur condensée
eau	Eau
eff,PCS	Efficacité basée sur le PCS de l'hydrogène
élec	Cellule de l'électrolyseur
electrolyte	Electrolyte
entrée	Entrée du compresseur
fw	Alimentation d'eau dans le mélangeur
four	Four d'incinération
GV2	Générateur de vapeur GV2
H ₂	Hydrogène
H ₂ -demandé	Capacité nominale de l'unité de production d'Hydrogène
H ₂ [°]	Hydrogène en entrée de cellule
H ₂ ,eq	Hydrogène à l'équilibre
H ₂ O [°]	Eau en entrée de cellule
H ₂ O/cellule	Vapeur en entrée d'une cellule de l'électrolyseur
H ₂ O	Eau
H ₂ Og	Vapeur d'eau
H ₂ O _L	Eau liquide
HP-TURB	Turbine à Haute Pression du SFR
i,base	Investissement de base
i,ballon	Investissement séparateur ballon
i,compresseur	Investissement compresseur
i,exch	Investissement échangeur
i,pompe	Investissement pompe
i,redresseurs	Investissement des redresseurs de courant
i,transf-MT	Investissement des transformateurs Moyenne tension
i,transf-BT	Investissement des transformateurs Basse tension
ielec	Investissement de la zone d'électrolyse
ielectrol	Investissement de l'électrolyseur
incin	Incinération
inelec	Entrée de l'électrolyseur
interconnecteur	Interconnecteur
inv,ballon,i	Investissement total du ballon i
inv,base,pompe,i	Investissement de base de la pompe i
inv,base,compress	Investissement de base du compresseur
inv-HX INCONEL 601,i	Investissement surfacique de l'échangeur i en INCONEL 601
inv-HX INCONEL 690,i	Investissement surfacique de l'échangeur i en INCONEL 690
kWhe	KiloWatt-heure électrique

kWhth	KiloWatt-heure thermique
max	Maximale dans l'échangeur
mm	Mélange gazeux
moy	Moyen
MX	Mélangeur MX
ohm	Ohmique
O ₂	Oxygène
op,electrol	Opération de l'électrolyseur par heure
op,B-AUX	Opération du surchauffeur auxiliaire B-AUX
op,compress	Opération du compresseur
op-HX,i	Opération de l'échangeur i
op,pompe,i	Opération de la pompe i
op,thermique	Opération de vaporisation
op,SX	Opération du surchauffeur SX
PCI,1 ligne	Une ligne de combustion estimée en fonction du PCI
PCI,2 lignes	Deux lignes de combustion estimées en fonction du PCI
phst	Eau préchauffée par l'échangeur EX
pompe,i	Pompe i
pompes	Pompes
PUMP1	Pompe 1 du SFR
PUMP2	Pompe 2 du SFR
PUMP3	Pompe d'alimentation en eau au SFR
ref	Référence
rend	Rendement du réacteur
rend,élec	Rendement électrique
sortie	Sortie du compresseur
source	Sortie de la source d'énergie thermique
sys	Système
Total	Total
totcel	Totale de l'électrolyseur
Tx	En sortie du mélangeur
Vapeur	Vapeur d'eau
vapeur2	Vapeur condensée (liquide saturé) en entrée du mélangeur MX
vap EHT	Vapeur d'eau à électrolyser
3erSFR	Troisième circuit d'un SFR

I Introduction

I.1 Conception des procédés dans un contexte de développement durable

La problématique des émissions de gaz à effet de serre est actuellement très présente dans différents domaines des activités humaines. La surveillance de ces émissions et la nécessité de les faire diminuer a des conséquences directes sur la conception de nouveaux procédés et l'amélioration des ceux déjà existants. Jusqu'à présent, l'activité industrielle a été portée par l'utilisation des ressources fossiles. Afin de satisfaire les besoins énergétiques, la consommation de ces ressources a conduit principalement à une augmentation de la concentration en dioxyde de carbone et en méthane dans l'atmosphère, principaux gaz responsables de l'effet de serre, car en effet ils y contribuent respectivement pour 63% et 19% [1]. Pendant les 20 dernières années, la concentration en CO₂ dans l'atmosphère n'a pas cessé d'augmenter et une valeur de 380 ppm a déjà été dépassée (figure 1). L'augmentation de la concentration en CH₄ est due principalement aux combustibles fossiles, à l'élevage de bovins et à l'ensemencement des cultures [2], mais dans les cinq dernières années le contrôle des activités qui émettent du méthane a conduit à la stagnation de la teneur de ce gaz dans l'atmosphère (figure 2).

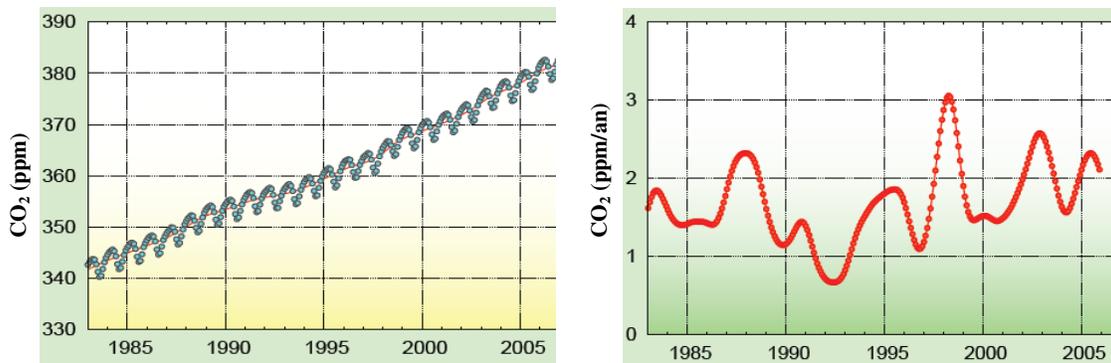


Figure 1. Augmentation des émissions de CO₂ entre 1985 – 2006 [1].

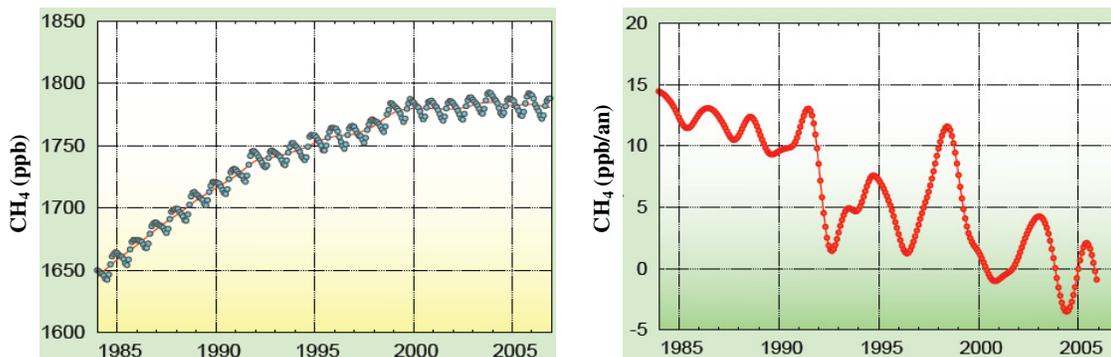


Figure 2. Augmentation des émissions de CH₄ 1985 – 2006 [1].

Les émissions de gaz à effet de serre croissent en fonction de la consommation des ressources fossiles. Le lien existant entre les besoins énergétiques et la croissance de la population, prévue pour être de 1% par an entre les années 2000 et 2030, permet de faire les projections sur la consommation d'énergie pour les années à venir. Dans la figure 3, nous montrons cette consommation énergétique en Mtep

(Mega tonnes équivalent pétrole¹). La raréfaction des ressources fossiles et les conséquences des émissions de CO₂ sur l'environnement [3] conduisent alors à revoir le mix énergétique pour satisfaire les besoins de la population et ceux des industries. Le développement de procédés industriels doit s'adapter à ce contexte contraignant.

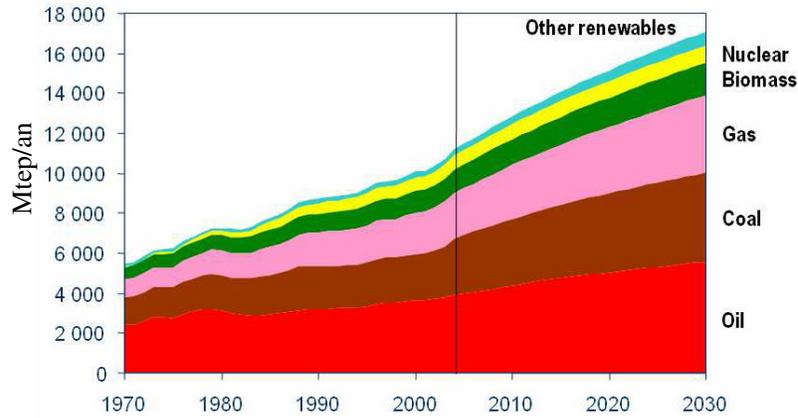


Figure 3. Consommation des sources d'énergie mondiales (Scénario à 2030) [4].

I.2 Demande en hydrogène et moyens de production

I.2.1 La consommation d'hydrogène

L'hydrogène est envisagé comme vecteur énergétique pour les prochaines années. Cependant les débouchés pour l'hydrogène en tant que produit chimique (parfois appelé hydrogène industriel) sont déjà nombreux.

La demande s'établit dès à présent aux alentours de 60 Mt d'hydrogène par an : la moitié est liée à la consommation des raffineries, un tiers à la production d'ammoniac (cf. figure 4). Le raffinage est donc devenu la première industrie consommatrice d'hydrogène (e.g. une raffinerie produisant 200 000 barils par jour telle que la raffinerie de Normandie consomme de 250 à 300 tonnes d'hydrogène par jour), avec une demande qui croît extrêmement rapidement. Cette tendance est amenée à s'accroître d'une part en raison des spécifications de plus en plus rigoureuses pour les carburants et de la qualité de plus en plus médiocre du pétrole issu des forages, et d'autre part via l'exploitation de sables bitumineux ou la mise en œuvre de procédés BtL ou CtL (Biomass to Liquid, Coal to Liquid) - procédés très gourmands en hydrogène. La demande en hydrogène d'une installation de production d'ammoniac requiert quant à elle de l'ordre de 200 tonnes d'hydrogène par jour. Les autres débouchés tels que la production d'huiles alimentaires, l'industrie du semi-conducteur ou la production de carburant cryogénique sont plus marginaux, mais la production de métaux ou de ciment pourraient contribuer à faire croître la demande dans les années à venir.

¹ Mtep = 11667 GWh = 41,967 x 10¹² J

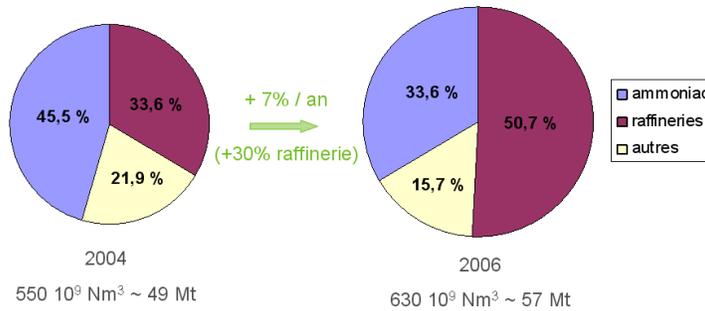


Figure 4. Evolution de la consommation mondiale d'hydrogène entre 2004 et 2006

I.2.2 Les procédés de production d'hydrogène

Procédés actuels

Afin de répondre à la demande déjà existante et celle nécessaire dans la perspective de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique, le développement de procédés intégrant les contraintes que nous avons détaillées est nécessaire. Actuellement, la production d'hydrogène par les procédés maîtrisés est réalisée à 95% en utilisant des ressources fossiles [5] (cf. figure 5), en particulier par vaporeformage du gaz naturel² (48% [6]). Le vaporeformage du gaz naturel consiste à faire réagir l'hydrocarbure avec de la vapeur d'eau dans une gamme de température comprise entre 973 K et 1373 K. Cette réaction a lieu en deux étapes qui produisent finalement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. La moyenne des seules émissions de dioxyde de carbone liées à la consommation de méthane par ce procédé est de 9 kg/kg d'hydrogène [7]. La production d'hydrogène à partir d'autres ressources fossiles (hydrocarbures 30% et charbon 18%) est réalisée principalement par le procédé d'oxydation partielle. Le composé carboné réagit avec de l'oxygène et de la vapeur d'eau pour réaliser une combustion incomplète, produisant du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène. Les émissions de CO₂ de ce type de procédés contribuent fortement à l'augmentation de la concentration de ce gaz dans l'atmosphère.

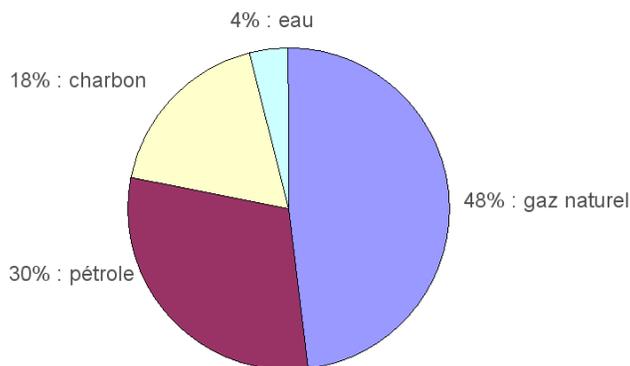


Figure 5. Répartition des modes de production d'hydrogène actuels

² Vaporeformage du méthane = Steam Methane Reforming (SMR)

Un dernier procédé mature est l'électrolyse alcaline de l'eau qui permet de répondre à 4% de la demande mondiale [8]. A l'heure actuelle, ce procédé semble prometteur et plus respectueux de l'environnement (par rapport au SMR et à l'oxydation partielle), car les émissions de gaz à effet de serre par kilogramme d'hydrogène produit sont essentiellement liées à la source d'énergie électrique nécessaire pour réaliser la réaction chimique. La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau a été conduite pour la première fois dans les années 1800 par Nicholson et Carlisle [9]. La réaction globale est :



La réaction électrochimique se déroule à la cathode (où l'hydrogène est réduit) et à l'anode (où l'oxydation de l'oxygène a lieu). Le transfert d'ions dans la réaction est réalisé à travers l'électrolyte, qui est un agent qui améliore la conductivité de l'eau. Dans les années 1900, Reid et Noel ont proposé des cellules d'électrolyse avec un électrolyte aqueux d'hydroxyde de potassium (KOH) qui est largement utilisé dans l'industrie de nos jours [10,11].

La réaction électrochimique est décrite en termes thermodynamiques par trois grandeurs fondamentales : l'enthalpie (ΔH), l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG) et l'entropie (ΔS). L'enthalpie est la quantité d'énergie totale à fournir pour que la réaction soit réalisée. L'enthalpie libre est le travail à fournir sous forme électrique et l'entropie correspond à l'énergie à fournir sous forme thermique. Les trois grandeurs sont corrélées par :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

Les systèmes d'électrolyse alcaline actuels fonctionnent à une tension électrique comprise entre 1,7 et 2,1 V [12]. L'électrolyte est du KOH en solution à une concentration comprise entre 30% et 35%. Ce procédé est actuellement mis en œuvre en lien avec des sources d'électricité peu chères (e.g. hydraulique). Des études prospectives sont également réalisées dans des cas particuliers, comme l'exploitation de centrales électriques durant les heures creuses ou bien de centrales nucléaires dédiées à fournir de l'électricité aux usines de production d'hydrogène [13, 14]. Des sources encore en développement, telles que les piles photovoltaïques sont aussi proposées pour fournir massivement de l'électricité à ce procédé [15].

Procédés en cours de développement

D'autres procédés sont aussi étudiés dans le monde pour la future *production massive et industrielle d'hydrogène* liée à de moindres émissions de CO₂ d'origine fossile. Principalement, deux types de procédé continu semblent prometteurs [15,16,17]: les cycles thermochimiques et l'électrolyse à haute température. Ces procédés se basent sur la dissociation de l'eau, et visent des rendements supérieurs par le recours à l'énergie thermique fonctionnant à haute température.

Une variété importante de cycles thermochimiques existe. Le principe des cycles consiste à dissocier la molécule d'eau par des réactions chimiques successives en introduisant certains composés qui sont régénérés au cours des réactions pour être réutilisés en boucle dans le procédé. La succession de réactions aboutit à la formation d'hydrogène et d'oxygène. Parmi ceux qui semblent actuellement les plus prometteurs [18] on peut citer les cycles cérium-chlore, cuivre-chlore, et bien entendu iode-

soufre. Ce dernier est le plus développé et étudié. La réaction dite de Bunsen met en œuvre l'iode, le soufre et l'eau pour former les acides iodhydrique et sulfurique. La décomposition de l'acide sulfurique est conduite à une température d'environ 1123 K et la décomposition de l'acide iodhydrique se déroule à des températures autour de 673 K. C'est cette dernière qui libère l'hydrogène. Dans la figure 6, nous pouvons apprécier le schéma global des réactions du procédé. D'un point de vue énergétique, la chaleur nécessaire pour atteindre les températures de décomposition des acides peut être fournie par un couplage du procédé avec un réacteur nucléaire à haute température [19]. Ce type de réacteur est envisagé en raison de la température nécessaire à la dissociation de l'acide sulfurique [20,21,22,23].

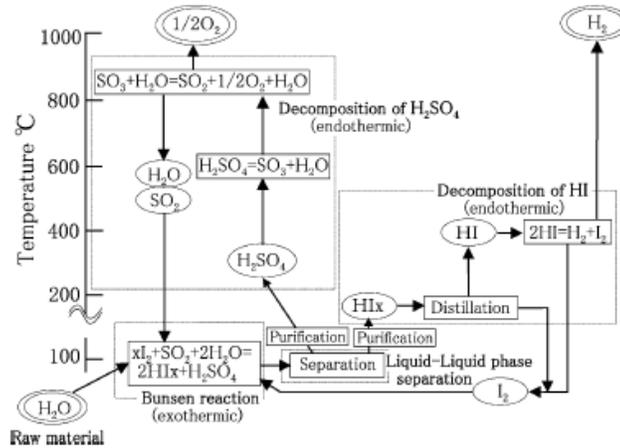


Figure 6. Cycle thermochimique Iode Soufre pour produire de l'hydrogène [19].

A la différence des cycles thermochimiques, le procédé d'Electrolyse à Haute Température (EHT) ne fait pas intervenir de composés chimiques autres que l'eau, l'oxygène et l'hydrogène. Le principe général de ce procédé est similaire à celui de l'électrolyse alcaline présenté dans les paragraphes précédents, sauf que la réaction d'électrolyse est conduite sur la vapeur d'eau. Depuis les années 1980, les études sur ce procédé ont confirmé l'avantage thermodynamique sur l'électrolyse alcaline concernant les besoins énergétiques pour réaliser la réaction (chapitre II.1.1) [24]. D'autre part, différents travaux concernant l'utilisation de diverses sources d'énergie électrique et thermique pour réaliser la réaction d'électrolyse et pour vaporiser l'eau ont été réalisés, notamment au CEA (chapitre II.1.2). Ceux-ci permettent de proposer de nouveaux couplages entre les sources d'énergie et l'électrolyse. Compte tenu de cette relative flexibilité du procédé, l'étude concernant le couplage à de nouvelles sources d'énergie, leur influence sur la compétitivité du procédé et les paramètres clés nous semble nécessaire. C'est l'objet de la présente étude qui se focalisera sur le procédé d'électrolyse haute température.

L'impact environnemental des procédés et des sources d'énergie candidats pour produire de l'hydrogène est estimé à l'aide d'« Analyses de Cycle de Vie » [25]. Ce type d'analyse a été réalisé pour divers procédés par Utgikar et Thiesen [16] et Lattin et Utgikar [17]. Leurs résultats montrent que pour l'Electrolyse Haute Température (EHT) alimentée en électricité d'origine nucléaire, les émissions des gaz liées à la construction de l'usine et à son exploitation seraient de l'ordre de 2 kg de dioxyde de carbone par kilogramme d'hydrogène produit, ce qui représente 1/6 des émissions totales du SMR (Figure 7).

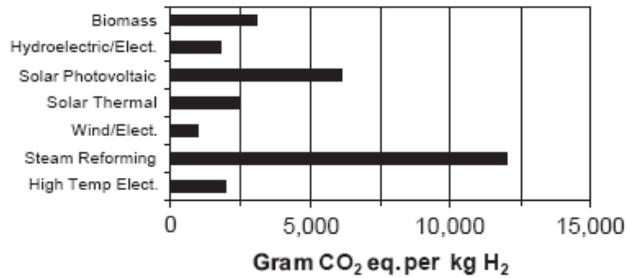


Figure 7. Emissions de dioxyde de carbone pour les procédés de production d'hydrogène [16].

I.3 Objectif de la thèse et organisation du mémoire

A ce jour, diverses études ont démontré la faisabilité du procédé EHT à l'échelle laboratoire et pilotes [26] et une production massive et en continu d'hydrogène est envisagée par la mise en œuvre de ce procédé.

Ainsi que nous l'avons précisé, l'intérêt de l'électrolyse haute température est le recours plus important à l'énergie thermique par rapport à l'électrolyse alcaline (ce point sera développé au chapitre II). La problématique du couplage à la source thermique est donc centrale pour la compétitivité du procédé : quelles sources peuvent être envisagées et quel est leur impact technique et économique ? A ce jour, des sources d'énergie thermique à haute température (comme le réacteur nucléaire VHTR) sont étudiées afin de fournir de l'énergie au procédé pour la vaporisation de l'eau et l'étape d'électrolyse. Cependant, les défis technologiques pour réaliser ce couplage restent importants. Ainsi, la première étape consistera à identifier les sources d'énergie thermique potentielles à partir d'une étude bibliographique, en fonction de leur maturité technologique et de leur disponibilité, et en se focalisant sur les sources à basse ou moyenne température pour produire exclusivement de la vapeur d'eau : incinération de biomasse, de déchets ménagers, réacteurs nucléaires fonctionnant à « moyenne température » (Réacteur Européen à Eau Pressurisée (EPR) et Réacteur Rapide à Sodium (SFR)) et d'autres sources moins conventionnelles telles que l'incinération de boues des stations d'épuration et la récupération de chaleur des fourneaux d'incinération de ciment. Ces sources seront recensées en fonction de la quantité d'énergie thermique qui pourrait être cédée pour s'intégrer dans un contexte de production massive d'hydrogène (chapitre II).

Le couplage avec le procédé d'électrolyse est bien entendu influencé par les caractéristiques de la source. Pour chaque source retenue on recherchera donc les caractéristiques physiques de la vapeur d'eau qu'elles peuvent produire, ainsi que le coût de l'énergie thermique associé, afin d'évaluer l'impact économique de la nature de la source thermique. Pour ce faire, deux méthodologies seront mises en œuvre. Dans le cas d'unités d'incinération, l'unité sera dimensionnée et évaluée économiquement en tenant compte des spécificités de la matière première. Outre les caractéristiques de ces matières, la variable principale du dimensionnement de ces unités sera le débit de vapeur d'eau nécessaire pour pouvoir produire la quantité d'hydrogène demandée au procédé EHT. Dans le cas d'un couplage avec un réacteur nucléaire, différents schémas de couplage seront proposés mettant en œuvre des générateurs de vapeur additionnels ou par soutirage direct de la vapeur des circuits des réacteurs afin de satisfaire les besoins en vapeur du procédé EHT. Ces schémas seront inspirés de propositions de la littérature ou bien originaux, et l'impact de la production de la vapeur par ce moyen sur le rendement électrogène des réacteurs nucléaires sera étudié (chapitre III). Pour chacune des sources,

l'estimation du coût de l'énergie thermique nécessaire pour la production de vapeur résultera du dimensionnement de l'unité d'incinération et du rendement électrogène des réacteurs nucléaires.

Le chapitre IV s'attachera à la description du procédé d'électrolyse haute température. Un schéma de procédé sera proposé et les différents équipements seront modélisés d'un point de vue technique mais également économique (les coûts d'investissement et de fonctionnement associés seront détaillés). Etant donné le rôle central de l'électrolyseur dans le procédé, la modélisation du comportement électrique et thermique des électrolyseurs à Oxydes Solides de type électrolyte-support et cathode-support sera approfondie afin d'évaluer la tension requise par la réaction et de préciser la consommation électrique de l'installation. Le modèle proposé sera validé par rapport aux données de la littérature.

Le couplage entre source thermique et procédé d'électrolyse haute température sera étudié au chapitre V. L'optimisation technico-économique des conditions opératoires de l'installation complète sera réalisée grâce à la méthode « random adaptive search » proche des méthodes stochastiques, dans le but de minimiser le coût de production de l'hydrogène. L'objectif final étant d'apprécier l'intérêt des différentes sources thermiques et leur impact, un modèle économique simplifié sera mis en œuvre. Ce travail ne prétend pas donner une évaluation absolue du coût de production d'hydrogène mais des tendances à retirer de valeurs relatives. La discussion des résultats sera axée principalement sur l'influence de la source d'énergie thermique choisie pour vaporiser l'eau et l'importance des paramètres qui semblent clés dans l'amélioration de la compétitivité du procédé.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut de Technico-Economie des Systèmes Energétiques (I-tésé) du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) et le Centre Energétique et Procédés (CEP) à l'Ecole des Mines de Paris. Il a été financé part le Commissariat à l'Energie Atomique et rentre dans le cadre de l'évaluation technico-économique de la production massive d'hydrogène par le procédé d'Electrolyse Haute Température de la vapeur d'eau.

II Etat de l'art

L'intérêt de l'électrolyse haute température est le recours plus important de l'énergie thermique. Ce point est étayé dans ce chapitre par la description du principe de l'électrolyse haute température et de ses besoins énergétiques, comparativement à l'électrolyse alcaline.

Dès lors, la problématique du couplage à la source thermique est centrale pour la compétitivité du procédé. Jusqu'à présent les sources à haute température étaient privilégiées afin d'apporter sous forme thermique une part de l'énergie requise pour la réaction d'électrolyse, même si la géothermie ou les réacteurs de type rapide à sodium ont été envisagés.

Dans ce chapitre, les différents travaux sur le couplage du procédé d'Electrolyse Haute Température à diverses sources d'énergie thermique seront premièrement présentés. Une deuxième étape de ce chapitre consistera à identifier les sources potentielles à basse ou moyenne température à partir d'une étude bibliographique, en fonction de leur maturité technologique et de leur disponibilité. Le recours à ces sources permettra de vaporiser l'eau, pour ensuite produire de l'hydrogène. L'incinération de biomasse, de déchets ménagers, les réacteurs nucléaires fonctionnant à « moyenne température » : Réacteur Européen à Eau Pressurisée (EPR) et Réacteur Rapide à Sodium (SFR) ou encore d'autres sources moins conventionnelles telles que l'incinération de boues des stations d'épuration et la récupération de chaleur des fourneaux d'incinération de ciment seront considérés.

Une première sélection sera effectuée à partir de leur capacité à s'intégrer dans un contexte de production massive d'hydrogène (i.e. usines de capacité nominale supérieure à 1 kg H₂/s associées à un besoin en hydrogène minimal de celui d'une raffinerie de petite taille).

II.1 Electrolyse à Haute Température

II.1.1 Principe

L'Electrolyse à Haute Température (EHT) est un procédé avancé qui réalise la réaction d'électrolyse en phase gazeuse, c'est à dire à partir de la vapeur d'eau, à une température comprise entre 1023 K et 1223 K. Les réactions ayant lieu à l'anode et à la cathode du dispositif d'électrolyse sont similaires au cas de l'électrolyse alcaline (figure 8).

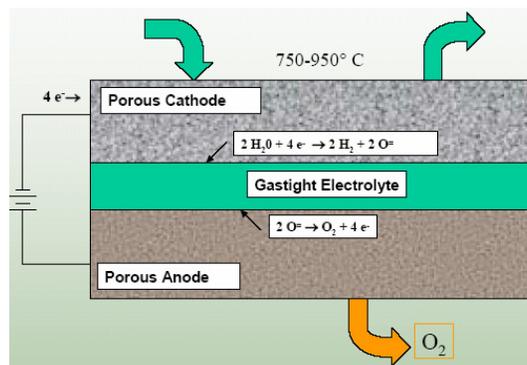


Figure 8. Electrolyse de la vapeur d'eau dans une cellule [27].

Le fait d'augmenter la température du système présente des avantages thermodynamiques, car une diminution de l'énergie électrique nécessaire pour la réaction d'électrolyse est observée [28] (figure 9). A 298 K, la quantité totale d'énergie nécessaire pour électrolyser la molécule d'eau est d'environ 285 kJ/mol d'eau, dont une faible partie peut éventuellement être apportée sous forme thermique (~17%). Lorsque la réaction est réalisée en phase gazeuse, la quantité d'énergie totale pour la réaction d'électrolyse diminue sensiblement (de l'énergie devra cependant être apportée pour la vaporisation) : elle est de l'ordre de 246 kJ/mol (à une température de 473 K), dont 10% peuvent être sous forme thermique. Par ailleurs, le rapport de l'énergie électrique (travail) sur l'énergie totale diminue avec la température. Ainsi, par exemple, à une température égale à 773 K, la quantité d'énergie électrique nécessaire est de 204 kJ/mol d'eau, alors qu'elle est de 186 kJ/mol d'eau à 1073 K (figure 9).

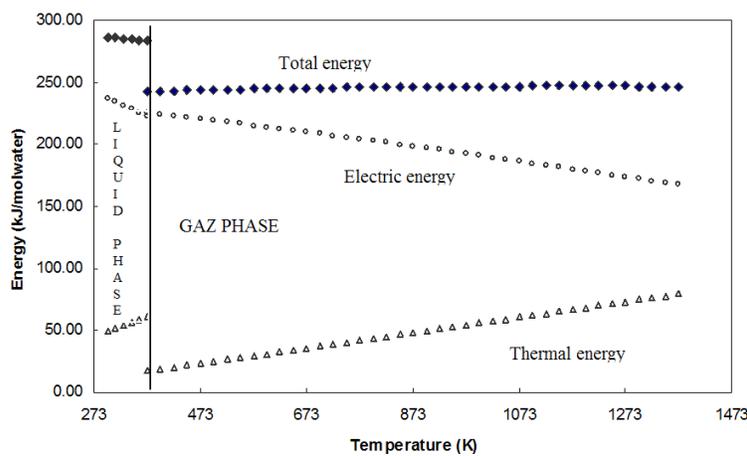


Figure 9. Energie à fournir pour une réaction d'électrolyse d'eau [28].

En réalisant la vaporisation par une source d'énergie thermique, l'EHT est favorisée par rapport à l'électrolyse alcaline sur un plan énergétique, en s'abstrayant pour partie du rendement de conversion de la chaleur en électricité, ce qui permet de gagner en rendement énergétique global. Si l'on suppose un rendement de conversion chaleur – électricité de 35% (valeur correspondant à une centrale nucléaire classique), l'écart de 40 kJ/mol entre l'énergie électrique nécessaire pour électrolyse de l'eau en phase liquide à 373 K et celle de l'EHT à 1023 K représentent environ 114 kJ/mol d'énergie thermique utilisée dans la centrale.

II.1.2 Couplage du procédé à diverses sources d'énergie thermique

Les sources d'énergie thermique qui pourraient être utilisées pour la vaporisation d'eau et pour l'électricité nécessaire à la réaction d'électrolyse sont variées. Dans la littérature ouverte, nous trouvons plusieurs études sur l'utilisation de réacteurs nucléaires à haute température (environ 1273 K) [29,30,31]. Ces réacteurs fournissent en même temps l'énergie électrique et la chaleur de réaction (l'énergie totale de la réaction d'électrolyse). La vaporisation de l'eau à introduire dans le procédé est réalisée par la récupération de la chaleur des courants d'hydrogène et d'oxygène sortant du dispositif d'électrolyse. Dans la figure 10, le couplage entre un réacteur à haute température et le procédé EHT est présenté.

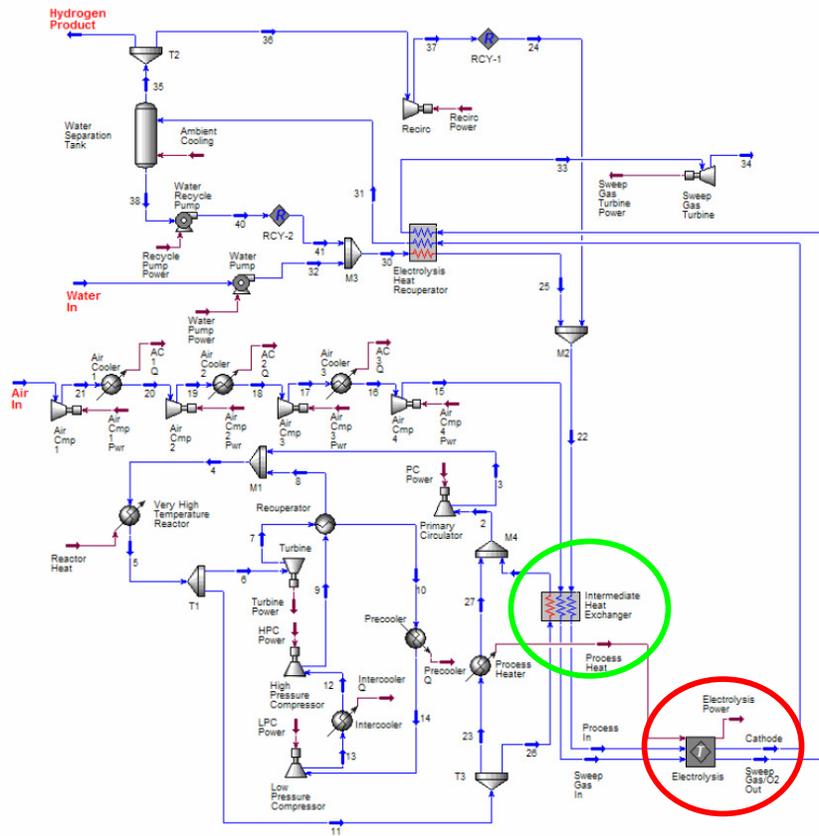


Figure 10. Couplage d'un réacteur nucléaire à haute température (VHTR) avec le procédé EHT [32].

Entouré en rouge, nous remarquons que le dispositif d'électrolyse (électrolyseur) est alimenté en chaleur en provenance du réacteur VHTR. Aucune précision sur ce point n'est présente dans la littérature ouverte, mais il semblerait que cela soit un des verrous technologiques les plus importants de ce type de couplage. Entouré en vert, nous remarquons que la chaleur nécessaire pour réaliser la surchauffe de la vapeur d'eau jusqu'à la température optimale des électrolyseurs est fournie aussi par le réacteur.

Par ailleurs, des travaux récents proposent des couplages du procédé EHT à des sources à basse température uniquement pour vaporiser l'eau et pour produire l'électricité du procédé, au lieu de fournir la chaleur de surchauffe et celle nécessaire dans les cellules.

L'énergie géothermique utilisée pour vaporiser et pour produire l'électricité nécessaire au procédé a été étudiée par Sigurvinsson et al. [33]. Dans ce travail, la vapeur à 773 K produite par la source géothermique est surchauffée en récupérant la chaleur des courants d'hydrogène et d'oxygène produits dans l'électrolyseur puis par un surchauffeur électrique qui permet d'atteindre la température d'entrée des cellules d'électrolyse (figure 11). Le fonctionnement de l'électrolyseur peut conduire à des différences importantes entre température des gaz en entrée et en sortie des dispositifs. Cette étude présente à la fois un schéma de procédé simple, où seule la production de vapeur et d'hydrogène sont étudiées et une comparaison entre la compétitivité du couplage EHT avec les sources géothermiques et les réacteurs nucléaires à haute température.

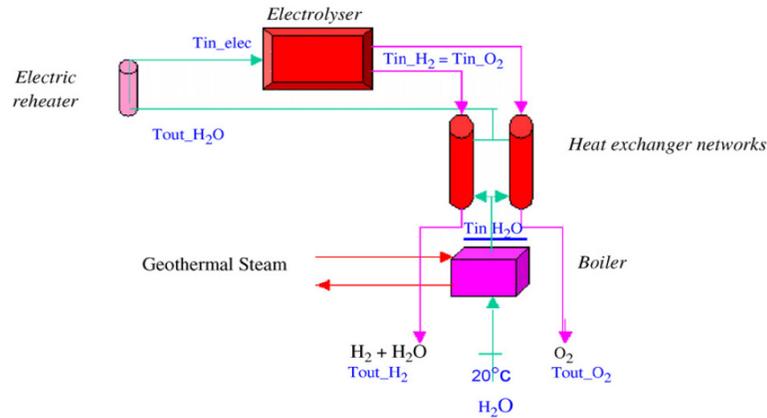


Figure 11. Couplage d'une source géothermique avec le procédé EHT [33].

D'autre part, l'étude de l'utilisation des réacteurs nucléaires à moyenne température opératoire a été proposée par McKellar et al. [32]. En plus d'étudier le couplage classique entre un réacteur nucléaire à haute température et l'EHT, ils présentent le couplage avec un réacteur rapide à sodium (figure 12). Le réacteur n'est pas modifié dans sa structure ou son fonctionnement (réacteur encadré en vert), et une simple dérivation de vapeur produite dans le circuit tertiaire du réacteur à ~ 700 K est utilisée pour vaporiser l'eau dans un générateur de vapeur (rectangle rouge). Cependant, aucune information concernant la chaleur à fournir dans l'électrolyseur n'est mentionnée.

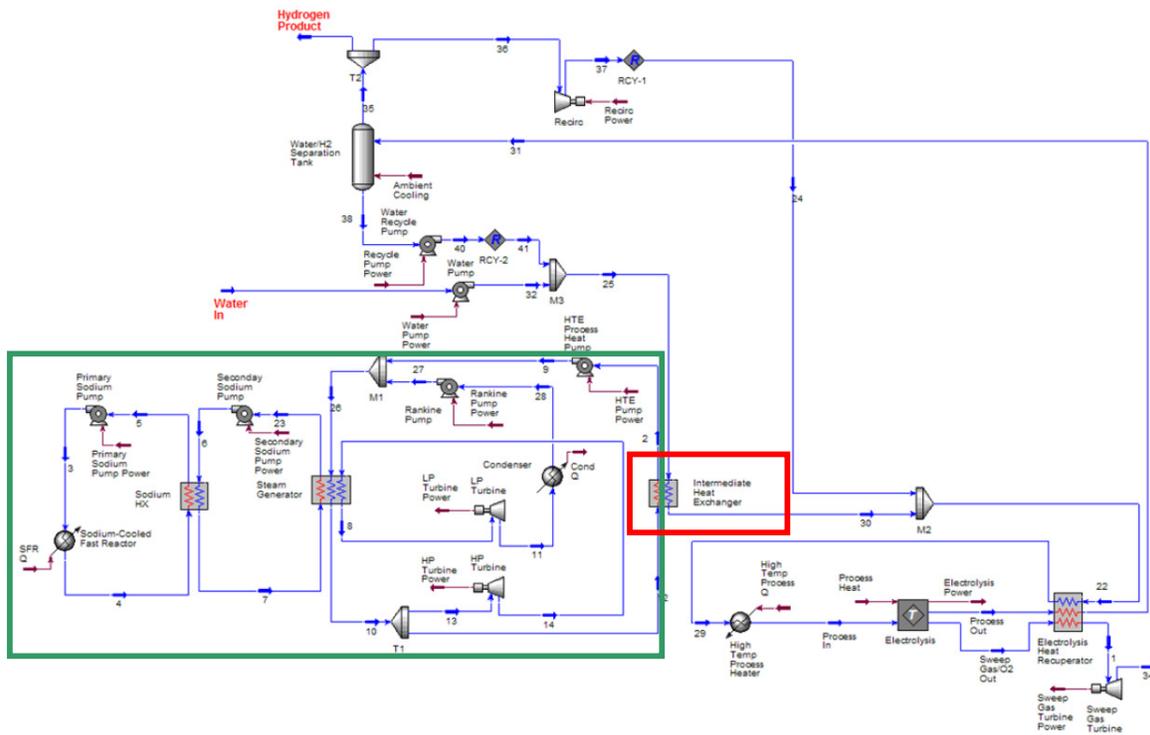


Figure 12. Couplage d'un Réacteur rapide à Sodium avec le procédé EHT [32].

La vapeur produite à l'aide du réacteur atteint une température de 529 K. Le schéma de procédé présenté dans la figure 12 est plus détaillé et comprend la purification de l'hydrogène produit et le

recyclage de l'eau non électrolysée dans le procédé. Le système de récupération de chaleur à partir de l'hydrogène et l'oxygène produits dans l'électrolyseur reste similaire à celui présenté dans la figure 11.

Les travaux concernant ces couplages ne sont pas nombreux. Cependant, lorsque l'électrolyseur fonctionne de façon à ne pas nécessiter de la chaleur apportée de l'extérieur, la flexibilité affichée par ce procédé confirme la possibilité de proposer et de diversifier les sources d'énergie à des sources basse et moyenne température d'origine nucléaire (par rapport aux réacteurs nucléaires à haute température), mais aussi à d'autres sources disponibles d'origine non-fossile.

II.2 Les sources d'énergie thermique proposées

La production de vapeur nécessaire pour le procédé EHT peut avoir diverses origines, nous présentons les différentes sources d'énergie thermique qui nous semblent envisageables, en nous focalisant sur les sources autres que d'origine fossile.

Parmi les sources potentielles, une présélection a été réalisée en fonction de leur maturité technique et de leur disponibilité. Dans un premier temps, l'étude sur les ressources en biomasse est présentée, suivie de la présentation de généralités sur son incinération. Nous avons ensuite réalisé une étude similaire sur les déchets ménagers. Ensuite, nous avons étudié deux sources d'énergie thermique peu conventionnelles : la récupération de la chaleur dégagée d'une usine de ciment et la production de chaleur par l'incinération des boues des stations d'épuration d'eau. Enfin, les sources d'énergie thermique nucléaire à « moyenne » et « basse » température sont étudiées. Ainsi, le principe de fonctionnement et les caractéristiques des réacteurs nucléaires à Eau Pressurisée (EPR) et Rapide à Sodium (SFR) sont présentés (chapitres II.2.5.1 et II.2.5.2).

Les sources d'énergie thermique qui nous semblent les plus prometteuses seront retenues pour ensuite être étudiées et évaluées dans le cadre du couplage avec le procédé d'Electrolyse à Haute Température (chapitre V).

II.2.1 Biomasse

La définition donnée à la biomasse par le Ministère de l'Agriculture [34], indique qu'elle recouvre tout produit provenant de l'agriculture, de la sylviculture et de ses industries, capable de se dégrader. La biomasse est une ressource importante en France sous différentes formes : bois, paille, cultures énergétiques, plantes, sous-produits d'origine animale et biodéchets. A partir de la biomasse, des produits bioénergétiques peuvent être obtenus : les biocarburants et les biocombustibles. Ce sont ces derniers qui font l'objet de ce chapitre. Les émissions de CO₂ générées lors de l'incinération de la biomasse conduisent à un bilan neutre et en plus favorisent la diminution des émissions de méthane qui sinon seraient générées par décomposition des plantes [2].

D'après le Plan Rural Français [35], les espaces naturels et ruraux français, non ou peu bâtis, représentent encore aujourd'hui plus de 90% du territoire français métropolitain. Les utilisations productives y sont prépondérantes : la France reste avant tout un pays couvert de champs, de prés et de forêts. La superficie cumulée des terres agricoles ou boisées de la France est la première parmi les Etats membres de l'Union Européenne, devant la Suède et la Finlande.

Les 55 millions d'hectares du territoire métropolitain offrent une grande richesse en ressources et comportent : 56% de surfaces agricoles utilisables, 28% de surfaces de bois et forêts, 8% de surfaces sans usage productif ou réservées pour la protection du milieu naturel et 8% de surfaces occupées par des sols artificialisés (urbanisation, infrastructures) (figure 13).

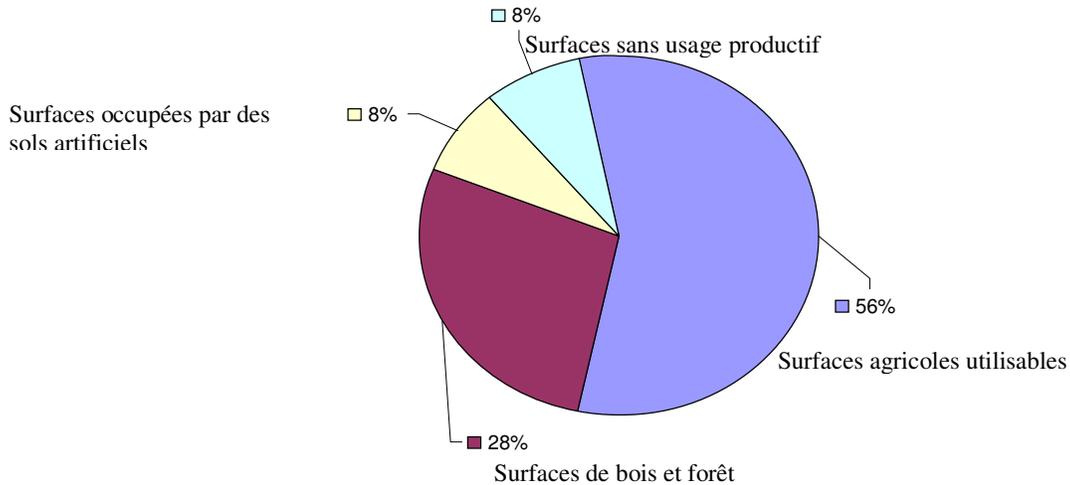


Figure 13. Distribution de la surface du territoire français [35].

L'utilisation de la biomasse en tant que source d'énergie a augmenté durant les dernières années et devrait encore augmenter dans les années à venir. En 2005, d'après l'ADEME³ [36], la consommation de bois-énergie était de 40 millions de m³ dont 80% étaient utilisés dans le secteur domestique (8 Mtep). L'utilisation de la paille, combustible encore en développement, représente 1,5 Mtep [35]. En 2003, la biomasse utilisée à des fins énergétiques était composée à 76% de bois et de déchets du bois, à 18,6% de déchets urbains, à 2,8% de biocarburants et à 2,6% de biogaz. La production exclusive d'électricité à partir de la biomasse est peu considérée, car l'efficacité énergétique maximale des équipements est d'environ 35% [36], alors que la cogénération de chaleur et d'électricité à partir de l'incinération du bois atteint des valeurs d'efficacité comprises entre 65 et 85% [37].

Concernant le potentiel du bois-énergie, on peut indiquer que la forêt française représente 3% de la forêt européenne avec 15 millions d'hectares, dont 40% de l'accroissement naturel ne sont pas exploités. Les ressources potentiellement valorisables se montent à 12 Mtep environ [38,39] dont 80% proviennent de la biomasse de type lignocellulosique⁴ [40]. Le gisement de biomasse d'origine agricole, tel que la paille, les chaumes et les rafles, est de 40 millions de tonnes, dont 5 millions de tonnes seraient disponibles annuellement pour des utilisations autres que l'agriculture.

Actuellement, le bois représente 20% de l'énergie thermique utilisée dans l'habitat. Ces 40 millions de mètres cubes représentent 69% de la récolte annuelle de bois-biomasse. Si la récolte atteignait 100%, il serait possible de profiter de 4,7 Mtep annuellement sans déstabiliser les autres usages de la filière du bois [38], soit une puissance disponible équivalente de l'ordre de 6 GW. Signalons que même si la biomasse semble être une bonne solution au problème énergétique, il s'agit d'une source limitée et quelle que soit son utilisation, il faut toujours considérer les effets positifs et négatifs induits :

³ Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

⁴ herbes, bois, écorces, tiges, feuilles, pulpe de papier, etc.

- une récolte plus importante favoriserait une réduction des départs de feux ;
- une récolte plus importante favoriserait les travaux de reboisement ;
- une récolte de 100% conduirait à l'appauvrissement des sols (principalement en ce qui concerne le calcium, le phosphore et l'azote), ce qui provoquerait leur acidification (le remède à ce problème est la récolte à coupe rase et le fait de laisser séjourner les feuilles sur le sol un certain temps).

La production d'énergie thermique à partir de la biomasse passe par la combustion qui se déroule en quatre phases :

- séchage du combustible ;
- dégradation thermique (souvent appelée pyrolyse) ;
- combustion des gaz ;
- puis oxydation lente du résidu charbonneux.

Ces phases ont lieu au sein du foyer de combustion. Pour la phase de séchage, il s'agit d'évaporer l'eau contenue dans la biomasse. Cette étape est endothermique et conduit à un refroidissement de la chambre de combustion et à une diminution de la chaleur utile. Afin de diminuer le refroidissement dans la chambre, il est préférable d'avoir des combustibles à faible teneur d'eau.

La seconde et troisième phase sont fortement exothermiques et fournissent la majeure partie de l'énergie récupérée lors de la combustion. Chacun des paramètres opératoires de l'unité d'incinération a une influence sur la combustion optimale des gaz libérés par la pyrolyse. Cet optimum dépend principalement de l'apport d'oxygène pour la combustion, atteint par la détermination des points d'injection les plus favorables de ce gaz dans le four.

La quatrième phase, qui est l'oxydation lente du résidu charbonneux, dépend de la dégradation thermique du solide : lorsque la température est faible, la biomasse se dégrade moins rapidement conduisant ainsi à la formation de plus de charbon. Cette étape est également celle qui génère le plus de polluants, dont le monoxyde de carbone (CO). Pour améliorer le processus de combustion, il est nécessaire de maintenir une température suffisante dans le foyer et de maîtriser l'apport d'oxygène dans la chambre de combustion.

La quantité d'énergie contenue dans la biomasse sèche est définie par son pouvoir calorifique supérieur (PCS). Cependant, la récupération de cette énergie diminue lorsque la biomasse est humide (taux d'humidité H_b (%)), et lorsque la teneur en hydrogène ($\%H_2$) est élevée. L'énergie réellement disponible est fournie par le pouvoir calorifique inférieur (PCI), qui peut être évalué à partir du PCS et la chaleur de vaporisation de l'eau par la relation (3) [41] :

$$PCI = PCS \left(\frac{100 - H_b}{100} \right) - \Delta H_{H_2O}^{vap} \left(\frac{\left(\frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}} \%H_2 \right) + H_b}{100} \right) \quad (3)$$

Les produits forestiers ont un taux d'humidité variant de 10 à 60 % selon qu'il s'agit de bois séché ou de bois juste abattu. Pour d'autres combustibles, comme les déchets de riz, l'humidité peut atteindre

des valeurs de 80%. La composition élémentaire des différentes biomasses est remarquablement constante, quelles que soient l'origine et l'espèce du produit. Elle se compose de polymères (cellulose, hémicellulose, lignine, etc.), de résines et de tanins.

Les cendres de bois contiennent une majorité de potassium et de calcium et, dans une moindre mesure, du magnésium, du sodium, du fer, de l'aluminium et de la silice. De manière générale, plus un combustible bois contient d'écorces, plus son taux de cendres est élevé. Leur point de fusion varie en fonction des éléments chimiques présents, certaines matières comme le potassium ont tendance à se liquéfier à des températures assez faibles (1123 à 1173 K), alors que d'autres résistent mieux à l'état solide. De façon générale, la formation de mâchefers dans un four de combustion de bois débute vers 1173 K, mais pose réellement des problèmes importants à partir de 1373 ou 1473 K. A ces températures, de nombreux composés (principalement le potassium) sont susceptibles de passer à l'état gazeux, conduisant à la formation de couches d'isolation et d'incrustations sur les surfaces métalliques des échangeurs à l'intérieur du foyer de l'unité d'incinération. La teneur en chlore, potassium et soufre doit être prise en compte dans la sélection des matériaux de construction des équipements. La formation d'incrustations de sels est favorisée par des températures de vapeur produite au dessus de 770 K [42].

II.2.2 Déchets ménagers

Un des intérêts de l'incinération des déchets ménagers vient du fait que cela peut contribuer à la diminution des émissions de méthane résultant de leur décomposition dans les décharges [43,44].

Actuellement, deux types de déchets peuvent être traités par les installations de valorisation thermique : les ordures ménagères résiduelles, après différentes collectes séparatives ou opérations de tri, ainsi que les ordures ménagères brutes ; et les Déchets Industriels Banals, qui comprennent certains plastiques, papiers-cartons et textiles des entreprises [45].

D'après l'ADEME [45], la quantité de déchets produits par les Français a quasiment doublé depuis les années 60. Néanmoins, une nouvelle tendance montre que la production de déchets se stabilise aux alentours de 350 kg de déchets par habitant et par an depuis 1995. Les déchets sont dirigés vers des centres de stockage ou des centres de valorisation énergétique. En 2004, 12,6 millions de tonnes de déchets ont été valorisés par incinération (dont 10,8 millions de tonnes d'ordures ménagères, soit 43% de la quantité de déchets qui pouvait être valorisée).

L'apport énergétique résultant de l'incinération des déchets dépend fortement de leur composition. Celle-ci est très hétérogène (à la différence de la biomasse) : leurs pouvoirs calorifiques sont très variables. Une composition type est présentée dans le tableau 1 avec le détail des apports énergétiques par catégorie de composant.

Tableau 1. Composition des ordures ménagères et caractéristiques énergétiques de chaque composant [46].

Catégories de composants	En % du poids humide des ordures ménagères	Part du PCI humide en %	PCI moyen en kJ/kg Matière Humide	PCI moyen en kWh/t Matière Humide
Déchets putrescibles	28,6	16	4 246	1 179
Papiers	16,1	21	9 991	2 775
Cartons	9,3	12	9 516	2 643
Complexes	1,4	3	15 129	4 202
Textiles	2,6	5	14 314	3 976
Textiles sanitaires	3,1	3	6 181	1 717
Plastiques	11,1	33	22 883	6 356
Combustibles non classés	3,3	6	13 783	3 828
Verres	13,1	< 1		
Métaux	4,1	< 1		
Incombustibles non classés	6,8	< 1	517	143
Déchets spéciaux	0,5	< 1		
Total	100,0	100	7 592	2 108

Il existe deux types d'incinérateurs : avec valorisation ou sans valorisation énergétique. Tous deux possèdent des caractéristiques très différentes en termes de taille. Les incinérateurs sans valorisation énergétique sont de petites unités, relativement anciennes. En 2002 [47], elles incinéraient en moyenne 15 200 tonnes de déchets par unité et par an. L'incinération avec récupération d'énergie quant à elle est réalisée par des installations de grande capacité : environ 100 000 tonnes sont reçues annuellement en moyenne par installation. L'incinération est réalisée principalement dans quelques très grands incinérateurs : dix-neuf unités avec récupération d'énergie recevaient plus de 150 000 tonnes de déchets, traitant ainsi 44% de l'ensemble des quantités incinérées. 53 unités de plus de 80 000 tonnes accueillent 75% des déchets incinérés [47]. La figure 14 présente le parc d'installations d'incinération et des centres de stockage en fonction du temps. En 2004, on comptabilisait 138 installations d'incinération dont 28 dédiées exclusivement à la production d'électricité, 46 à la production de chaleur et le reste à la cogénération. A l'horizon 2020, les unités d'incinération avec récupération d'énergie doivent remplacer les unités anciennes, sans valorisation d'énergie.

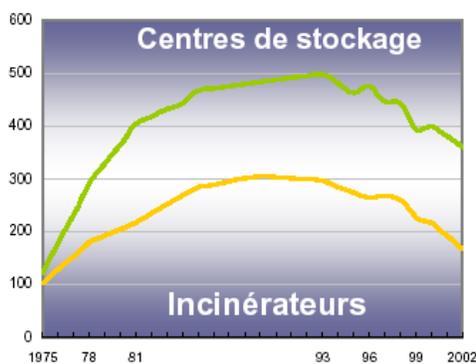


Figure 14. Parc français des installations de traitement [45]

Entre les années 1996 et 2003, l'énergie produite par incinération des déchets est passée de 8520 GWh à 11957 GWh par an. Similairement à l'incinération de biomasse, celle de déchets ménagers pour la production exclusive d'électricité est peu considérée en raison de sa faible efficacité énergétique. Ainsi, pour l'année 2004 [45], la génération exclusive d'électricité à partir de l'incinération de déchets ne représentait que 10% de l'énergie totale valorisée, la génération exclusive de chaleur représentait 19% et la cogénération 71%.

Le pouvoir calorifique des déchets ménagers évolue en fonction des produits rejetés par la population, spécialement les plastiques. L'évaluation du potentiel énergétique issu du traitement des déchets a été réalisée par le CLIP⁵ [48] à partir de scénarios d'évolution de la production annuelle de déchets, de la répartition entre les filières de traitement et des modes de valorisation énergétique. La logique globale qui a guidé l'élaboration de scénarios ne repose en aucun cas sur une maximisation du potentiel énergétique mobilisable, mais sur des choix respectueux de l'environnement et de la préservation des ressources naturelles en favorisant par exemple le recyclage ou encore la méthanisation des fermentescibles. Ces choix prennent en compte le cadre législatif de 1996. Il faut ajouter que l'évaluation ne prend pas en compte le bilan énergétique du recyclage (solde entre l'énergie consommée pour le recyclage et l'énergie qui aurait été consommée pour une production classique des matériaux ayant le même usage), bilan qui serait généralement positif, c'est-à-dire favorisant le recyclage d'un point de vue énergétique. Dans l'étude, l'évaluation des quantités d'ordures ménagères à traiter est divisée en deux périodes : 1995-2002, période durant laquelle une part des ordures ménagères continuait à être mise en décharge ; et 2002-2020 où la totalité des ordures ménagères est traitée. Les ordures ménagères sont comptabilisées selon un ratio en kg/habitant/an et les scénarios d'évolution de la population par région de l'INSEE estiment la population à 65 millions d'habitants pour l'année 2020 [49]. La quantité correspondante de déchets ménagers pour l'année 2020 serait d'environ 17 Mt. Avec les efforts qui seront faits afin de diminuer la quantité de déchets « à la source » et le développement des filières telles que le recyclage ou la méthanisation, les quantités à incinérer risquent fort de se stabiliser, voire de diminuer par la suite.

II.2.3 Fourneau de cuisson du ciment

En 2005, la France comptait 33 cimenteries produisant annuellement 21 Mt de ciment. Les acteurs implantés en France sont des leaders mondiaux de l'industrie cimentière : Lafarge, Ciments Calcia, Holcim France et Vicat [50]. La production du ciment consistant à calciner des minéraux, nous avons étudié la possibilité de récupérer de l'énergie issue de ce procédé, afin de proposer la production de vapeur pour le procédé EHT.

Le procédé de production de ciment comprend cinq opérations essentielles par lesquelles le calcium, la silice et l'aluminium sont modifiés pour obtenir le ciment :

- le séchage ;
- le préchauffage jusqu'à 773 K ;
- la décarbonatation de 973 à 1323 K ;
- la clinkerisation de 1473 à 1723 K ;
- le refroidissement de 1723 à 353 K.

⁵ Club d'Ingénierie Prospective Energie-Environnement

Ces cinq étapes se déroulent dans deux types de fours :

- les fours dits à « voie humide », qui sont alimentés en « pâte » (minéral humide) : toutes les étapes se déroulent à l'intérieur de l'équipement (la longueur de ces fours peut atteindre 230 m) ;
- les fours dits à « voie sèche », qui sont alimentés en farine minérale sèche ou minéraux broyés. Le séchage, le préchauffage, le refroidissement et une partie de la décarbonatation ont lieu dans des unités indépendantes (la longueur de ces fours est réduite à 65 m environ) (figure 15).

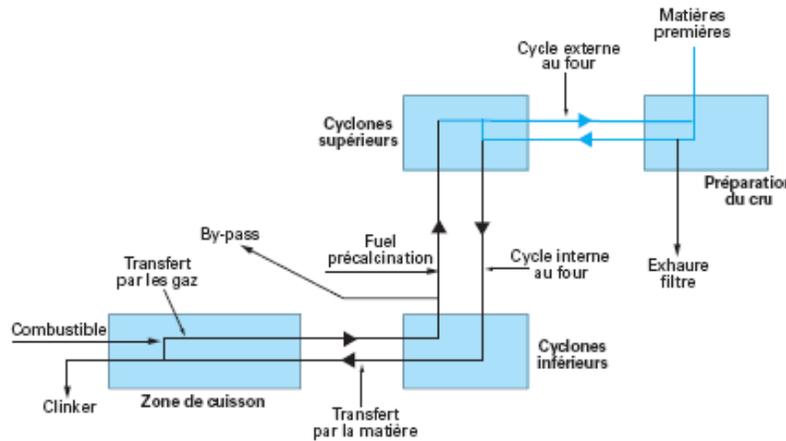


Figure 15. Procédé de cuisson de clinker [51].

Pour les fours à voie sèche, qui sont les plus utilisés, il existe un cycle d'éléments volatils (principalement des chlorures et des sulfates alcalins) à l'intérieur de l'équipement. La formation d'éléments volatils a lieu car les températures de vaporisation et de condensation des éléments sont atteintes le long du procédé. L'accumulation des sels volatils dans le ciment peut le rendre fragile, donc l'extraction de ces sels est nécessaire. Elle est réalisée techniquement par un soutirage des gaz au pied du préchauffeur du fourneau, entre les cyclones supérieurs et inférieurs. Le cas le plus courant correspond à une extraction d'environ 10 à 15% des gaz à 1323 K, ce qui crée une perte thermique conséquente (tableau 2). Les gaz soutirés sont riches en poussières, cailloux et composants chlorés et sulfatés. En supposant que l'on puisse récupérer l'énergie issue du soutirage de gaz avec volatils dans les 33 unités de production de ciment en France, une puissance thermique comprise entre 2 MW et 5 MW serait disponible. Cet intervalle résulte de la différence entre le soutirage des fumées des fourneaux avec ou sans précalcination.

Tableau 2. Pertes thermiques lors d'un soutirage de 15% des fumées du four [51].

Caractéristiques	Sans précalcination	Avec précalcination (60 %)
Volume gazeux à la sortie du four (Nm ³ /t de clinker)	≈ 1 320	≈ 520
Température des gaz (°C)	950 à 1 050	1 000 à 1 100
Enthalpie des gaz (kJ/Nm ³)	1 500 à 1 710	1 560 à 1 730
Perte thermique . (kJ/kg de clinker)	300 à 340	120 à 135

Afin d'utiliser l'air chaud soutiré comme source d'énergie thermique pour produire de la vapeur d'eau, les particules solides dans le gaz doivent être éliminées et des matériaux de construction résistants à la

corrosion doivent être choisis pour les échangeurs de chaleur. Dans la littérature ouverte, l'utilisation de cet air soutiré n'est pas mentionnée.

II.2.4 Résidus organiques des stations d'épuration d'eau

Les résidus du procédé de traitement des eaux peuvent être utilisés dans le secteur agricole en tant qu'engrais dans des sites de décharge contrôlée. La composition des résidus digérés sortant des stations d'épuration (STEP) est : 67% de carbone, 5% d'hydrogène, 25% d'oxygène, 2,2% d'azote et 0,8% de soufre. Diverses unités de traitement d'eau utilisent ces boues pour un usage énergétique, en tant que combustible (figure 16). En France, les boues des 160 grandes STEP ont atteint 3 millions de tonnes (matière sèche) en 2004. Les valeurs de PCS correspondantes sont de 8000 à 12000 kJ/kg [52]. Le potentiel total équivalent est donc de l'ordre du Gigawatt.

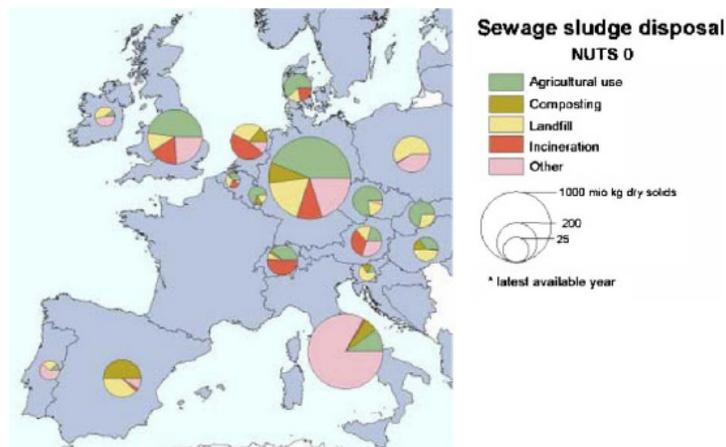


Figure 16. Utilisation des résidus de traitement des eaux en différents pays de l'Europe [53].

Actuellement, ces résidus peuvent être utilisés en tant que co-combustibles dans des centrales électriques, des unités d'incinération de déchets [46], des fours de cuisson du ciment ou bien dans des centrales thermiques. Il est à noter que ces résidus ont une teneur en eau très élevée (80%) et que leur PCI diminue considérablement par rapport à la valeur affichée lorsque les boues sont asséchées (figure 17). Le séchage industriel peut réduire le taux d'humidité de ces résidus jusqu'à 8%, les rendant ainsi plus efficaces en tant que combustibles. Dans la littérature ouverte, l'incinération de boues est souvent traitée simultanément avec celle des déchets ménagers.

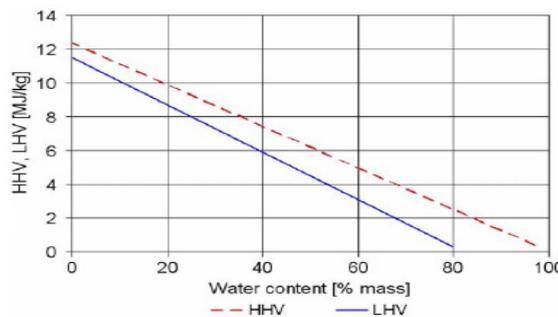


Figure 17. Variation du PCI (LHV) et du PCS (HHV) des boues résiduelles du traitement des eaux en fonction de leur teneur en eau [53].

II.2.5 Réacteurs nucléaires

L'énergie produite par les réacteurs nucléaires peut être utilisée pour fournir l'énergie thermique nécessaire au procédé d'électrolyse haute température. Le couplage à ce procédé de production d'hydrogène a conduit à l'étude de réacteurs à très haute température, afin d'apporter de l'énergie thermique pour la réaction d'électrolyse proprement dite. Ces travaux ont été publiés ces dernières années [29,54,55,56]. Dans ces études, la chaleur des réacteurs fournit l'énergie nécessaire pour vaporiser l'eau à électrolyser, mais aussi la chaleur nécessaire dans les cellules d'électrolyse (TAS). Ce dernier apport représente à ce jour un défi technologique.

On trouve cependant peu de travaux envisageant l'utilisation de réacteurs à plus basse température (à l'exception de [32] qui a été évoqué au chapitre II.1.2). Nous avons donc examiné la possibilité d'utiliser l'énergie thermique issue de ces réacteurs pour la production d'hydrogène par électrolyse haute température. Nous nous focaliserons sur deux types de réacteurs : l'EPR (Réacteur Européen à Eau Pressurisée, European Pressurised Reactor) et le SFR (Réacteur Rapide à Sodium, Sodium Fast Reactor). Ce chapitre vise à présenter leurs caractéristiques de fonctionnement.

Puisque la possibilité que ces réacteurs produisent directement la vapeur à fournir au procédé EHT est examinée, nous avons pris en compte les informations relatives à la composition de l'eau dans les circuits de génération de vapeur de ces réacteurs. Ceci permet d'identifier les risques éventuels pour la santé ou pour la détérioration des équipements. En général, l'eau circulant dans les circuits présente une très faible teneur en sodium, chlorures, sulfates et fluorures, de l'ordre du ppb. Les possibles risques radiologiques n'ont pas été examinés [57,58]. L'infime teneur en polluants dans cette eau et dans la vapeur produite par ces réacteurs autorise à en libérer une partie dans l'atmosphère, lorsque les réacteurs sont en fonctionnement [59]. Nous supposons donc qu'une utilisation de la vapeur produite par ce type de réacteurs peut être envisagée pour l'EHT sans risque majeur pour l'environnement. Dans le cas des réacteurs à sodium, les circuits primaire et secondaire constituent une barrière efficace contre les éléments radioactifs. En outre, le sodium radioactif ^{24}Na qui peut se former dans le circuit primaire présente une durée de vie courte, d'environ 15 heures [58].

II.2.5.1 Réacteur Européen à Eau Pressurisée (EPR)

Ce réacteur présente des améliorations de conception par rapport aux précédents réacteurs à eau pressurisée, et son fonctionnement est maîtrisé industriellement. Nous avons étudié les diagrammes de fonctionnement d'un réacteur à eau traditionnel PWR-1300 MW_e [59] et les améliorations présentées par l'EPR-1600 MW_e [60] afin de réunir les données techniques nécessaires à cette étude.

Deux circuits sont mis en œuvre. Le circuit primaire récupère la chaleur dégagée dans le cœur du réacteur, via un fluide caloporteur qui est de l'eau à une pression de 15,7 MPa à des températures comprises entre 568 et 596 K. Ensuite, un deuxième circuit génère de l'électricité par un cycle Rankine, utilisant la vapeur produite à partir de la chaleur du circuit primaire. Le débit de vapeur produit dans les générateurs de vapeur du circuit secondaire est de 2550 kg/s [60]. La pression du circuit secondaire est d'environ 7,8 MPa pour des températures comprises entre 492 et 566 K. L'EPR présente une efficacité globale théorique de 36% (rapport entre l'énergie électrique produite dans les

turbines et l'énergie thermique fournie par la réaction de fission) et une disponibilité de 92% du temps dans l'année.

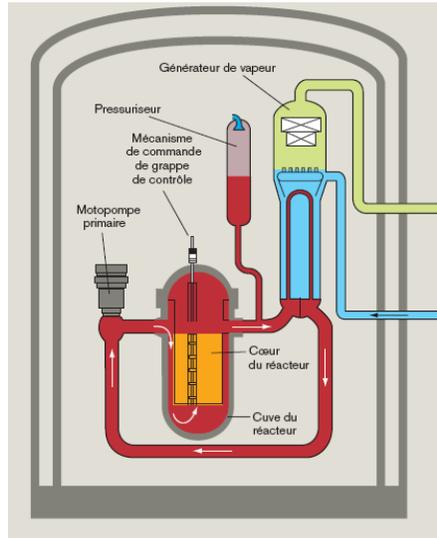


Figure 18. Schéma de fonctionnement d'un EPR [60].

Dans la littérature, la production d'hydrogène à partir de ce type de réacteur a été étudiée mais en considérant un réacteur entièrement dédié à la production d'électricité nécessaire au procédé d'électrolyse alcaline [14].

II.2.5.2 Réacteur Rapide à Sodium (SFR)

Les réacteurs à sodium fonctionnent à moyenne température, d'environ 770 K, et leur technologie a évolué au point de permettre la construction de centrales de puissances électriques industrielles (jusqu'à 800 MW électriques [61]). En plus, ces réacteurs sont envisagés pour leur caractère surgénérateur qui permettrait de pallier au caractère limité des ressources en uranium. L'importante quantité d'énergie produite par ces réacteurs nous semble utilisable pour la production de vapeur nécessaire au procédé EHT. Ainsi, les données techniques des réacteurs à sodium dans une gamme de 40 MW_{th} à 3600 MW_{th} ont été étudiés respectivement à partir des travaux de Srinivisan et al. [62] et Haubensack [63].

Ce réacteur fonctionne avec trois circuits principaux. Une température comprise entre 653 et 788 K est atteinte pour les circuits primaire et secondaire qui fonctionnent avec un fluide caloporteur sodium. Ensuite, de la vapeur d'eau est produite dans le circuit tertiaire à une température de 753 K et une pression de 12 MPa, puis dirigée vers les générateurs d'électricité. Plusieurs soutirages de vapeur sont effectués dans les turbines afin de préchauffer l'eau en entrée du circuit tertiaire, en amont des générateurs de vapeur. Un réacteur de ce type présente une efficacité de l'ordre de 40,9% et une disponibilité d'environ 80% [61,64].

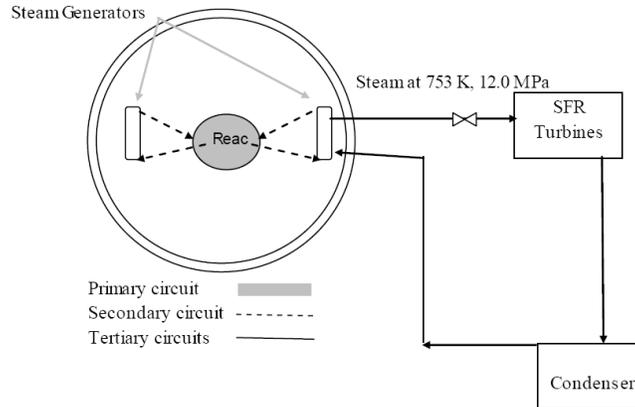


Figure 19. Schéma simplifié de fonctionnement d'un SFR basé sur le travail de Srinivasan et al. [62].

II.3 Conclusion

Le procédé d'EHT présente des avantages énergétiques pour la production d'hydrogène, mais aussi une flexibilité concernant les sources d'énergie thermique utilisées pour produire la vapeur nécessaire dans le procédé. Ainsi, une large variété de sources a été présentée dans ce chapitre. L'incinération de biomasse, de déchets ménagers, les réacteurs nucléaires fonctionnant à « moyenne température » : EPR et SFR, ou encore d'autres sources moins conventionnelles telles que l'incinération de boues des stations d'épuration et la récupération de chaleur des fourneaux d'incinération de ciment ont été considérés. Parmi elles, seul le SFR avait déjà été envisagé dans la littérature. Toutes ces sources ne sont pas compatibles avec une production massive d'hydrogène. Une quantité minimale de 230 GWh thermiques annuels sont requis pour évaporer l'eau nécessaire à une production de 1 kg/s d'hydrogène. C'est ce critère que nous retenons pour sélectionner les sources pour la suite de notre étude.

Dans le contexte français environ 74 TWh sous forme de vapeur pourraient être générés annuellement par l'incinération de la biomasse non valorisée (soit une puissance équivalente à quelques Gigawatts). Dans le cas des déchets ménagers, la quantité d'énergie récupérable est de l'ordre de 11 TWh. La maîtrise et les améliorations de l'incinération des déchets ménagers et l'importante évolution des techniques d'incinération de la biomasse [65], nous semblent être des points favorables pour les proposer comme sources d'énergie thermique pour produire la vapeur nécessaire à l'EHT.

L'énergie récupérable des fours de production de ciment nous semble être trop modeste pour présenter un potentiel véritable dans un contexte de production massive d'hydrogène (l'énergie thermique récupérable est inférieure à 30 GWh par fourneau de cuisson de ciment). En outre, la faisabilité de cette récupération de chaleur n'est pas avérée et l'élimination des poussières, chlorures et sulfates présents dans le gaz soutiré du four est cruciale, au risque d'endommager le système.

L'incinération des boues est fréquemment étudiée en parallèle avec l'incinération des déchets ménagers. Cependant, étant donnée la faible quantité d'énergie récupérable (liée à son très haut taux d'humidité) et son utilisation dans des unités d'incinération de déchets, nous considérons que ces boues sont incinérées avec les déchets ménagers et nous ne les considérerons pas individuellement.

Les réacteurs nucléaires fonctionnant à basse et à moyenne température présentent des puissances thermiques importantes (> 25 GWh thermiques) qui pourraient être proposées pour la production de

vapeur nécessaire au procédé EHT. Les réacteurs à eau pressurisée sont industrialisés mais aucune étude n'a été présentée en lien avec l'EHT. D'autre part, les réacteurs à sodium sont déjà connus en France (Phénix et Super-Phénix), et sont de sérieux candidats pour la prochaine génération de réacteurs nucléaires. Dans la littérature ouverte, McKellar et al. [32] sont les seuls à proposer ce type de réacteur pour produire de la vapeur (alimentant un procédé de production d'hydrogène).

Finalement, après avoir envisagé différentes sources, il nous semble pertinent de retenir l'incinération de la biomasse, des déchets ménagers et les réacteurs nucléaires à eau pressurisée et ceux à sodium, comme potentiellement intéressants dans le cadre d'un couplage au procédé EHT et ce dans un contexte de production massive d'hydrogène. C'est donc pour chacune de ces sources que l'on recherchera au chapitre suivant les niveaux de température et de pression qui y sont associés, ainsi que le coût de l'énergie thermique. Ces données nous permettront par la suite d'étudier l'impact technique et économique de la nature de la source sur le procédé EHT.

III Sources d'énergie électrique et sources d'énergie thermique retenues pour la production de vapeur

Dans ce chapitre, les sources d'énergie électrique et thermique sont étudiées. Même si ce n'est pas le cœur de notre problématique, nous précisons dans un premier temps les hypothèses concernant l'origine de l'énergie électrique nécessaire dans le procédé.

Nous étudions ensuite la production de vapeur nécessaire au procédé d'EHT par les sources retenues du chapitre précédent : l'incinération de la biomasse, des déchets ménagers et par l'apport énergétique des réacteurs nucléaires à eau pressurisée et ceux au sodium. Notre objectif est multiple. Il s'agit tout d'abord de proposer et d'étudier les différentes techniques de production de vapeur afin d'évaluer les niveaux de température et de pression qui y sont associés – données clés pour définir le couplage entre source thermique et procédé de production d'hydrogène. Ces données seront utilisées pour définir certaines conditions opératoires du procédé EHT lors du couplage de la source (pression de fonctionnement, température en entrée des échangeurs de chaleur, etc.). D'autre part, le second objectif est de réaliser l'évaluation économique pour la production de vapeur (et de l'énergie thermique) pour chacune des sources, en fonction des débits de vapeur correspondant au débit de production d'hydrogène demandé à l'usine EHT. Dans le cas du couplage avec les unités d'incinération de biomasse et déchets ménagers, le débit aura une influence sur le dimensionnement de l'unité d'incinération et dans le cas de l'utilisation de l'énergie thermique issue des réacteurs nucléaires, cette influence sera reflétée sur leur rendement électrogène.

Pour ce faire, deux méthodologies sont mises en œuvre. Dans un premier cas, les unités d'incinération sont dimensionnées en tenant compte des spécificités de la matière première. Dans le cas d'un couplage avec un réacteur nucléaire, différents schémas de couplage sont proposés mettant en œuvre des générateurs de vapeur additionnels ou par soutirage direct de la vapeur des circuits des réacteurs. Ces schémas sont inspirés de proposition de la littérature ou bien originaux. Les résultats de ce chapitre nous seront utiles lors de l'évaluation technico-économique du procédé réalisée dans le chapitre V.

III.1 Sources d'énergie électrique

La fourniture d'énergie électrique est bien entendu un élément clé pour un procédé d'électrolyse. Différents cas pourraient être envisagés en fonction du modèle de développement (business model en anglais) qui sera mis en œuvre.

Une première possibilité est de considérer une installation autoporteuse : l'énergie thermique et l'énergie électrique sont dans ce cas fournies par une seule et même usine, groupée à l'unité de production d'hydrogène. Si l'unité de production d'hydrogène et l'installation de fourniture énergétique sont possédées par la même entreprise, la production d'hydrogène peut bénéficier de coûts de production énergétique - et non pas de prix de vente - et il existe alors une corrélation entre le coût de l'énergie thermique et le coût de l'énergie électrique.

L'énergie électrique pourrait également provenir d'un moyen de production dédié. La différence avec le cas précédent est que les sources d'énergie pourraient différer : par exemple l'énergie thermique

pourrait être issue de l'incinération de biomasse et l'énergie électrique d'un réacteur nucléaire. Dans ce cas, la production d'hydrogène pourrait également bénéficier de coûts de production.

Enfin, l'électricité nécessaire au procédé d'électrolyse pourrait venir du réseau. Dans ce dernier cas, le mode de production de l'électricité n'est pas spécifié et ses prix de vente ont été supposés. L'influence de ces coûts sur le coût de production d'hydrogène est présentée dans le chapitre V.

Pour la présente étude, nous supposons que l'énergie électrique nécessaire pour le fonctionnement du procédé EHT est fournie de façon indépendante (réseau électrique, moyen dédié) en retenant une valeur de 40 €/MWh pour le cas de référence. Ce choix permet de fixer les limites du procédé étudié sans rentrer dans de systèmes de grande complexité. Une étude de sensibilité sera présentée dans le chapitre V.2.6 afin d'évaluer l'influence de ce coût sur le procédé de production d'hydrogène.

III.2 Sources d'énergie thermique

Dans le cas de la biomasse et des déchets ménagers, nous procédons à un dimensionnement simple des unités d'incinération avec l'objectif ultime de déterminer le coût de l'énergie thermique produite par ces sources. L'étude sur les équipements nécessaires à l'intérieur des unités d'incinération, le transfert de chaleur, etc., ne sera pas conduite étant donné que le but final des unités d'incinération est déjà en soi la vaporisation de l'eau. Ces unités sont donc largement optimisées et rechercher de nouvelles pistes d'amélioration sort du cadre de notre étude. Des scénarios d'évolution du coût de la biomasse incinérée ainsi que des améliorations techniques dans les unités (amélioration du rendement énergétique, du transfert de chaleur) sont présentés afin de déterminer quelle pourrait être l'évolution du coût de la vapeur produite par ces sources dans les années à venir.

Dans le cas des réacteurs nucléaires, nous développons différentes propositions techniques pour la production de vapeur à partir de l'énergie thermique des circuits des réacteurs. Le potentiel de production de vapeur, ses propriétés et la perte de rendement provoquée par cette production sont présentés. D'un point de vue économique, nous évaluerons le coût de l'énergie thermique produite par un réacteur nucléaire à partir du coût de production de l'électricité estimé et du rendement du cycle de conversion d'énergie du réacteur.

III.2.1 Incinération de biomasse

Le dimensionnement et le fonctionnement d'une chaudière dépendent du débit à incinérer et des propriétés du combustible : la biomasse. D'un point de vue énergétique, la composition chimique de la biomasse a une influence directe sur la valeur du pouvoir calorifique, c'est-à-dire l'énergie disponible lors de sa combustion. Des études ont été réalisées par Cordero et al. [66] afin de déterminer les pouvoirs calorifiques de différents types de biomasse et ses résultats sont utilisés pour dimensionner les unités d'incinération.

La variété des sources de biomasse en France est grande (elles ont été évoquées au chapitre II.2.1). Pour cette étude, nous avons retenu l'utilisation de la biomasse végétale de type lignocellulosique et de la paille afin d'observer l'influence du type de biomasse sur la conception des unités d'incinération (les valeurs de PCS de ces sources sont contrastées). Les expériences réalisées par Cordero et al. [66] nous fournissent des valeurs de PCS pour le pin et pour la paille. Afin de connaître l'apport

énergétique réel ou pouvoir calorifique inférieur PCI de la biomasse, nous avons utilisé l'équation (3) (chapitre II.2.1) qui considère le taux d'humidité du combustible et la teneur en hydrogène dans sa composition. Dans le tableau 3, nous précisons les valeurs des pouvoirs calorifiques calculés pour la biomasse provenant du pin et de la paille, en fonction de leur taux d'humidité.

Tableau 3. Pouvoirs Calorifiques Inférieurs de la biomasse provenant du Pin et de la Paille.

BIOMASSE	PCS kWh/tonne	% H ₂	PCI kWh/tonne			
			Humidité			
			10%	20%	30%	40%
Pin	5615,3	6	4676,8	4056,4	3436,0	2815,6
Paille	5042,8	5,7	4177,5	3614,3	3051,1	2488,0

Note : Les valeurs du PCS proviennent de Cordero et al.[66].

Afin d'estimer la taille de l'unité d'incinération et l'investissement correspondant et compte tenu de la faible information sur les unités d'incinération de biomasse, nous avons décidé de calculer ces coûts en utilisant l'étude de l'ADEME/AMF [67] basée sur la conception des incinérateurs d'ordures ménagères. Ainsi, les hypothèses générales suivantes ont été retenues :

- § le foyer de combustion nécessaire pour réaliser l'incinération de la biomasse ou les déchets ménagers est identique ;
- § l'efficacité énergétique de la chaudière est de $\eta = 80\%$ (efficacité du transfert de chaleur du foyer de combustion vers les échangeurs internes de la chaudière) ;
- § le traitement des fumées de l'incinération est réalisée par de la chaux [68] ;
- § la durée d'exploitation de l'unité est de 20 ans ;
- § le temps effectif d'opération est de 7008 heures par an (80% de disponibilité) ;
- § les recettes industrielles de vente de chaleur au réseau urbain ne sont pas considérées dans les calculs ;
- § d'autres coûts sont intégrés à l'évaluation par analogie au modèle de l'ADEME. Les coûts retenus sont présentés dans le tableau 4.

Tableau 4. Autres postes de coût pour le procédé d'incinération de biomasse [67].

	Unité d'incinération	
Etudes de faisabilité	9%	du montant total investi
Frais d'assurance	2%	
Génie civil	25%	
Entretien	2%	

Pour réaliser le dimensionnement du four d'incinération, le débit du combustible (biomasse) doit être connu. Ainsi, à partir d'un bilan de matière et d'énergie, nous pouvons calculer le débit de biomasse nécessaire pour produire un débit d'hydrogène fixé ($\dot{m}_{H_2-demandé}$) (Eq. 4). Nous calculons la valeur de l'enthalpie de la vapeur en fonction de la pression et la température consignes des unités d'incinération de biomasse et nous supposons que la conversion de la vapeur en hydrogène par le procédé EHT est totale ($\eta=1$), hypothèse non contraignante car un recyclage de l'eau non électrolysée sera mis en œuvre au sein du procédé. Ce recyclage pourrait être effectué à haute ou basse température en fonction de sa pertinence.

$$\dot{m}_{biom} = \frac{\dot{m}_{H_2-demandé} \times H}{PCI_{biom} \times \eta} \times \left(\frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}} \right) \quad (4)$$

Le débit de biomasse à incinérer pour produire de la vapeur d'eau à différentes températures est calculé et les résultats sont présentés dans les tableaux 5 et 6. Cette vapeur sera introduite directement dans le procédé de production d'hydrogène EHT.

Tableau 5. Calcul du débit nominal de biomasse issue de pin pour la production de vapeur d'eau à différentes températures et pour différents débits d'hydrogène imposés. Efficacité du four de 80%.

Biomasse PIN		Biomasse demandée pour une température donnée t/h				
Humidité	Débit d'Hydrogène à produire	Température de la vapeur K				
		623	673	723	773	823
10%	3600	9,56	9,92	10,27	10,62	10,96
	1800	4,78	4,96	5,13	5,31	5,48
	360	0,96	0,99	1,03	1,06	1,10
	180	0,48	0,50	0,51	0,53	0,55
20%	3600	11,03	11,43	11,84	12,24	12,64
	1800	5,51	5,72	5,92	6,12	6,32
	360	1,10	1,14	1,18	1,22	1,26
	180	0,55	0,57	0,59	0,61	0,63
30%	3600	13,02	13,50	13,98	14,45	14,92
	1800	6,51	6,75	6,99	7,23	7,46
	360	1,30	1,35	1,40	1,45	1,49
	180	0,65	0,67	0,70	0,72	0,75
40%	3600	15,88	16,47	17,06	17,64	18,21
	1800	7,94	8,24	8,53	8,82	9,10
	360	1,59	1,65	1,71	1,76	1,82
	180	0,79	0,82	0,85	0,88	0,91

Tableau 6. Calcul du débit nominal de biomasse issue de la paille pour la production de vapeur d'eau à différentes températures et pour différents débits d'hydrogène imposés. Efficacité du four de 80%.

Biomasse Paille		Biomasse demandée pour une température donnée t/h				
Humidité	Débit d'Hydrogène à produire	Température de la vapeur K				
		623	673	723	773	823
10%	3600	10,71	11,10	11,50	11,89	12,27
	1800	5,35	5,55	5,75	5,94	6,14
	360	1,07	1,11	1,15	1,19	1,23
	180	0,54	0,56	0,57	0,59	0,61
20%	3600	12,37	12,83	13,29	13,74	14,18
	1800	6,19	6,42	6,64	6,87	7,09
	360	1,24	1,28	1,33	1,37	1,42
	180	0,62	0,64	0,66	0,69	0,71
30%	3600	14,66	15,20	15,74	16,27	16,80
	1800	7,33	7,60	7,87	8,14	8,40
	360	1,47	1,52	1,57	1,63	1,68
	180	0,73	0,76	0,79	0,81	0,84
40%	3600	17,98	18,64	19,30	19,96	20,61
	1800	8,99	9,32	9,65	9,98	10,30
	360	1,80	1,86	1,93	2,00	2,06
	180	0,90	0,93	0,97	1,00	1,03

Les valeurs de débit de production d'hydrogène ont été fixées entre 180 et 3600 kg/h afin d'évaluer l'effet de taille de l'unité sur le coût de production de vapeur. Nous précisons cette influence dans le sous-chapitre suivant.

Les résultats montrent que plus la température de la vapeur produite est élevée, plus la demande d'incinération de biomasse est importante. Ce résultat est logique puisque les besoins énergétiques augmentent bien entendu lorsque des températures supérieures sont requises. D'autre part, plus

l'humidité de la biomasse est importante, plus le débit à incinérer augmente. Cela est dû à l'importante diminution du PCI de la biomasse en fonction de sa teneur en eau (tableau 3). Les valeurs de débit de biomasse de pin et de paille à incinérer restent assez proches dans la gamme de température considérée pour la vapeur d'eau demandée.

III.2.1.1 Chiffrage de l'unité d'incinération

A partir des valeurs de débit de biomasse à incinérer ($C_n = m_{\text{biom}}/1000$) obtenues pour une production d'hydrogène donnée, le coût des fours d'incinération, avec une ou deux chambres de combustion (ou lignes d'opération⁶ $I_{\text{PCI},1\text{ligne}}$, $I_{\text{PCI},2\text{lignes}}$), a été calculé à l'aide des équations (5) et (6) [67]. Ces équations ont été développées à partir des valeurs de coût d'investissement de fours fonctionnant avec un combustible de PCI égal à 2100 kWh/t (de l'ordre de grandeur de celui observé pour le pin ou la paille) [67]. Etant donnée la ressemblance entre les débits de biomasse de pin et de paille à incinérer pour un débit d'hydrogène donné, nous avons considéré une valeur moyenne pour déterminer le coût du four. Les résultats sont présentés dans le tableau 7.

$$I_{\text{PCI},2\text{lignes}} = 0,1523 \times [-0,98 \times \log C_n + 2,88] \times C_n \times \left(\frac{\text{PCI}_{\text{biom}}}{2100} \right)^{0,7} \quad (5)$$

$$I_{\text{PCI},1\text{ligne}} = I_{\text{PCI},2\text{lignes}} \times 0,8 \quad (6)$$

Tableau 7. Investissement d'un four pour l'incinération de biomasse en fonction du taux d'humidité, de la demande en hydrogène et du nombre de lignes d'opération.

Humidité de la biomasse	Débit d'hydrogène kg/h	Investissement en Millions d'euros	
		2 lignes d'opération	1 ligne d'opération
10,0%	3600	5,19	4,15
	1800	3,01	2,41
	360	0,79	0,63
	180	0,44	0,35
20,0%	3600	5,24	4,19
	1800	3,05	2,44
	360	0,81	0,65
	180	0,45	0,36
30,0%	3600	5,29	4,24
	1800	3,25	2,60
	360	0,87	0,70
	180	0,48	0,39
40,0%	3600	5,35	4,28
	1800	3,15	2,52
	360	0,85	0,68
	180	0,47	0,38

L'investissement du four pour une ligne d'opération est moins important que celui pour 2 lignes, résultant d'un effet de taille traduit par l'équation (6). Le taux d'humidité de la biomasse ne présente qu'une très faible influence sur cet investissement. A partir des données des investissements des unités d'incinération présentées dans l'étude de l'ADEME [67], nous avons déterminé la contribution de l'investissement du four à l'investissement total. Pour une installation de 5 tonnes/h le coût du four représente 12,5% du total investi et 17,7% pour une installation de 33 tonnes/h [67]. A partir de ces valeurs et de valeurs intermédiaires pour la gamme 5 - 33 tonnes de biomasse par heure, nous avons modélisé la contribution des coûts du four dans l'investissement total (Fraction I_{four}) (Eq. 7). Une

⁶ Ligne d'opération : Unité équipée pour l'incinération. Dans le cas de deux lignes, il s'agit de deux chambres à combustion avec deux chaudières intégrées travaillant en parallèle.

courbe asymptotique décrit la contribution du coût d'investissement du four dans l'investissement total. Les coûts d'investissement totaux pour une installation d'incinération de biomasse sont présentés dans le tableau 8.

$$\text{Fraction } I_{\text{four}} = -0,0001 \dot{m}_{\text{biom}}^2 + 0,0072 \dot{m}_{\text{biom}} + 0,0923 \quad (7)$$

$$I_{\text{Total}} = \frac{I_{\text{PCI,1ligne}}}{\text{Fraction } I_{\text{Four}}} \text{ ou } \frac{I_{\text{PCI,2lignes}}}{\text{Fraction } I_{\text{Four}}} \quad (8)$$

Tableau 8. Investissement total d'une installation d'incinération de biomasse en fonction de l'humidité, de la demande d'hydrogène et du nombre de lignes d'opération.

Humidité de la biomasse	Débit d'hydrogène	Investissement en Millions d'euros	
	kg/h	2 lignes d'opération	1 ligne d'opération
10,0%	3600	32,69	26,15
	1800	23,40	18,72
	360	7,92	6,34
	180	4,54	3,64
20,0%	3600	31,40	25,12
	1800	22,83	18,27
	360	8,00	6,40
	180	4,62	3,70
30,0%	3600	29,88	23,90
	1800	23,17	18,54
	360	8,49	6,79
	180	4,96	3,97
40,0%	3600	28,12	22,49
	1800	21,09	16,87
	360	8,12	6,49
	180	4,80	3,84

L'investissement du four se traduit dans l'investissement total et les résultats de coût d'investissement montrent à nouveau que l'incinération de biomasse par des unités comprenant une ligne d'opération unique est plus économique qu'avec deux lignes. Au-delà des raisons économiques, le choix entre une unité comportant 1 ou 2 lignes d'opération est aussi guidé par la demande d'exploitation de l'unité (il peut y avoir des périodes creuses et donc l'unité doit travailler à 50%), les périodes de maintenance et d'autres aspects pratiques.

Ensuite, le coût global d'incinération par tonne de biomasse a été estimé en retenant les conditions suivantes, toujours par analogie avec l'étude portant sur l'incinération des déchets ménagers [67] : une période de remboursement de l'investissement de 20 ans ; un taux de remboursement de 6%. Les annuités ainsi estimées ont été divisées par la quantité de biomasse incinérée annuellement. Puis, nous avons y ajouté les coûts variables y compris celui relatif à la consommation de biomasse, car il s'agit d'un combustible, fixé pour le cas de référence à 8,3 €/MWh. Les autres coûts comprennent les utilités (3,76 €/tonne de biomasse), l'électricité (5,33 €/tonne de biomasse) et le traitement de fumées (1,82 €/tonne de biomasse). Les résultats sont présentés dans le tableau 9. Les différences entre les valeurs affichées pour les unités à incinération de pin et celles de la paille nous permettent d'établir une moyenne de coût d'investissement en envisageant une diversité de la biomasse à incinérer.

Tableau 9. Coût d'incinération par tonne de biomasse en fonction de l'humidité du combustible.

Humidité de la biomasse	Débit d'hydrogène kg/h	Coût d'incinération en €/tonne			
		BIOMASSE du PIN		BIOMASSE de la Paille	
		2 lignes d'opération	1 ligne d'opération	2 lignes d'opération	1 ligne d'opération
10.0%	3600	87.10	79.63	82.96	75.48
	1800	103.23	92.53	99.08	88.38
	360	140.28	122.17	136.14	118.03
	180	153.65	132.87	149.51	128.72
20.0%	3600	75.67	69.45	72.00	65.78
	1800	89.81	80.76	86.14	77.09
	360	123.78	107.94	120.11	104.27
	180	136.17	117.85	132.50	114.18
30.0%	3600	64.45	59.44	61.25	56.25
	1800	78.23	70.47	75.04	67.28
	360	110.51	96.29	107.32	93.10
	180	122.51	105.89	119.31	102.70
40.0%	3600	53.52	49.67	50.80	46.95
	1800	63.14	57.37	60.42	54.65
	360	89.84	78.73	87.13	76.01
	180	100.03	86.88	97.31	84.16

Les valeurs présentées montrent l'influence de la taille de l'unité sur le coût d'incinération : plus la demande en vapeur est importante, plus le coût d'incinération est faible. D'autre part, nous observons que l'augmentation du taux d'humidité dans la biomasse favorise la diminution du coût d'incinération. Cette diminution est due au fait que le débit de biomasse humide à incinérer pour obtenir un kilogramme de vapeur est supérieur à celui nécessaire lors de l'incinération de biomasse sèche, et donc l'investissement est « dilué » par le grand débit à incinérer.

III.2.1.2 Coût de production de la vapeur d'eau

Nous avons calculé le coût de la vapeur à partir de la valeur de coût d'incinération de la biomasse. A partir des résultats présentés par le tableau 9 pour 1 ligne d'opération, nous avons calculé la moyenne du coût d'incinération de biomasse pour une température de vapeur donnée et un débit d'hydrogène demandé dans le procédé EHT. Ensuite, le coût de production de la vapeur d'eau est calculé à l'aide de l'équation (9). Les valeurs d'enthalpie de la vapeur (H) pour les températures fixées sont nécessaires dans ce calcul, ainsi que l'énergie apportée par la biomasse (PCI_{biom}). Les résultats sont présentés dans le tableau 10.

$$C_{vapeur} = \frac{C_{incin} \times H}{PCI_{biom} \times \eta} \quad (9)$$

Tableau 10. Coût de production d'un kilogramme de vapeur d'eau en fonction du débit d'hydrogène à produire, du taux d'humidité du combustible et du coût d'incinération de la biomasse, $\eta = 80\%$.

Humidité de la biomasse	Débit d'hydrogène kg/h	Débit de biomasse kg/h	Coût d'incinération en €/tonne	PCI moyen KWh/tonne	Coût de la vapeur d'eau en c€				
					Température de la vapeur d'eau (K)				
					623	673	723	773	823
10,0%	3600	95301	77,56	4427,1	1,9	2,0	2,1	2,1	2,2
	1800	47650	90,45		2,3	2,3	2,4	2,5	2,6
	360	9530	120,10		3,0	3,1	3,2	3,3	3,4
	180	4765	130,80		3,3	3,4	3,5	3,6	3,7
20,0%	3600	110021	67,62	3835,4	1,9	2,0	2,1	2,2	2,2
	1800	55011	78,92		2,3	2,4	2,4	2,5	2,6
	360	11002	106,11		3,1	3,2	3,3	3,4	3,5
	180	5501	116,01		3,3	3,5	3,6	3,7	3,8
30,0%	3600	130121	57,84	3243,5	2,0	2,0	2,1	2,2	2,3
	1800	65060	68,87		2,3	2,4	2,5	2,6	2,7
	360	13012	94,70		3,2	3,3	3,5	3,6	3,7
	180	6506	104,29		3,6	3,7	3,8	3,9	4,1
40,0%	3600	159207	48,31	2651,7	2,0	2,1	2,2	2,2	2,3
	1800	79604	56,01		2,3	2,4	2,5	2,6	2,7
	360	15921	77,37		3,2	3,3	3,5	3,6	3,7
	180	7960	85,52		3,6	3,7	3,8	4,0	4,1

Le coût du kilogramme de vapeur d'eau est compris entre 2 c€ et 4 c€ en fonction de la taille de l'unité d'incinération, du taux d'humidité du combustible et de la température de vapeur souhaitée. Lors du couplage des unités d'incinération au procédé EHT, nous déterminerons le coût de l'énergie thermique à partir de la démarche pour le coût de la vapeur décrite dans ce chapitre, en fonction du débit d'hydrogène à produire, mais en négligeant l'enthalpie (H) dans l'équation (9). Pour des demandes d'hydrogène supérieures, nous avons décidé de garder la valeur de coût de la vapeur pour 3600 kg/h, car un comportement presque asymptotique est observé (figure 20), et afin de rester dans les limites de validité de l'équation 7 (incinération maximale de biomasse 33 t/h).

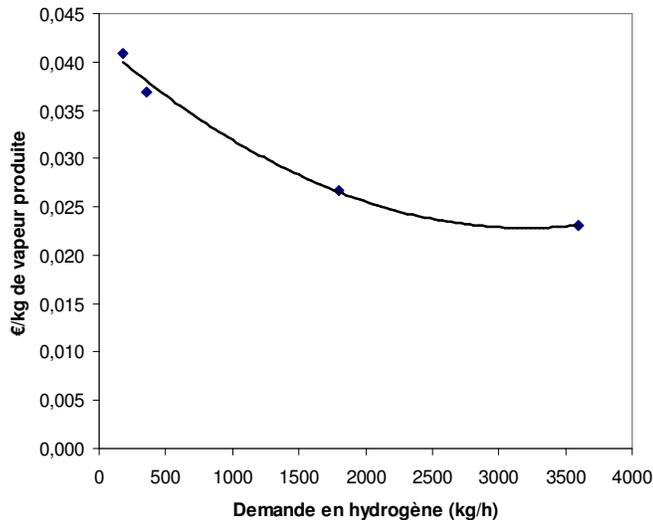


Figure 20. Impact de l'effet de taille d'une unité d'incinération sur le coût de production de la vapeur.

III.2.1.3 Etude de sensibilité

Le coût de la biomasse en tant que combustible présente des différences importantes en fonction de sa mise en forme (granulats, pellets, etc.) et de sa nature. Dans un premier temps, un coût de 8,3 €/MWh [36] a été considéré pour la biomasse dans le calcul du coût d'incinération. Cependant, dans la littérature nous trouvons des coûts de biomasse allant jusqu'à 40 €/MWh [69].

L'étude de l'influence du coût de la biomasse sur le coût d'incinération a donc été réalisée en retenant une gamme de valeurs comprise entre 2,3 €/MWh [69] et 40 €/MWh. Les résultats obtenus montrent qu'une augmentation du coût de la biomasse à 40 €/MWh (environ 5 fois la valeur de référence) conduit à tripler le coût de production de vapeur, par rapport aux valeurs présentées dans le tableau 10. La contribution du coût du combustible passe de 11% à environ 20%. Pour les valeurs plus faibles de coût de la biomasse, 2,3 €/MWh et 4,3 €/MWh, les résultats obtenus montrent une diminution du coût de la vapeur d'eau entre 19%-34% et 12%-23% respectivement, en fonction des paramètres évoqués précédemment (température de la vapeur, taux d'humidité, etc.).

Concernant l'efficacité des chaudières à l'horizon 2020, une valeur de 90% pourrait être atteinte. Le coût de production de la vapeur d'eau à partir de l'incinération de biomasse devrait être alors diminué d'environ 8%.

III.2.1.4 Potentiel de production d'hydrogène

A partir des données de quantité de biomasse disponible en France présentées dans le chapitre II.2.1, nous avons étudié son potentiel actuel pour la production d'hydrogène.

En supposant la conversion totale de vapeur en hydrogène, l'énergie non valorisée en France à ce jour provenant de la biomasse de type paille pourrait permettre une production d'environ 2 Mt d'hydrogène par an. Ceci représenterait presque 3% de la production mondiale.

Pour estimer le potentiel actuel de la biomasse de lignocellulosique non valorisée en France, nous avons pris en compte les points suivants :

- 7,4 Mtep de biomasse récoltée équivaut à 69% de la production de biomasse.
- En supposant la récupération des 30% de biomasse non récoltée (3,32 Mtep ou 38 665,54 GWh/an) qui seraient alors exclusivement dédiés à la production de la vapeur d'eau, puis d'hydrogène par EHT, jusqu'à 4 Mt d'hydrogène pourraient être produits annuellement, ce qui représenterait environ 6% de la production mondiale

Ainsi, en supposant un usage exclusif de la paille et des 30% de biomasse non récoltée en France pour la production de vapeur, la production d'hydrogène résultante pourrait atteindre 10% de la consommation mondiale d'hydrogène aujourd'hui. Dans l'hypothèse de la mise en œuvre de véhicules à hydrogène, cette production pourrait couvrir les besoins énergétiques de 60 millions de véhicules (sous les hypothèses présentées par [70]), soit presque deux fois le parc automobile français [71].

La température et la pression de la vapeur produite par incinération de biomasse seront retenues à des valeurs de 623 K et 2,0 MPa. Cette température correspond à une valeur raisonnable qui en même temps évite la formation d'incrustations de sels volatils dans les échangeurs des chaudières et la valeur de pression reste dans la pression nominale d'unités d'incinération.

III.2.2 Incinération de déchets ménagers

La taille d'une installation d'incinération joue un rôle très important dans le coût d'incinération des déchets (nous en avons donné les prémisses en étudiant le cas de la biomasse). Concernant l'incinération de déchets, plusieurs études ont été réalisées par l'ADEME [72], l'ADEME/AMF [67] et le Ministère de l'Ecologie [73]. Nous en rappellerons les résultats principaux sur le coût d'incinération et nous les utiliserons pour calculer le coût de production de la vapeur d'eau.

III.2.2.1 Coût d'incinération

Les coûts d'incinération présentés par l'ADEME [72] sont fondés sur une étude réalisée pour 42 unités d'incinération. Le montant moyen de l'investissement ressort à 3,60 M€/(tonne/h) sur les 10 dernières unités d'incinérations installées (période 1999-2001), contre 2,65 M€/(tonne/h) sur les unités construites dans la période 1993-1998. Cette variation résulte de l'augmentation des coûts de matériaux de construction des unités d'incinération. Le coût d'exploitation moyen est d'environ 32 €/tonne. Le coût global résultant est de 78 €/tonne de déchets. Ce montant est donné hors subventions pour une installation correspondant à la moyenne du parc d'installations en fonctionnement. L'examen des derniers projets semble indiquer une diminution des charges

proportionnelles d'exploitation. Sur les 8 derniers projets de construction d'incinérateurs, le coût global annoncé pour le traitement des déchets des collectivités varie de 57 €/tonne à 76 €/tonne, ce qui permet d'envisager un coût objectif moyen d'environ 70 €/tonne. S'agissant de données prévisionnelles, cette tendance reste bien entendu à confirmer.

Les coûts d'incinération présentés par l'ADEME/AMF [67] montrent un coût net d'incinération échelonné de 68 à 137 €/tonne, en fonction principalement de la capacité nominale de l'installation. Trois situations peuvent être distinguées correspondant à des profils relativement homogènes d'installations :

- petites installations (20 000 tonnes/an) : coûts entre 114 et 137 €/tonne, cette situation est sans doute proche des conditions limites du recours à l'incinération ;
- installations de taille moyenne (entre 60 000 et 100 000 tonnes/an) : coûts entre 76 et 107 €/tonne, avec des possibilités de variation significative liées très directement à la variété des contextes locaux ;
- grosses installations (au-delà de 100 000 tonnes/an) : stabilisation des coûts entre 68 et 76 €/tonne, avec, d'une part, la disparition de l'effet d'échelle liée à l'adoption de technologies plus sophistiquées et, d'autre part, de meilleures conditions d'utilisation des installations.

Les coûts d'incinération présentés par le Ministère de l'Ecologie [74] sont quant à eux fondés sur une étude réalisée sur la base d'une unité d'incinération de 100 000 tonnes/an, soit 14 tonnes/h de capacité nominale, sans subvention. Le montant de l'investissement est de 42,7 M€, remboursé avec un taux d'intérêt de 6,5% sur une période de 15 ans, correspond à 38,1 €/tonne [74]. Le coût d'exploitation est de 45 €/tonne et le coût complet est de 84 €/tonne.

III.2.2.2 Coût de production de la vapeur d'eau

Afin de déterminer le coût de la vapeur produite par cette source, nous avons utilisé le coût d'incinération comme présenté pour la biomasse dans le sous-chapitre III.2.1.2 (Eq. 9). Nous avons pris en compte le coût d'incinération calculé pour différentes tailles d'unité de traitement thermique des déchets telles que dans le classement des unités d'incinération fait par l'ADEME/AMF [67]. Cela permet d'évaluer cette source dans un couplage pour une demande d'hydrogène fixée. Nous avons estimé une valeur moyenne pour chacune des fourchettes de capacité d'incinération. Ensuite, nous avons fixé une valeur pour le PCI des déchets à 2,6 kWh/kg (affichée fréquemment par les unités d'incinération, comme chez VESTA de Rouen de capacité 325 000 t/an [74]), et d'enthalpie de l'eau à 714 K et 4 MPa (0,92 kWh/kg), qui sont des paramètres opératoires assez fréquents dans les UIOM⁷. L'efficacité du transfert de chaleur du four a été fixée à 80%. A l'aide des équations (9) et (10), nous avons calculé les coûts de production de la vapeur d'eau et du kWh_{th}. Les résultats sont présentés dans le tableau 11.

$$C_{kWh_{th}} = \frac{C_{incin}}{PCI_{déchets} \times \eta} \quad (10)$$

⁷ UIOM, Unité d'Incinération d'Ordures Ménagères

Tableau 11. Coûts moyens de production de la vapeur d'eau et du kWh_{th} en fonction de la taille de l'unité d'incinération.

Rang de l'unité d'incinération (tonnes / an)	Coût moyen de la vapeur d'eau c€/kg	Coût moyen du kWh c€/kWh
< 20 000	5,31	6,03
60 000 – 100 000	3,87	4,40
> 100 000	3,05	3,46

Les résultats montrent l'effet de taille sur le coût de production de vapeur. Le passage à des unités d'incinération de grande taille permet la réduction du coût de production de la vapeur presque d'un facteur deux. Par rapport aux valeurs présentées pour la biomasse, l'incinération des déchets ménagers semble plus coûteuse.

III.2.2.3 Potentiel de production d'hydrogène

En supposant que les 52% des déchets ménagers non valorisés en 2002 correspondent au même pourcentage de déchets actuellement disponibles, une quantité d'énergie permettant de vaporiser 25×10^9 kg d'eau serait disponible. En considérant à nouveau une conversion totale de l'eau en hydrogène par le procédé EHT, une production annuelle d'hydrogène égale à $2,8 \times 10^9$ kg serait réalisable, ce qui représente environ 4,5% de la production mondiale d'hydrogène.

A l'horizon 2020, d'après les prévisions de l'étude du CLIP [48], une forte augmentation du PCI des déchets ménagers est attendue du fait de la forte part de plastiques présents, malgré les constants efforts de tri et recyclage. Une autre raison vient s'y ajouter, si l'on considère que le tri sélectif de matières à faible PCI comme le verre va s'intensifier. Le PCI moyen des ordures incinérées se situera alors entre 2880 et 3680 kWh/t. Par conséquent, le coût d'incinération pourrait diminuer de manière importante d'ici 2020. En outre, la technologie des fours et chaudières devrait naturellement progresser : un rendement moyen de 90% pourrait être considéré puisque certaines installations affichent d'ores et déjà une telle efficacité. Le coût de la vapeur d'eau pourrait alors être estimé entre 2,0 et 3,5 c€ par kilogramme, soit de 2,3 à 4,0 c€/kWh.

Pour la suite de ce travail, les valeurs retenues de température et de pression de vapeur produite par l'incinération de déchets seront 713 K et 4,0 MPa, qui correspondent à des valeurs fréquemment présentés dans les unités d'incinération de ce type. Le coût de l'énergie thermique produite par ces unités sera calculé en fonction de la taille de l'unité nécessaire pour satisfaire les besoins en vapeur du procédé EHT.

III.2.3 Réacteur Européen à Eau Pressurisée (EPR)

A partir des caractéristiques de fonctionnement d'un réacteur de type EPR, nous proposons deux possibilités de production de vapeur : le soutirage de la vapeur du circuit secondaire du réacteur ou bien l'utilisation d'une tranche de réacteur pour produire exclusivement de la vapeur d'eau. Dans les paragraphes suivants nous étudions les paramètres opératoires nécessaires à cette production.

Les résultats du bilan de matière pour l'EPR confirment que le débit nominal de vapeur d'eau produit en chaque circuit secondaire des quatre tranches est d'environ 700 kg/s [60]. Le débit réel est fonction de la demande ou taux d'exploitation du réacteur (% de la capacité de fonctionnement nominale), lié directement au téléajustage du réseau électrique. C'est-à-dire que ce débit varie en fonction de la demande en énergie électrique tout au long de la journée. A partir des résultats de l'ELECNUC des années 2001 à 2007 [75], nous avons estimé un taux d'exploitation moyen du réacteur de 88% en supposant un régime stationnaire pour les réacteurs nucléaires en France. Pour notre étude, nous avons considéré ce taux d'exploitation fixé. Dans ces conditions, le débit de vapeur réel dans le circuit secondaire d'un EPR se trouverait autour de 613 kg/s. Une faible augmentation de l'utilisation de ces réacteurs supposée de 2% (taux d'exploitation de 90%) permettrait d'augmenter le débit de vapeur jusqu'à 625 kg/s. La quantité de vapeur supplémentaire (12 kg/s) serait dirigée vers le procédé EHT et permettrait de produire jusqu'à 1,33 kg/s d'hydrogène par tranche. Ainsi, en supposant la conversion totale de cette vapeur en hydrogène, la production annuelle d'hydrogène, estimée à l'aide de l'équation (11), pourrait représenter environ 2% de la production européenne actuelle [76], ou bien 45% des besoins en hydrogène dans une raffinerie (sur une demande de 250 tonnes d'hydrogène par jour).

$$H_t = A_v \times A_p \times \dot{m}_{H_2} \quad (11)$$

où H_t Production annuelle d'hydrogène, (kg/an)
 \dot{m}_{H_2} Débit d'hydrogène produit, (kg/s)
 A_p Temps annuel, (= 31 536 000 s)
 A_v Disponibilité du réacteur, (%)

La vapeur d'eau produite dans le circuit à une pression d'environ 7,8 MPa, qui sera soutirée et dirigée vers l'EHT, doit avoir une pression en accord avec les propriétés mécaniques des électrolyseurs, car ils pourraient être endommagés. Une pression de 7,8 MPa apparaît trop forte aujourd'hui. Néanmoins, une forte réduction de la pression de la vapeur d'eau avant l'électrolyseur peut conduire à une augmentation des coûts via la compression de l'hydrogène produit avant d'alimenter les réseaux de distribution. L'influence de la pression de soutirage sur les caractéristiques de la vapeur produite a alors été évaluée. Une réduction de pression isenthalpique par une vanne jusqu'à des valeurs de 4,0, 3,0 et 1,5 MPa a été supposée, afin d'évaluer l'effet de la réduction de pression de vapeur sur le procédé, évitant ainsi une perte importante d'énergie et l'endommagement de l'électrolyseur. Dans le tableau 12, nous présentons le titre et la température de la vapeur pour ces différentes pressions. L'influence des caractéristiques de la vapeur produite sur le procédé EHT sera étudiée dans le chapitre V.2.2 pour les valeurs de 3,0 et 4,0 MPa.

Tableau 12. Titre et température de la vapeur d'eau après une réduction isenthalpique de pression à partir de 7,8 MPa.

	Pression		
	4,0 MPa	3,0 MPa	1,5 MPa
Titre vapeur	0,98	0,98	0,99
Température de saturation de la vapeur (K)	523	506	471

Dans cette configuration, il est possible de générer en même temps de la vapeur d'eau pour le procédé EHT et du courant électrique pour le réseau (figure 21). Forsberg [77] a défini un taux d'exploitation d'un réacteur sur la base de l'hypothèse du régime stationnaire, qui présente la production d'hydrogène dans un régime constante puis son utilisation de façon intermittente via des piles à combustible afin de satisfaire la demande variable en électricité.

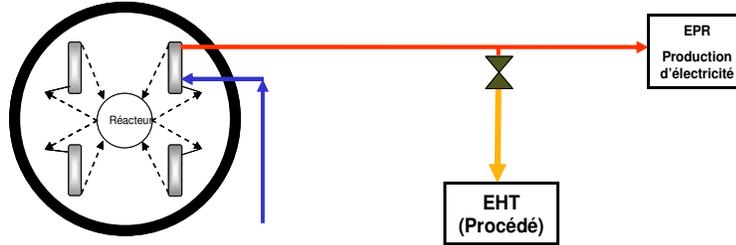


Figure 21. Soutirage de vapeur dans le couplage entre l'EHT et un EPR.

III.2.3.2 Utilisation d'une tranche du réacteur pour la production exclusive de vapeur d'eau

Comme nous l'avons déjà mentionné, le débit nominal d'eau dans le circuit secondaire du réacteur est d'environ 700 kg/s par tranche à une pression de 7,8 MPa. L'usage exclusif d'une tranche du réacteur dans la production de vapeur d'eau est ici étudié. A cet effet, l'installation d'un échangeur de chaleur, de type condenseur noté EX, qui permet d'avoir un contrôle sur les conditions opératoires de l'eau en entrée du générateur de vapeur est proposé. La figure 22 présente la configuration de l'installation.

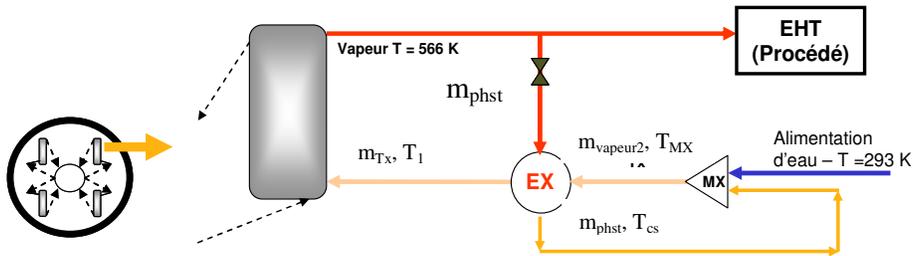


Figure 22. Production de vapeur dans le couplage entre l'EHT et un EPR.

Le dimensionnement original de l'EPR affiche une température en entrée du générateur de vapeur de 503 K et une température de sortie de 566 K. Afin de conserver les conditions opératoires des générateurs de vapeur du réacteur, un soutirage de la vapeur produite est nécessaire afin d'augmenter la température de l'eau fraîche de 293 K à 503 K à l'aide de l'échangeur EX. En réalisant le bilan de matière et le bilan énergétique (équations 12 et 13), nous avons estimé qu'un débit d'eau de 468 kg/s peut être dirigé vers l'EHT. En retenant dans un premier temps une pression maximale de 5 MPa à partir des études de la littérature [78] et en supposant une conversion complète de la vapeur d'eau en hydrogène dans le procédé, il serait possible de produire 50 kg/s d'hydrogène (disponibilité du réacteur de 92%), ce qui équivaut à une production annuelle estimée à $1,45 \times 10^9$ kg (soit environ 18% de la production européenne ou 17 fois les besoins d'une raffinerie). Cette installation serait considérable et pose la question de la faisabilité d'installations de taille très importante pour l'EHT.

$$T_{MX} = \frac{\dot{m}_{Tx} C_{p_{eau}} (T_1 - T_{ref}) - \Delta H_{vap} \dot{m}_{phst}}{\dot{m}_{vapeur2} C_{p_{eau}}} + T_{ref} \quad (12)$$

$$T_{MX} = \frac{(T_{fw} - T_{ref})Cp(\dot{m}_{vapeur2} - \dot{m}_{phst}) + (T_{cs} - T_{ref})Cp \dot{m}_{phst}}{\dot{m}_{vapeur2} Cp_{eau}} + T_{ref} \quad (13)$$

Nous supposons, pour la suite de notre travail, que la pression de la vapeur produite est diminuée aux valeurs présentées dans le chapitre précédent (4,0, 3,0 et 1,5 MPa). Ainsi, l'étude de l'influence des caractéristiques de la vapeur produite à l'aide d'un EPR sur le procédé EHT sera étudiée dans le chapitre V.2.2 pour des valeurs de pressions de 3,0 et 4,0 MPa.

III.2.3.3 Influence de la production de vapeur sur le rendement du réacteur

Dans le premier cas, où une partie de la vapeur est soutirée du circuit secondaire du réacteur, la perte de rendement est considérée comme nulle car les paramètres de fonctionnement du réacteur ne sont pas modifiés. De façon similaire, dans le deuxième cas où une tranche du réacteur est dédiée à la production de la vapeur, le rendement des autres tranches n'est pas perturbé.

Les températures de la vapeur produite par ce réacteur et utilisée dans le procédé EHT correspondent à celles de saturation à la pression des soutirages (3,0 et 4,0 MPa). Ces valeurs seront retenues pour l'étude du couplage de ce réacteur avec le procédé EHT

III.2.4 Réacteur Rapide à Sodium (SFR)

Tenant compte des caractéristiques particulières de ce réacteur par rapport à l'EPR, principalement la plus haute température de la vapeur, la série de 2 turbines électrogènes et un seul circuit à eau, nous proposons la production de vapeur d'eau pour le procédé d'électrolyse par deux moyens :

- en prenant une partie de la chaleur du circuit à eau (tertiaire), car pour des raisons de contrôle, de sécurité, de flexibilité et de complexité du réacteur, il est déconseillé d'ajouter un quelconque circuit qui prélèverait directement de la chaleur des circuits au sodium (possible réaction violente entre l'eau et le sodium) [63]. Deux possibilités de soutirage de la vapeur alimentée directement au procédé EHT sont envisagées dans ce cas : en entrée [32] ou en sortie de la turbine haute pression HP TURB (figure 23, cas n°1 et 2).
- par échange de chaleur de la vapeur du circuit tertiaire pour produire de la vapeur pour l'EHT à l'aide d'un générateur de vapeur supplémentaire. Cette chaleur sera limitée à celle obtenue par une diminution de 3 K de la température de la vapeur dans le circuit tertiaire afin de ne pas perturber démesurément le fonctionnement de la boucle [79] (cas n°3).

Nous étudierons l'influence de la production de vapeur pour l'EHT par le circuit tertiaire du SFR et nous considérons que la chaleur apportée par les circuits primaire et secondaire vers le circuit tertiaire reste constante et ne présente aucune modification par rapport au dimensionnement initial du réacteur. Le schéma de base du circuit à eau d'un SFR est représenté dans la figure 23.

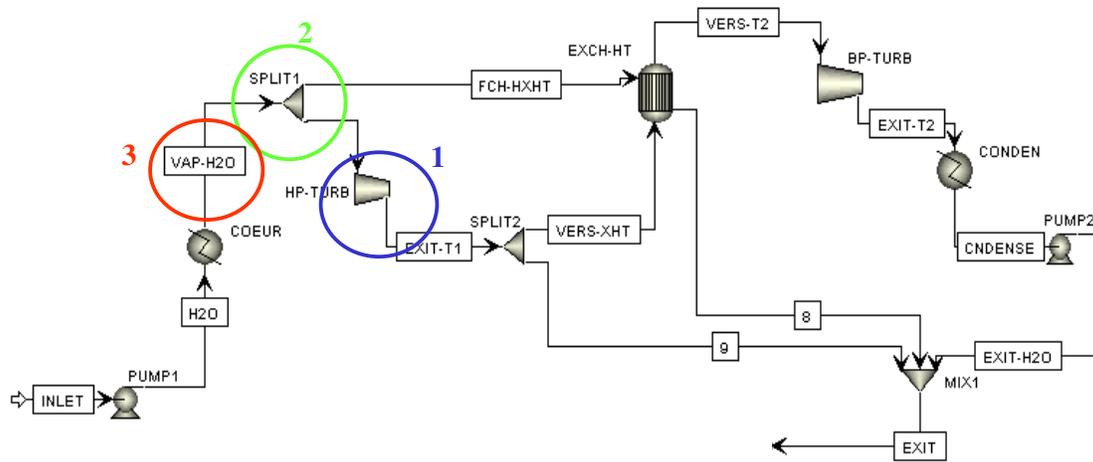


Figure 23. Schéma général du circuit tertiaire d'un SFR.

Le schéma de la simulation du circuit tertiaire du SFR présenté dans la figure 23 correspond à un procédé ouvert, car Aspen+™ ne permet pas de simuler des boucles fermées. Afin de réaliser la simulation de la boucle proprement dite, nous avons ajouté à la simulation de la boucle ouverte l'égalité entre les valeurs de température et de débit des courants INLET et EXIT comme critère de convergence. Afin d'atteindre cette convergence, un balayage en températures du courant d'alimentation du réacteur (INLET) a été réalisé.

La puissance thermique totale et le rendement du réacteur sont respectivement de 3600 MW et 40% environ [61,63,64]. Pour notre étude, nous avons déterminé un rendement de référence de 41,9% par la simulation du circuit tertiaire du réacteur à l'aide du logiciel Aspen+™ et pour les conditions opératoires préétablies dans le dimensionnement du réacteur [63]. Ce rendement a été calculé en prenant en compte la puissance électrique des turbines, celle des pompes et la totalité de la chaleur provenant du cœur du réacteur (Equation 14).

$$\eta_{rend} = \frac{W_{HP-TURB} + W_{BP-TURB} - W_{PUMP1} - W_{PUMP2}}{Q_{COEUR}} \quad (14)$$

Des soutirages en sortie de la turbine à basse pression BP-TURB ne sont pas proposés, car il s'agit d'une turbine à condensation où de l'eau à l'état liquide sort à basse pression et basse température [63]. D'autre part, nous proposons de ne pas soutirer de la vapeur en entrée de cette turbine, car un impact plus significatif serait observé sur le rendement du réacteur. En effet, cette turbine produit 62% de l'électricité du réacteur avec 60% du débit massique de la vapeur du circuit. La récupération de l'énergie dans la turbine à basse pression (de type condensation) est beaucoup plus importante que l'énergie obtenue dans la turbine à haute pression, qui correspond à 38% de l'électricité produite par 80% du débit massique du circuit à eau. Nous rappelons que la pression de la vapeur en entrée de la turbine HP-TURB est de 15,5 MPa, ce qui est au-delà des limites a priori acceptables par le procédé EHT et qui élimine pour cette configuration de soutirage la possibilité de soutirer de la vapeur pour être utilisée directement dans la production d'hydrogène. Dans ce deuxième cas la production de vapeur sera réalisée de façon indirecte.

Dans les trois cas étudiés nous évaluons le nouveau rendement électrogène du réacteur et les caractéristiques de la vapeur produite en précisant les variables opératoires modifiées et les conditions d'entrée de l'eau (celle qui sera convertie en hydrogène à la fin du procédé). Pour des raisons de confidentialité, les valeurs exactes des paramètres opératoires du réacteur SFR ne seront pas détaillées, mais nous précisons les modifications de ces paramètres principalement sous forme de pourcentage.

III.2.4.1 Techniques de production de vapeur

III.2.4.1.1 Obtention de la vapeur d'eau par soutirage de vapeur d'eau du circuit tertiaire

Dans ce chapitre nous présentons deux méthodes d'obtention de la vapeur d'eau par soutirage. Une première méthode consiste à soutirer une partie de la vapeur du circuit tertiaire du réacteur en sortie de la turbine à haute pression HP-TURB, où la vapeur se trouve à 2,0 MPa et 484 K. Cette vapeur est destinée à alimenter directement le procédé d'électrolyse. Dans le deuxième cas, le principe consiste à soutirer une partie de la vapeur du circuit tertiaire (à 15,5 MPa et 773 K) et à l'introduire en tant que « fluide chaud » dans un générateur de vapeur. Le « fluide froid » de ce générateur est de l'eau qui sera ainsi vaporisée pour être ensuite introduite dans le procédé d'électrolyse. Cette dernière façon de produire la vapeur a été étudiée par McKellar et al. [32].

a) Soutirage de la vapeur d'eau en sortie de la turbine Haute Pression (HP-TURB)

L'objectif de ce soutirage est d'obtenir directement de la vapeur d'eau qui sera utilisée pour produire de l'hydrogène par le procédé EHT. Comme on peut le voir sur la figure 24, ce soutirage serait effectué en sortie de la turbine haute pression HP-TURB, dans l'équipement de répartition de débits SPLIT 2. Ce dernier réalise initialement une répartition du débit de vapeur entre la partie dirigée vers l'échangeur EXCH-HT et celle qui va vers le mélangeur MIX1. Le courant de vapeur soutirée est SOUT (signalé par le cadre bleu). Afin de rétablir la quantité de vapeur soutirée du circuit tertiaire, une alimentation en eau est proposée dans MIX1, par le courant INH2O (signalé par le cadre rouge).

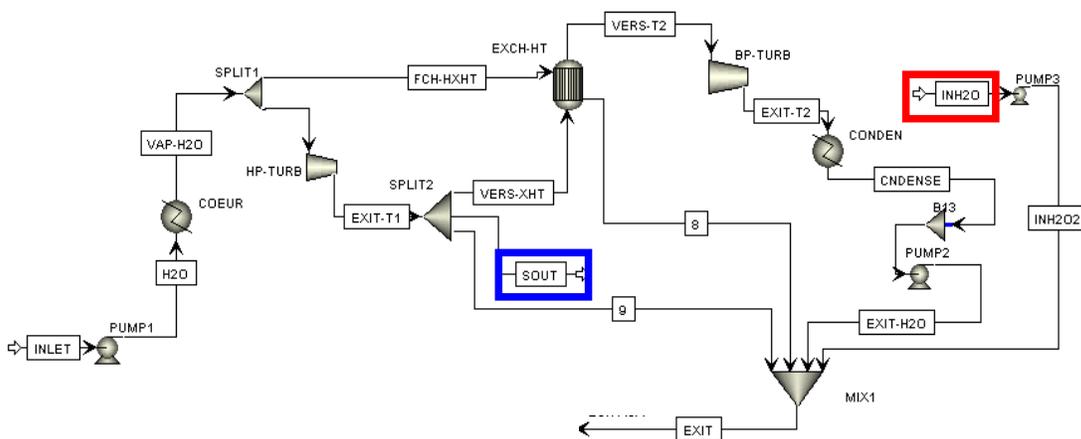


Figure 24. Soutirage de vapeur d'eau en sortie de la turbine HP-TURB et utilisée pour produire de l'hydrogène par EHT.

Modifications des paramètres opératoires du réacteur

Toute modification des paramètres opératoires doit s'effectuer avec précaution afin d'éviter une dégradation du fonctionnement du réacteur ou des répercussions sur le dimensionnement des équipements.

L'influence de la production de vapeur sur le rendement du réacteur a été précisée grâce à une étude de sensibilité (« sensibility study » dans le logiciel Aspen+™) qui a pour but d'aider à la détection des limites opératoires du réacteur et de faciliter la vérification de l'égalité entre les températures des courants EXIT et INLET, égalité qui garantit le fonctionnement en cycle fermé du circuit simulé. Dans l'« étude de sensibilité » réalisée, la température du courant INLET est la variable indépendante et la température du courant EXIT et le rendement électrogène du réacteur sont les variables dépendantes. La température INLET peut prendre des valeurs dans un intervalle défini par la température de conception du réacteur et 10 K en dessous de celle-ci. Les valeurs de température des courants INLET et EXIT doivent être égales. D'autre part, la pression et la température de l'eau rétablie au réacteur dans le mélangeur MIX1 par le courant INH2O sont fixées à 2,0 MPa, qui correspond à la valeur de pression opératoire du mélangeur MIX1, et 333 K (cette valeur de température sera commentée dans le chapitre V.2, et correspond à une valeur de température atteignable de l'eau préchauffée lors de la récupération de chaleur du procédé). Le rendement du réacteur est une variable calculée par l'équation (15) où est inclus le travail effectué par la pompe d'alimentation en eau pour restituer celle soutirée pour produire de l'hydrogène (W_{PUMP3}).

$$\eta_{rend} = \frac{W_{HP-TURB} + W_{BP-TURB} - W_{PUMP1} - W_{PUMP2} - W_{PUMP3}}{Q_{COEUR}} \quad (15)$$

Les variables opératoires du réacteur qui ont été étudiées dans ce chapitre sont :

- le débit de vapeur d'eau soutirée (SOUT) en sortie de la turbine haute pression ;
- le débit de vapeur dirigé vers la turbine à basse pression ;
- le débit de vapeur du courant FCH-HXHT ;
- la température d'entrée de l'eau par le flux INH2O.

Capacité maximale de production de vapeur

Nous rappelons que la vapeur obtenue par soutirage du circuit tertiaire après la détente dans la turbine HP-TURB présente une pression de 2,0 MPa et une température de 484 K. Les cas étudiés sont expliqués ci-dessous et les résultats sont présentés dans le Tableau 13. L'idée principale est de modifier progressivement les conditions opératoires du réacteur à partir de celles qui ont une plus faible influence sur son rendement électrogène, afin d'obtenir un maximum de production de vapeur pour une moindre perte de rendement.

Cas A Soutirage de la vapeur d'eau uniquement du séparateur SPLIT2 par le courant SOUT (fig.24). Le débit de vapeur dirigé vers l'échangeur EXCH-HT est constant, et celui dirigé vers le mélangeur MIX1 est diminué proportionnellement à la vapeur soutirée.

Cas B Après avoir obtenu la production maximale de vapeur pour le soutirage du cas A, et tenant compte de ces résultats, nous continuons à soutirer plus de vapeur en

augmentant le rapport entre les débits des courants qui sont répartis par l'équipement SPLIT2 vers l'échangeur de chaleur EXCH-HT (courant VERS-XHT) et le soutirage de vapeur par le courant SOUT.

Cas C Après avoir obtenu la production maximale de vapeur pour les variations du cas B, et tenant compte des résultats, nous avons encore augmenté le débit de vapeur soutirée dans le courant SOUT simultanément à la variation du ratio entre le débit de vapeur circulant vers l'échangeur EXCH-HT par le courant FCH-HXHT et celui dirigé vers la turbine Haute Pression HP-TURB.

Cas D Une fois que la production maximale de vapeur du cas C est atteinte, nous faisons varier le débit de vapeur soutirée dans le séparateur SPLIT2 par le courant SOUT et la température de l'eau d'alimentation par le courant INH2O dans un intervalle compris entre 333 K – 363 K afin de minimiser la perte de rendement du réacteur.

Tableau 13. Production maximale de vapeur d'eau pour le procédé EHT couplé à un SFR.

	Cas A	Cas B	Cas C	Cas D
Production maximale de vapeur d'eau (kg/s)	12	60	69	69
Production maximale d'hydrogène (kg/s)	1,3	6,7	7,7	7,7
Perte de rendement	0,10%	1,20%	1,80%	1,60%
Perte d'électricité	3,2 MW	39,7 MW	65,1 MW	60,0 MW
Caractéristique de la variable modifiée		Ratio SOUT/VERS-XHT diminué de 2%	Ratio SOUT/VERS-XHT diminué de 2% et débit de FCH-HXHT diminué de 1,9%, Teau= 333 K - 2 MPa	Ratio SOUT/VERS-XHT diminué de 2% et débit de FCH-HXHT diminué de 1,9%, Teau= 363 K - 2 MPa

La perte de rendement électrogène du réacteur est exprimée en points perdus par rapport au cas de référence évalué à 41,9%. D'après les résultats présentés, le soutirage de la vapeur du cas A peut apporter au procédé EHT un débit maximal de 1,3 kg/s. La perte de rendement électrogène du réacteur est fortement influencée par les soutirages réalisés en entrée de la turbine BP-TURB. Le cas A étant celui avec le moins d'influence sur cette turbine, il affiche la perte la plus faible de production électrique. Pour des productions supérieures en hydrogène, le soutirage en entrée de BP-TURB est nécessaire. Ainsi, dans les cas C et D, nous constatons une production potentielle maximale de 7,7 kg/s d'hydrogène. Cette taille d'usine semble trop importante à l'heure actuelle (la puissance électrique installée pour les électrolyseurs devrait être d'environ 1000 MW). Plusieurs installations seraient à envisager en parallèle. Une production de 5 kg/s correspondant à une installation de taille plus raisonnable serait atteinte si le réacteur SFR fonctionnait dans les conditions présentées pour le cas B, en ne pénalisant le rendement que d'environ 1%. D'autre part, les résultats affichés pour le cas D montrent l'influence de la température d'entrée de l'eau restituée au réacteur. Nous supposons que pour le procédé il sera possible de préchauffer cette eau par la récupération de chaleur contenue dans le flux d'hydrogène produit (chapitre V.2), permettant d'atteindre des températures supérieures.

Afin d'évaluer l'impact de la quantité d'électricité perdue lors des différents soutirages, nous avons quantifié l'hydrogène qui pourrait être produit à partir du procédé conventionnel d'Electrolyse Alcaline (EA) alimenté par cette puissance. D'après les résultats de Sigurvinnsson [80] sur la puissance

des usines de production d'hydrogène, nous avons déterminé la quantité d'hydrogène produite pour des unités d'EA de puissances diverses (figure 25). Ensuite, à l'aide des valeurs de « pertes électriques » présentées dans le Tableau 13 et des données de la figure 25, nous avons déterminé l'hydrogène qui pourrait être produit et la part que cela représente par rapport à la production atteinte.

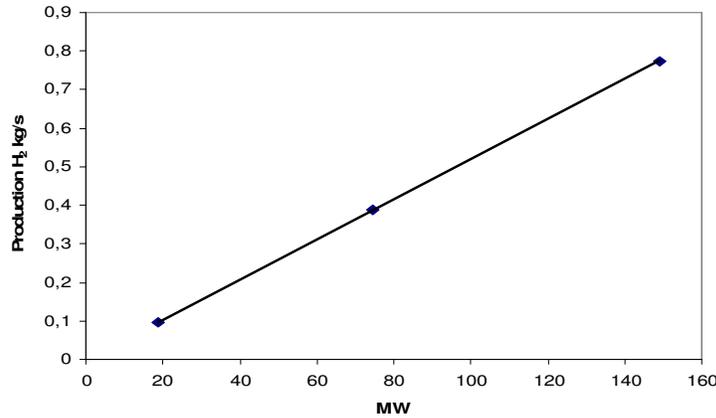


Figure 25. Production d'hydrogène et puissance des unités d'Electrolyse Alcaline.

Tableau 14. Production potentielle d'hydrogène par Electrolyse Alcaline alimentée par l'électricité perdue suite à la diminution du rendement du réacteur.

Cas	Hydrogène produit par	Hydrogène EA/EHT
	EA (kg/s)	%
A	0,017	1,3
B	0,021	3,1
C	0,339	4,4
D	0,312	4,1

Conclusion

La production directe de vapeur pour le procédé d'électrolyse à l'aide d'un réacteur nucléaire à sodium permettrait d'atteindre une production d'hydrogène de 7,7 kg/s avec une pénalité de 1,6% pour le rendement du réacteur. Pour effectuer la production de vapeur, des modifications mineures seraient nécessaires dans le circuit tertiaire du réacteur, car les paramètres opératoires ne sont modifiés que très légèrement : les débits sont réduits d'au maximum 5% par rapport aux valeurs initiales de dimensionnement du réacteur. D'autre part, l'introduction de l'eau liquide dans le circuit tertiaire, qui compense le débit de vapeur soutirée, serait la seule modification notable à introduire dans le procédé. Techniquement, cette modification qui consiste seulement à introduire de l'eau pressurisée à 2 MPa ne présente aucun défi technologique et favorise la production de vapeur pour le procédé EHT.

b) Soutirage de la vapeur d'eau en entrée de la turbine Haute Pression (HP-TURB)

L'objectif de ce soutirage est l'obtention indirecte de la vapeur d'eau pour produire de l'hydrogène. La vapeur pour le procédé EHT serait produite dans le générateur de vapeur HXVAP (cadre vert, figure 26). Ce soutirage serait réalisé en entrée de la turbine haute pression HP-TURB et la vapeur soutirée serait dirigée vers le générateur de vapeur, où elle cèderait une partie de sa chaleur. Ensuite, la vapeur refroidie sortant du générateur HXVAP serait introduite dans la turbine haute pression afin de

recupérer le reste de l'énergie du courant. L'eau nécessaire au procédé EHT serait introduite dans le générateur HXVAP à la pression opératoire par le courant INH2O et puis elle serait évaporée à l'aide de la chaleur apportée par la vapeur soutirée du circuit tertiaire du réacteur. L'échangeur de chaleur 'AUXILIAR' sert seulement à préchauffer l'eau de 291 K jusqu'à une température supérieure avant son entrée dans le générateur de vapeur par la récupération de la chaleur du procédé (voir chapitre V.2). Ce type de soutirage est basé sur l'étude du couplage SFR-EHT réalisée par McKellar et al.[32].

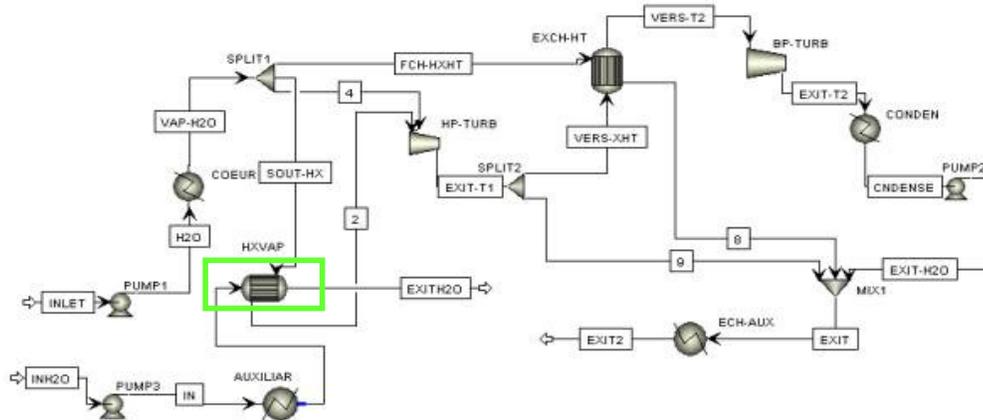


Figure 26. Soutirage de vapeur d'eau en sortie de la turbine HP-TURB et utilisation pour la production de l'hydrogène par EHT.

Modifications des paramètres opératoires du réacteur

Les variables du réacteur qui sont étudiées pour obtenir la vapeur d'eau nécessaire pour le procédé EHT ne sont que très légèrement modifiées afin de minimiser la perte de rendement du réacteur. Cette façon de produire la vapeur apporte une plus grande flexibilité d'exploitation au couplage SFR-EHT : elle est principalement limitée par les conditions opératoires du courant d'eau INH2O et celles du procédé EHT, plus que par les limites opératoires du réacteur (néanmoins à garder en tête). Nous avons fait varier les paramètres suivants afin d'obtenir la limite maximale de production de vapeur : le débit d'eau du courant INH2O, la température d'entrée de l'eau INH2O et le débit de vapeur soutirée dans le courant SOUT-HX.

A l'aide d'une étude de sensibilité programmée dans le logiciel Aspen+™, les modifications des paramètres opératoires mentionnés dans le paragraphe précédent ont été étudiées. La température de saturation dans le circuit tertiaire à 15,5 MPa est proche de 628 K, nous avons donc proposé une marge d'environ 50 K au-dessus de la température de saturation pour la température de sortie de la vapeur de ce nouveau générateur de vapeur qui est ensuite introduite dans la turbine haute pression. Ceci nous a permis d'établir une valeur de 100 K entre l'entrée et la sortie de la vapeur soutirée utilisée dans le générateur de vapeur. Afin de faciliter les calculs, nous avons négligé la perte de pression dans le générateur de vapeur HXVAP.

La gamme étudiée pour le débit d'alimentation en eau liquide dans le procédé par le courant INH2O dans le générateur de vapeur HXVAP est comprise entre 1 et 15 kg/s, par tranche de réacteur. L'intervalle de température étudié pour l'eau introduite dans le générateur de vapeur HXVAP a été fixé entre 333 K et 473 K. La pression opératoire de ce courant a été fixée à 2,0 MPa afin de mesurer

l'influence de la température de l'eau préchauffée sur le fonctionnement de réacteur, car à cette pression l'eau reste à l'état liquide dans toute la plage de valeurs étudiée. Les valeurs de débit de vapeur soutirée par tranche de circuit tertiaire sont comprises entre 10 et 32 kg/s pour cette étude. Cette dernière correspond à la vapeur maximale à soutirer avant de provoquer un pincement de températures inapproprié dans l'échangeur de chaleur EXCH-HT. Les variables dépendantes de cette étude sont le titre de vapeur, la température du courant sortant du générateur de vapeur HXVAP (courant EXITH2O) et le rendement du réacteur, qui a été calculé à l'aide de l'équation 15.

Capacité maximale de production de vapeur

La production de vapeur par cette technique de soutirage est réalisable, mais d'après les résultats présentés dans la figure 27, le préchauffage de l'eau avant d'être introduite dans le générateur HXVAP présente une forte influence sur la production de vapeur d'eau accessible. La production de vapeur est nettement plus importante lorsque l'on réalise un préchauffage par rapport à celle qui serait atteinte si la température de l'eau en entrée du générateur de vapeur était proche de l'ambiante. Sans modifier le schéma du réacteur, nous avons donc proposé que l'énergie de préchauffage de l'eau soit fournie par la récupération de chaleur du procédé EHT (ceci sera commenté plus en détail dans le chapitre V.2).

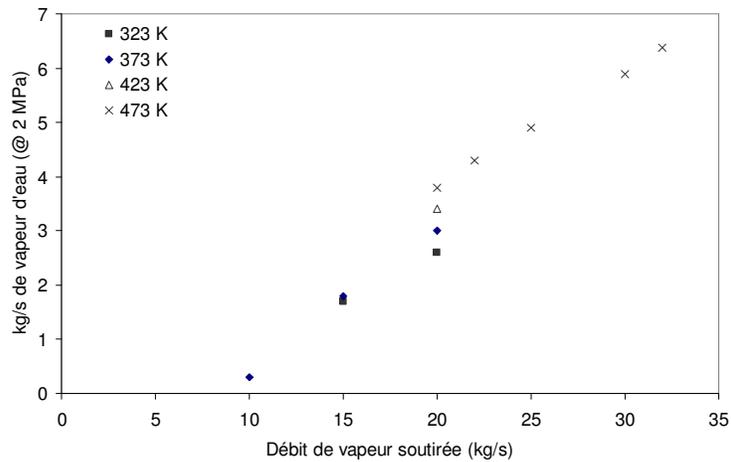


Figure 27. Débit de vapeur produite par le générateur de vapeur HXVAP en fonction de la température d'entrée de l'eau à évaporer (Diminution de la température de la vapeur soutirée = 100 K).

Pour une température de 473 K en entrée de HXVAP, le ratio entre le débit de vapeur produite et le débit de vapeur soutirée est de 0,19 dans tout l'intervalle de soutirage présenté dans la figure 27, tandis que pour une température de 323 K, ce ratio est compris entre 0,05 et 0,19 pour un soutirage de 10 kg/s et 32 kg/s respectivement. La figure 27 permet aussi de comparer la production de vapeur dans le générateur HXVAP par rapport à celle soutirée du circuit tertiaire du réacteur : à un débit de 20 kg/s de vapeur soutirée, la production de vapeur pour le procédé EHT peut presque doubler lorsqu'un préchauffage de 150 K de l'eau à vaporiser est réalisé. Cela indique qu'il est préférable de préchauffer l'eau pour faciliter sa vaporisation et produire ainsi une quantité plus importante de vapeur pour le procédé EHT. Les résultats qui seront présentés dans le chapitre V.2, permettront de confirmer le fait qu'une température d'eau en entrée du générateur HXVAP de 473 K pourrait être atteinte par la récupération de la chaleur dans le procédé.

Pour une perte de rendement électrogène du réacteur de 1,6% (telle que celle estimée dans le chapitre III.2.4.1.1, Cas D) et une température de l'eau en entrée du générateur HXVAP de 473 K, la production maximale de vapeur atteindrait 6,5 kg/s par tranche de réacteur. Considérant la conversion totale de la vapeur des 4 tranches du réacteur en hydrogène, une production totale de 2,8 kgH₂/s serait ainsi atteinte.

La production de vapeur par cette méthode appliquée à un EPR ne serait pas faisable, car la vapeur produite dans le circuit secondaire du réacteur est seulement de quelques degrés supérieure à la température de saturation. Il n'y a donc pas de flexibilité pour prélever de la chaleur sans provoquer la condensation partielle de la vapeur.

Conclusion

La production de vapeur d'eau par un générateur additionnel avec un apport de chaleur correspondant à un ΔT de 100 K de la vapeur peut nous permettre d'atteindre une production d'hydrogène de 2,8 kg/s, qui reste une capacité correspondant à de la production massive d'hydrogène. Un paramètre important dans cette méthode de production de vapeur est le préchauffage de l'eau avant vaporisation. Celui-ci devient obligatoire afin d'atteindre une production de vapeur importante, car cette dernière diminue très fortement si la température de l'eau en entrée du générateur est loin du point de saturation. Les modifications nécessaires concernant le réacteur sont importantes, car un soutirage de vapeur du circuit tertiaire à 15,5 MPa est nécessaire, ainsi que le contrôle du débit qui circulera dans ce soutirage et la réintroduction de la vapeur dans la turbine. Une étude de sécurité devrait être réalisée.

III.2.4.1.2 Génération de vapeur par échange de chaleur entre l'eau du circuit tertiaire et celle introduite dans le procédé d'électrolyse

L'objectif de cette méthode de production de vapeur est l'obtention indirecte de vapeur d'eau pour le procédé EHT à l'aide d'un générateur de vapeur (GV2) qui utilise de la chaleur fournie par le circuit tertiaire lorsqu'une diminution très faible en température est imposée. Le schéma proposé pour cette production de vapeur est présenté dans la figure 28. A la différence du mode de production présenté précédemment (voir chapitre III.2.4.1.1), tout le débit de vapeur du circuit tertiaire du réacteur participe à la production de vapeur pour le procédé EHT.

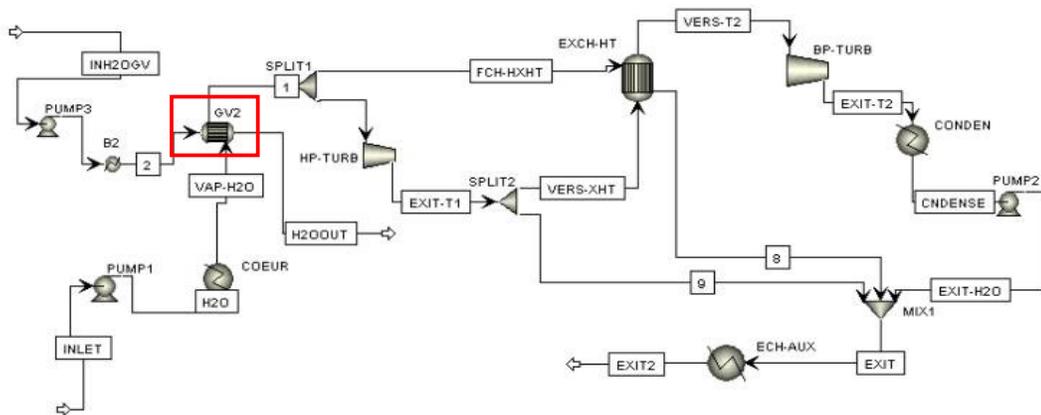


Figure 28. Schéma de la production de vapeur.

Modifications des paramètres opératoires du réacteur

Le fait de fixer la diminution de la température de la vapeur du circuit tertiaire lors de son passage à l'intérieur du générateur GV2 de quelques degrés impose la quantité de chaleur fournie dans GV2 à l'eau. En conséquence, seules les conditions opératoires choisies pour l'eau introduite dans le générateur ont une influence sur la quantité de vapeur produite. Nous avons évalué la quantité de vapeur disponible pour le procédé EHT en modifiant les paramètres opératoires de l'eau à vaporiser dans le générateur de vapeur GV2 (pression et température). Le rendement du réacteur diminue en fonction de la chaleur cédée pour la vaporisation et il devient indépendant de la quantité de vapeur produite. La modification des paramètres opératoires du réacteur résulte de cette diminution de température de la vapeur, normalement utilisée pour produire l'électricité.

La méthodologie suivie commence par la détermination de la chaleur fournie dans GV2 (Eq. 16), qui permet de calculer ensuite le débit massique maximal de vapeur produite considérant l'enthalpie de vaporisation et la température d'entrée de l'eau à l'état liquide avant de l'évaporer (Eq. 17). Dans un deuxième temps, nous avons créé une étude de sensibilité (« sensibility study » à l'aide du logiciel Aspen+™) afin de déterminer la quantité maximale de vapeur qui pourrait être obtenue en augmentant la différence de température au niveau du circuit tertiaire sans provoquer la dégradation du fonctionnement du réacteur (principalement, pour éviter le mauvais fonctionnement de l'échangeur EXCH-HT). Dans ce cas, nous avons converti la diminution de la température de la vapeur du circuit tertiaire en une variable dépendante du débit massique d'eau à vaporiser. Le rendement du réacteur est calculé par l'équation 15.

$$Q_{GV2} = \dot{m}_{3erSFR} C_{p_{H_2O_s}} \Delta T \quad (16)$$

$$\dot{m}_{vap\ EHT} = \frac{Q_{GV2}}{C_{p_{H_2O_L}} \Delta T + \Delta H_{H_2O,i}^{vap}} \quad (17)$$

Capacité maximale de production de vapeur

Le tableau 15 présente les résultats de débit de vapeur produit par la chaleur apportée en diminuant la température de 3 K dans le circuit tertiaire dans tous les cas. La variable est la température de sortie de l'échangeur B2, à savoir la température de l'eau préchauffée (atteinte grâce à la récupération de la chaleur dans le procédé EHT (voir chapitre V.2)).

Tableau 15. Vapeur produite par tranche à l'aide de la chaleur apportée par le circuit tertiaire du SFR.

Conditions de saturation de la vapeur d'eau		Température de préchauffage de l'eau : $T_{sortie\ B2}$ (K)			
		484	475	373	353
Pression (MPa)	T_{sat} (K)	Vapeur produite kg/s			
2	484	1,22	1,20	0,99	0,96
3	507	1,19	1,16	0,97	0,94
4	523	1,15	1,13	0,94	0,91

Les résultats montrent qu'une diminution du rendement du réacteur de 0,1% serait atteinte. Cette perte de rendement correspond à une moindre production d'électricité de l'ordre de 3,2 MW (soit 0,2 % de la production initiale égale à 1508 MW).

Lorsque le débit d'eau à vaporiser est défini en tant que variable indépendante et sert à déterminer quelle différence de température devrait être réalisée au niveau du circuit tertiaire pour l'atteindre, nous observons qu'une diminution de 8 K serait la valeur limite, permettant une production de 3,8 kg/s de vapeur. Cette limite est due au fait que le pincement de l'échangeur EXCH-HT devient trop faible (inférieur à 10 K).

En considérant la conversion totale de la vapeur d'eau produite par les quatre tranches du réacteur (conversion totale dans le procédé EHT), une production d'hydrogène de 0,5 kg/s serait atteinte dans les conditions du Tableau 15 (delta de 3 K). Dans le cas de la valeur limite (delta de 8 K au niveau du circuit tertiaire), une production de 1,7 kg/s d'hydrogène serait atteinte.

La production de vapeur à l'aide d'un EPR par cette méthode serait faisable si l'on respectait une très faible diminution de la température du circuit secondaire pour prévenir la condensation, car la température en sortie des générateurs de vapeur de ce type de réacteur est parfois seulement légèrement supérieure à celle de saturation.

Conclusion

La production de vapeur d'eau à partir de la chaleur apportée par une diminution de 3 K de la vapeur du circuit tertiaire du SFR conduit à une faible production d'hydrogène (0,5 kg/s) et à une faible perte du rendement du réacteur (0,1%). Afin d'obtenir plus d'hydrogène, une diminution supérieure à 3 K serait nécessaire. Un débit maximum de 1,7 kg/s d'hydrogène pourrait alors être atteint. Cette production est plus faible que par les voies précédentes mais reste dans les ordres de grandeur requis par de la production massive. Il serait techniquement possible de produire de la vapeur de façon similaire à l'aide d'un EPR si la température en sortie des générateurs de vapeur est supérieure à celle de saturation.

III.3 Conclusion

Dans ce chapitre, différentes techniques de production de vapeur sont présentées à partir des sources d'énergie thermique retenues. Ainsi, deux objectifs ont été atteints, d'une part l'estimation du potentiel de chacune des sources et d'autre part l'évaluation du coût de production de l'énergie thermique correspondant (lié par l'enthalpie de l'eau au coût de la vapeur produite). Ces résultats nous permettront d'étudier l'impact de ces sources sur le couplage avec le procédé d'EHT.

Les caractéristiques de la vapeur pour chaque source retenue sont présentées dans le Tableau 16. Ces valeurs seront utilisées dans le dimensionnement des équipements du procédé EHT, et le dimensionnement des unités d'incinération (biomasse et déchets ménagers) et l'estimation de la perte de rendement électrogène des réacteurs nucléaires pourront être déterminés en fonction du débit demandé d'hydrogène par le procédé EHT. A partir de ces résultats, le coût de l'énergie thermique sera calculé et puis considéré dans l'évaluation technico-économique de la production d'hydrogène (chapitre V). Tous les éléments concernant les sources sont maintenant réunis. Alors, dans le chapitre

suivant nous présentons les autres équipements nécessaires pour convertir la vapeur produite par les différentes sources, en hydrogène via le procédé d'Electrolyse Haute Température.

Tableau 16. Résultats des propriétés de la vapeur et énergie thermique produites pour chaque source d'énergie étudiée.

	SFR	EPR	EPR	Biomasse	Déchets
Température de vapeur (K) $T_{B1-ent2} = T_{B4-ent2}$	484	523	503	623	713
Pression de la vapeur (MPa)	2,0	4,0	3,0	2,0	4,0

Dans le cas des unités d'incinération de biomasse et de déchets ménagers, la taille des unités dimensionnées correspond à celle des incinérateurs construits actuellement. Cette taille permettrait de produire entre 1 et 2 kg d'hydrogène par seconde (en supposant la conversion totale de l'eau en hydrogène) et rentrerait dans le contexte de la production massive d'hydrogène. Le dimensionnement de ces usines (et par conséquent le coût de production de l'énergie thermique) a été déterminé en fonction du débit demandé d'hydrogène à l'usine d'EHT. Ce coût pourrait être réduit grâce aux améliorations techniques attendues dans les années à venir.

L'utilisation de réacteurs nucléaires EPR et SFR pour produire de la vapeur d'eau conduirait à une production d'hydrogène plus importante que celle réalisée par les unités d'incinération (jusqu'à 7,7 kg/s d'hydrogène). Dans ce chapitre, nous avons proposé l'utilisation directe de la vapeur circulant dans le circuit secondaire d'un EPR, ce qui n'avait pas été fait auparavant dans la littérature. Nous avons proposé des techniques de production de vapeur différentes dans le cas du réacteur SFR, parmi lesquelles certaines n'avaient pas été proposées dans la littérature. Une troisième technique de production, qui consiste à récupérer de la chaleur des circuits des réacteurs provoquant une faible perte de température (3K) conduirait à des productions d'hydrogène égales à 0,5 kg/s, ce qui nous semble faible par rapport aux autres résultats présentés. Cependant, si le réacteur peut tolérer une diminution de température plus importante, la production d'hydrogène se verra augmentée.

IV Procédé d'Electrolyse Haute Température

Dans ce chapitre, nous étudions les composantes du procédé d'Electrolyse Haute Température, après nous être intéressés aux sources d'énergie et aux moyens de production de vapeur (chapitre III.2).

D'abord, nous proposons un schéma de procédé développé à partir des idées présentées dans la littérature concernant le couplage EHT – source d'énergie thermique (chapitre II.1.2). Le développement du schéma est basé sur trois idées fondamentales :

- le préchauffage de l'eau, avant sa vaporisation par les sources, en récupérant l'énergie du système,
- la surchauffe de la vapeur produite par les sources à l'aide de la récupération de chaleur des flux sortant de l'électrolyseur,
- la mise en spécification de l'hydrogène produit dans l'usine (pureté, pression, température).

Ensuite, au fur et à mesure de ce chapitre, nous décrirons les équipements présentés dans le schéma de procédé développé et nous expliquerons leurs dimensionnements (étude technique) et le chiffrage de leurs coûts d'investissement et d'exploitation (étude économique). Une étude détaillée sera réalisée pour les cellules d'électrolyse, étant donnée leur place prépondérante dans le procédé. Les résultats obtenus permettent de déterminer de façon précise leur comportement thermique et électrique (chapitre IV.2.1) pour la conception de l'électrolyseur. Rappelons que le but de ce travail est d'étudier le couplage entre le procédé EHT et les diverses sources d'énergie thermique disponibles. Le modèle utilisé pour décrire le fonctionnement de l'électrolyseur permet alors d'approfondir la prise en compte de l'influence de l'électrolyseur dans le procédé et n'a pas pour objectif la description très détaillée des phénomènes à l'intérieur des cellules.

Dans la littérature ouverte, nous ne trouvons que rarement des simulations qui prennent en compte de façon simultanée la modélisation des électrolyseurs et la simulation du procédé de production d'hydrogène [32, 81]. Il semble que dans la plupart de travaux publiés à ce jour l'électrolyseur est représenté comme une boîte noire. Nous proposons donc de modéliser l'électrolyseur et d'intégrer le code de calcul obtenu à l'étude du procédé afin d'évaluer ce dernier pour différents types de cellules et différentes conditions opératoires.

Pour l'étude économique du procédé, nous mettrons en œuvre la méthode Chauvel [82] ou méthode pré-estime afin de déterminer le coût d'investissement des équipements en cohérence avec les précédentes études menées par le CEA [83]. Cette méthode factorielle consiste à estimer le coût des équipements à partir d'un coût de base et de facteurs correctifs empiriques résultant des conditions d'exploitation, des matériaux mis en œuvre etc. (Annexe A.1).

Ce chapitre concerne exclusivement les équipements et le procédé. Les sources d'énergie nécessaires à son fonctionnement ont été étudiées dans le chapitre précédent (chapitre III.1) et leur influence sur le procédé d'EHT sera étudiée dans le chapitre V (les propriétés de la vapeur produite par les sources d'énergie thermique seront évaluées simultanément lors de la conception des équipements du procédé EHT).

IV.1 Schéma du procédé proposé

Le schéma du procédé d'EHT a été développé à partir des schémas présentés dans la littérature et dans les projets conduits par le CEA. Nous sommes dans un premier temps partis du schéma proposé par Sigurvinsson et al. [33], qui ont étudié la production massive d'hydrogène par EHT à partir de la vapeur produite par l'énergie géothermique, proposant un réseau de récupération de chaleur composé par 4 ou 6 échangeurs de chaleur à plaques. Ces échangeurs récupérateurs sont utilisés pour surchauffer la vapeur provenant des évaporateurs alimentés en énergie géothermique grâce à la chaleur des gaz sortant des cellules d'électrolyse (oxygène, hydrogène et vapeur d'eau). Un surchauffeur électrique est aussi proposé afin d'augmenter éventuellement la température de la vapeur précédemment surchauffée. Les équipements nécessaires pour récupérer la chaleur à basse température, ainsi que pour la purification de l'hydrogène ne sont pas inclus dans l'étude de Sigurvinsson et al. [33].

Le schéma proposé par Sigurvinsson et al. [33] a alors été complété avec les équipements nécessaires pour produire de l'hydrogène à une pureté requise et pour récupérer la chaleur des courants de gaz en amont de la vaporisation de l'eau. Dans ce but, nous avons étudié des schémas de procédé EHT détaillés par le CEA (cf. Carles et al. [84]) ou présentés par McKellar et al. [32] et Fujiwara et al. [85]. Le schéma que nous proposons finalement inclut tous les équipements depuis l'introduction de l'eau liquide à température ambiante jusqu'à la sortie de l'hydrogène comprimé à une pression supposée être la valeur requise en sortie d'usine. Il est représenté sur la figure 29.

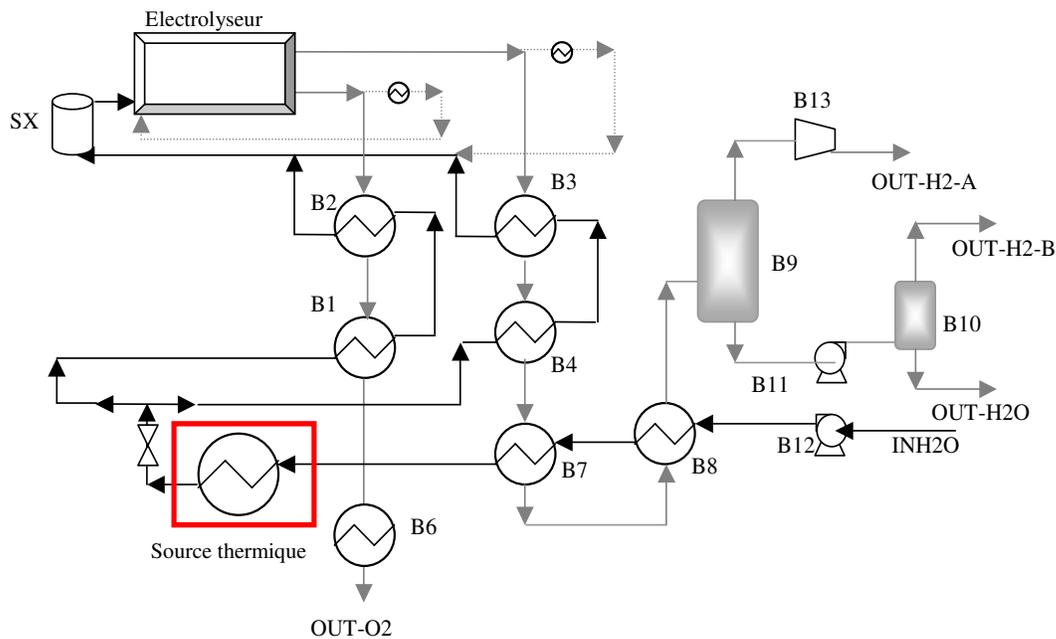


Figure 29. Schéma du procédé EHT étudié.

L'eau déminéralisée est d'abord introduite par le courant INH2O préchauffé par les échangeurs B7 et B8 (récupération thermique du flux en sortie de cathode). Pour nos calculs, nous supposons l'utilisation de ces deux échangeurs afin de calculer plus en détail la diminution de température du mélange hydrogène-eau, d'abord jusqu'au point de rosée, puis lors de sa condensation et son refroidissement à la température de consigne pour l'hydrogène. L'eau préchauffée est évaporée à

l'aide de la chaleur fournie par la source d'énergie thermique retenue (encadrée en rouge). La vapeur produite est ensuite divisée en deux courants qui traversent deux séries d'échangeurs (récupération de la chaleur des flux de sortie de l'électrolyseur – cathode et anode – échangeurs B1, B2, B3 et B4). La vapeur est encore surchauffée électriquement (composant – SX) lorsque la température de la vapeur en sortie des échangeurs est inférieure à celle nécessaire en entrée de l'électrolyseur pour le fonctionnement optimal des cellules. Cet optimum de température est déterminé par l'optimisation du procédé, traitée dans le chapitre V. Avant d'être introduite dans les cellules d'électrolyse et afin d'éviter leur corrosion [86], la vapeur provenant du surchauffeur est mélangée à un courant à la même température contenant de l'hydrogène et de la vapeur. Ce dernier est obtenu en recyclant directement une partie du mélange hydrogène-eau sortant de l'électrolyseur (chapitre IV.2.1.5). Nous supposons effectuer le recyclage du gaz par effet Venturi à l'aide d'un éjecteur afin d'éviter des coûts de compression liés à la compensation des pertes de charge dans les cellules et pour pouvoir recycler les gaz sans perdre leur énergie. Cette proposition est basée sur des informations concernant les applications des éjecteurs pour générer du vide dans l'industrie alimentaire à environ 523 K et 1,0 MPa [87]. La faisabilité technique et les possibles pertes d'énergie de ce type de recyclage restent à vérifier. L'eau est convertie en hydrogène et en oxygène dans l'électrolyseur.

Le courant de sortie de la cathode (la vapeur d'eau mélangée à l'hydrogène) est condensé puis séparé dans un séparateur ballon, représenté par l'équipement B9. L'hydrogène sortant du séparateur est ensuite comprimé par le compresseur B13 à la pression nécessaire en sortie du procédé (dans ce cas elle est supposée être de 3,0 MPa [79]) et l'eau sortante est recyclée à la pression de l'eau en entrée du système (INH₂O en sortie de la pompe B12) à l'aide de la pompe B11. L'augmentation de la pression de l'eau par B11 provoque la libération d'hydrogène résiduel qui est séparé à l'aide d'un deuxième séparateur ballon (B10).

Une partie du courant d'oxygène sortant de l'anode (50% [83]) est recyclée en tant que gaz vecteur pour balayer le gaz produit à l'intérieur de l'anode. A ce jour, aucun usage spécifique de l'oxygène produit n'ayant été défini, en sortant des échangeurs récupérateurs de chaleur il est simplement refroidi à la température de 303 K [79] dans l'échangeur B6, par une utilité froide.

IV.2 Modélisation et dimensionnement des équipements

Dans ce chapitre nous présentons la modélisation et le dimensionnement de l'électrolyseur nécessaire dans le procédé, ainsi que le dimensionnement des échangeurs de chaleur, du compresseur et des pompes figurant sur le schéma du procédé (figure 29). Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement électrique et thermique des cellules d'électrolyse en tenant compte des différents matériaux des électrodes et de l'électrolyte, du type de cellules, et des différentes conditions opératoires. Nous avons ainsi mis en œuvre un code de calcul basé sur les principaux phénomènes électriques et thermiques dans la cellule et ceci permet de déterminer la tension, la concentration d'hydrogène en sortie de la cathode, la température de sortie des gaz et la puissance de l'électrolyseur pour produire une quantité déterminée d'hydrogène. Ces valeurs sont nécessaires dans la détermination des conditions opératoires des équipements du procédé, des investissements et des coûts de fonctionnement. Dans un deuxième temps, le dimensionnement des échangeurs de chaleur par la méthode DTLM (Logarithmic-Mean Temperature Difference) est présenté, ainsi que le dimensionnement des pompes et du compresseur.

IV.2.1 L'électrolyseur

Cet équipement est le cœur du procédé, car c'est lui qui réalise la conversion de la vapeur d'eau en hydrogène et oxygène via une réaction d'électrolyse. L'électrolyseur est composé de cellules à oxydes solides, en anglais Solid Oxide Electrolysis Cells (SOEC), utilisées dans la production d'hydrogène à des températures supérieures à 1023 K [88].

Dans ce chapitre nous décrivons dans un premier temps l'unité élémentaire de l'électrolyseur : une cellule d'électrolyse. Nous n'avons pas étudié l'empilement de cellules (modules) car ce sujet sort de notre cadre d'étude. Cependant il est important de rappeler que les modules présentent des propriétés de dégradation plus importantes que celles des cellules individuelles. Suite à la description d'une cellule d'électrolyse, nous étudions de façon générale son comportement électrique et thermique. Basé sur les différents travaux de la littérature, un modèle pour décrire ces comportements est proposé afin d'obtenir les valeurs de tension nominale des cellules, la température des gaz et la concentration d'hydrogène atteintes en sortie de la cellule. Ces résultats seront utilisés dans l'évaluation du couplage de l'électrolyseur avec les autres équipements du procédé EHT et dans l'estimation de la puissance installée de l'unité de production, de son coût d'investissement et de sa consommation d'énergie (chapitres IV.3, V.2).

Un code de calcul en FORTRAN a été développé pour le calcul de la tension, de la température et de la concentration en hydrogène en sortie des cellules. La validation des résultats obtenus est présentée dans le chapitre IV.2.1.2.3. Etant donnée la pression opératoire du procédé qui pourrait atteindre des valeurs supérieures à 1,0 MPa [79], nous avons examiné l'influence de la pression sur la tension de la cellule.

IV.2.1.1 Définition du système étudié

Une cellule d'électrolyse est l'équipement qui permet de décomposer la molécule d'eau en hydrogène et en oxygène. Elle est composée par des électrodes, un électrolyte et des interconnecteurs. Pour l'électrolyse à haute température, de la vapeur surchauffée est introduite à la cathode de la cellule. Dans cette électrode, l'hydrogène se forme au fur et à mesure de la réaction électrochimique. L'oxygène se forme simultanément à l'anode. Un gaz vecteur est introduit dans l'anode afin de balayer l'oxygène produit (de l'air, de la vapeur d'eau ou de l'oxygène). En sortie de cellule, un mélange hydrogène-eau est obtenu à la cathode et de l'oxygène mêlé au gaz de balayage à l'anode. Nous avons retenu l'oxygène comme gaz vecteur dans l'anode.

De nombreux travaux sur la modélisation du comportement électrique des cellules de l'électrolyseur pour différentes géométries sont présentés dans la littérature scientifique. La géométrie planaire [89] est la plus étudiée dû à sa facilité de fabrication, sa compacité [90] et de meilleures performances par rapport d'autres cellules [91]. Cette géométrie a été retenue pour notre étude vu le nombre important de références qui nous permettront de valider les résultats de ce travail en les comparant avec ceux obtenus par différents auteurs. Afin de décrire les principaux éléments qui composent la cellule étudiée, sa section longitudinale est présentée dans la figure 30.

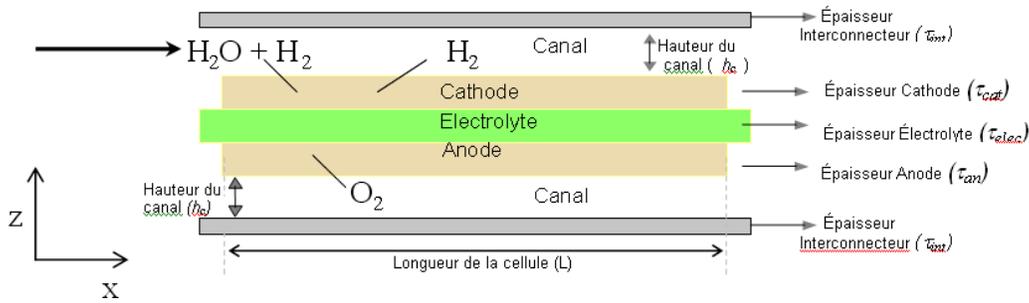


Figure 30. Coupe longitudinale d'une cellule utilisée pour l'électrolyse de la vapeur d'eau.

En fonction de l'épaisseur relative des électrodes et de l'électrolyte, trois types de cellules peuvent être différenciés : Electrolyte – support, Cathode – support et Anode – support. L'influence de ces épaisseurs sur le comportement des cellules sera traitée en détail dans le chapitre IV.2.1.2. La longueur de la cellule est définie par L , la hauteur des canaux où les gaz circulent par h_c et la largeur par lr (figure 31). Cependant, cette largeur « géométrique » ne correspond pas à celle où la réaction d'électrolyse a effectivement lieu (largeur « active » de la cellule (l , figure 31)), en raison du contact nécessaire entre les électrodes et les interconnecteurs. Nous avons donc supposé une surface active homogène de $0,04 \text{ m}^2$ donnée par l fois L afin de calculer de façon précise le comportement électrique et thermique des cellules sans rentrer dans des détails extrêmement fins sur les zones réactives hétérogènes et sur le comportement des cellules.

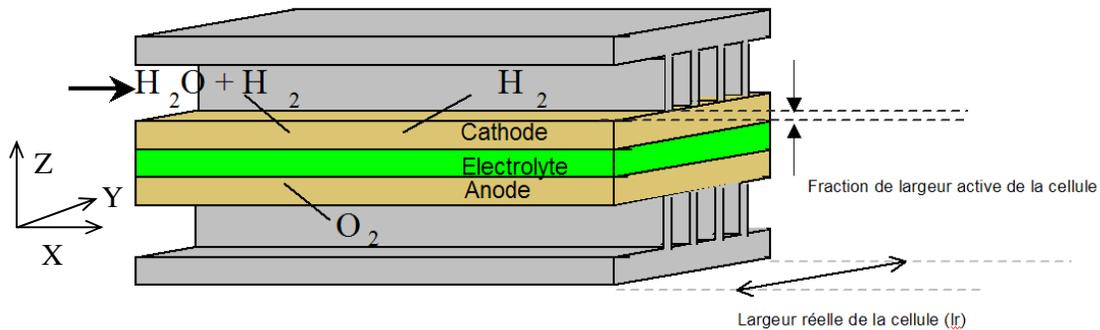


Figure 31. Description de la géométrie des cellules.

Nous considérons que le bilan de charge et le profil thermique des cellules d'électrolyse varient en fonction du déroulement de la réaction d'électrolyse le long de l'abscisse de la cellule. Afin de modéliser ces variations et déterminer les profils électrique et thermique de la cellule, nous avons donc supposé une cellule discrétisée dans sa longueur en 2500 points. La largeur active et la hauteur du canal forment un grand canal qui permet de construire des volumes de contrôle pour chaque discrétisation de la longueur de la cellule, tel que présenté encadré en rouge dans la figure 32. La discrétisation est réalisée des deux côtés de la cellule (anode et cathode). Pour la suite de cette étude, nous déterminerons la tension (chapitre IV.2.1.2) et la température (chapitre IV.2.1.4) successivement pour chaque volume de contrôle du début (aux conditions et paramètres opératoires en entrée de l'électrolyseur) à la fin de la longueur de la cellule. Notre objectif est l'étude de divers modes de fonctionnement et divers types de cellule, intégrant les phénomènes électrique (réversibles et irréversibles) qui varient en fonction des conditions opératoires internes.

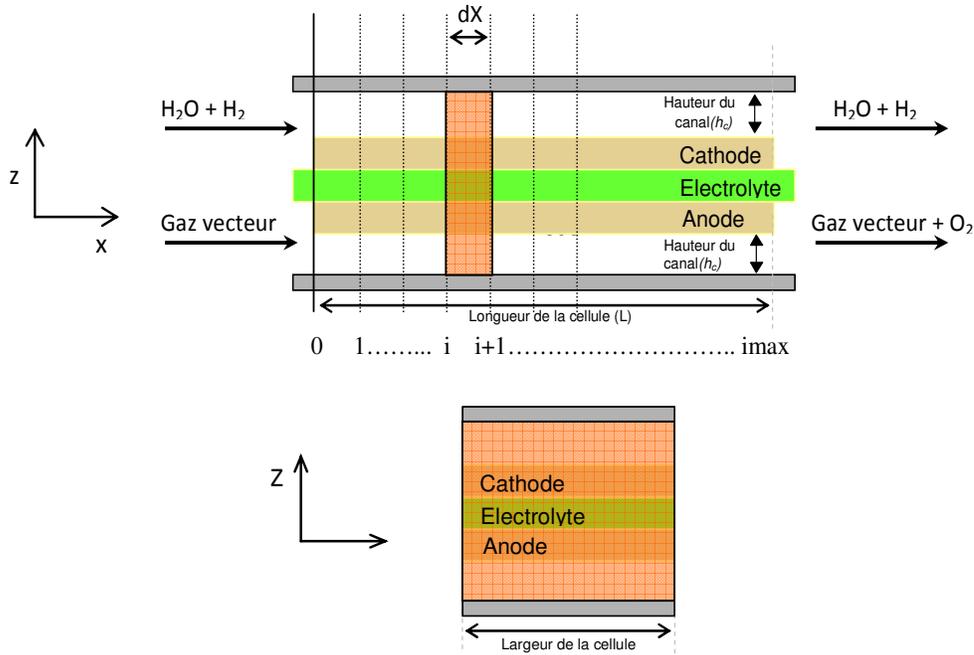


Figure 32. Description de cellule étudiée et des volumes de contrôle supposés.

Notons qu'il existe deux modes de fonctionnement lors de l'utilisation des cellules pour produire de l'hydrogène. Dans tous les cas, une fraction de l'enthalpie de réaction est fournie sous forme électrique ΔG et la distinction des modes joue sur la fraction restante $T\Delta S$ (voir fig. 9, page 20). Le premier mode est le mode allothermique : au moins une partie du $T\Delta S$ est fournie sous forme de chaleur par une source d'énergie extérieure. Cette source doit être donc capable de fournir de la chaleur à la température de l'électrolyse et c'est le cas le plus étudié dans la littérature, surtout dans le cadre de couplages du procédé EHT aux réacteurs nucléaires à haute température (chapitre II.1.2).

Le deuxième mode de fonctionnement est le mode autothermique : l'énergie de $T\Delta S$ est fournie sous forme électrique. Ainsi, pour ce mode, l'énergie nécessaire pour la réaction d'électrolyse de l'eau ($\Delta H_r = \Delta G + T\Delta S$) est entièrement fournie par l'énergie électrique, dégradée pour partie par effet Joule. Par ailleurs, lorsqu'il n'existe aucun apport énergétique d'une source extérieure, trois variantes dans le fonctionnement des cellules peuvent être observées :

- endothermie : l'énergie TdS apportée par les irréversibilités de la cellule est insuffisante pour maintenir constante la température des gaz circulant dans la cellule. Un refroidissement des gaz est alors observé.
- thermoneutralité : l'énergie TdS apportée par les irréversibilités de la cellule est suffisante pour maintenir constante la température des gaz entre l'entrée et la sortie de la cellule.
- exothermie : la température des gaz en sortie de cellule est supérieure à celle en entrée car l'énergie apportée (TdS) est supérieure à celle nécessaire à la réaction d'électrolyse, ce qui conduit à une surchauffe des gaz.

Etant donné que les sources d'énergie retenues dans notre travail fournissent de la chaleur à des températures inférieures à celle de l'électrolyse, nous avons réalisé l'étude de l'électrolyseur en mode autothermique. Notons que nous avons supposé un empilement classique de cellules pour construire un module d'électrolyseur et que nous avons négligé les variations de comportement électrique et

thermique des cellules qui seraient provoquées par cet empilement. Divers travaux sur l'optimisation de l'empilement de cellules sont en cours par différents laboratoires [26,92].

IV.2.1.2 Modélisation du comportement électrique

Ce que nous cherchons à déterminer dans ce chapitre, c'est la tension le long de la cellule lorsque la réaction d'électrolyse se déroule. Dans une première approche, nous négligeons le bilan d'énergie. Ceci suppose que la température en entrée des cellules restera constante le long de la cellule. L'estimation de la valeur de tension nécessaire dans la cellule en tenant compte du bilan de matière et d'énergie sera traitée dans le chapitre IV.2.1.4.

Le tension dans chaque volume de contrôle de la cellule se compose de la tension réversible et des surtensions. Le premier correspond à l'enthalpie libre de la réaction d'électrolyse de la vapeur d'eau aux conditions rencontrées à l'intérieur de la cellule, noté E° pour sa forme électrique auquel s'ajoute le rapport des concentrations des espèces chimiques qui interviennent dans la réaction (FS – deuxième terme de l'Equation de Nernst). Les surtensions sont provoquées par trois phénomènes :

- l'activation des électrodes (ΔE_{act}) ;
- la différence de concentration des gaz au sein des électrodes (ΔE_{conc}) ;
- la résistance ohmique des matériaux dont la cellule est fabriquée (ΔE_{ohm}).

L'équation (18) inclut ces différents termes. Dans les chapitres suivants nous présentons chacune des composantes de la tension de la cellule et nous décrivons la façon dont elles ont été déterminées. Les conditions d'équilibre pour chacun des termes décrits dans cette équation seront celles du volume de contrôle en question.

$$E_{cellule} = E^\circ + FS + \Delta E_{conc} + \Delta E_{act} + \Delta E_{ohm} \quad (18)$$

Pour le calcul des composants de la tension $E_{cellule}$, nous supposons une approche pratique où la densité de courant appliquée à la cellule est constante et homogène pour chaque unité de surface active de la cellule. Ce type de pilotage n'est pas réalisable dans les cellules réelles, mais il permet d'estimer la puissance nominale de la cellule d'une façon directe. Nous confronterons nos résultats par rapport aux valeurs présentées dans la littérature afin de confirmer la validité de cette approche (chapitre IV.2.1.4). Une fois la validation réalisée, les valeurs obtenues dans le modèle pourront être exploitées dans l'étude du procédé EHT.

IV.2.1.2.1 Tension réversible de la réaction de l'électrolyse

La tension notée par E° correspond à l'enthalpie libre de Gibbs nécessaire pour que la réaction d'électrolyse s'effectue aux conditions opératoires de la cellule. L'état de référence des valeurs d'enthalpie, d'enthalpie libre et d'entropie standard est celui rencontré à une température de 298 K et une pression de 0,1 MPa. Des gaz purs dont l'activité chimique est prise égale à 1 sont supposés. Nous calculons l'enthalpie libre de réaction (ΔG_r) à partir des enthalpies de réaction (ΔH_r) et de l'entropie de réaction (ΔS_r) aux conditions opératoires de la cellule (Eq. 19) en considérant uniquement l'influence de la température sur l'équilibre thermodynamique de la réaction (nous négligeons l'influence de la pression sur l'enthalpie de réaction). Les deux derniers termes (ΔH_r , ΔS_r) sont déterminés à partir des valeurs d'enthalpie et d'entropie de formation standard, des chaleurs spécifiques des gaz qui réagissent

dans la cellule et de leurs coefficients stœchiométriques dans la réaction chimique. Les détails de ce calcul sont présentés dans l'Annexe A.2.

$$\Delta G_r = (\Delta H_r - T\Delta S_r) \quad (19)$$

Finalement, pour produire une mole d'hydrogène, la quantité d'énergie apportée sous forme électrique (E°) correspondant à l'enthalpie libre de Gibbs est déterminée sous forme de tension (Volts) en divisant cette quantité par le produit de la constante de Faraday et du nombre d'électrons échangés par molécule d'hydrogène (20).

$$E^\circ = \frac{\Delta G_r}{2F} \quad (20)$$

IV.2.1.2.2 *Surtensions et deuxième terme de l'Équation de Nernst*

Les surtensions sont des irréversibilités du système provoquées par trois phénomènes [93,94] :

- 1) l'activation des électrodes,
- 2) la diffusion des gaz au sein des électrodes (différence de concentration), et
- 3) la résistance ohmique de chacun des matériaux dont la cellule est construite.

Ces irréversibilités conduisent à une consommation d'énergie supérieure à celle calculée précédemment par l'enthalpie libre de Gibbs, qui se traduit par des surtensions. Le facteur FS affine quant à lui la valeur de tension réversible en tenant compte de l'influence de la concentration des gaz dans les canaux de la cellule, supposés être dans les surfaces des électrodes. Il sera présenté plus loin avec la surtension de concentration, car l'estimation des concentrations des gaz dans la réaction est nécessaire pour le déterminer.

Activation des électrodes

La surtension d'activation des électrodes représente la surtension nécessaire pour activer la réaction électrochimique [93,94]. Cette surtension est directement liée aux matériaux et aux techniques de mise en forme utilisés pour fabriquer les électrodes des cellules. Elle est convenablement décrite par l'équation de Butler-Volmer (21) d'après [94,95], où l'on suppose qu'il existe un mécanisme réactionnel constitué uniquement par la réaction de transfert de charge aux électrodes (les valeurs de α_1 et α_2 sont fréquemment égales à $1/2$).

$$j = j_0 (e^{\alpha_1 (nF/RT) \Delta E_{act,cat}} - e^{-\alpha_2 (nF/RT) \Delta E_{act,an}}) \quad (21)$$

Compte tenu de l'objectif de ce travail, nous n'avons pas étudié d'approximation plus fine de la loi de Butler-Volmer pour la détermination de cette surtension. Ainsi, pour la présente étude nous avons déterminé cette surtension en fonction du rapport de la densité de courant électrique appliquée (j), supposée identique pour l'anode et la cathode, et de la densité de courant d'échange de l'électrode considérée (j_o^8) [93] (fonction logarithmique présentée par l'équation (22) [96,97,98]). La densité de

⁸ j_o – densité de courant à l'équilibre correspondant au flux d'électrons à travers l'interface formée par l'électrode et l'électrolyte en circuit.

courant (j) est fixée à la cellule pour son fonctionnement. La validité de ce type d'équations a comme condition limite une valeur de j/j_o égale à 4 [96]. Nous utiliserons dans nos calculs des expressions de type loi d'Arrhenius (obtenues de la littérature pour des cellules réelles) afin de déterminer les valeurs de j_o aux conditions opératoires dans le volume de contrôle étudié.

$$\Delta E_{act,electrode} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{j}{2j_o} + \sqrt{\left(\frac{j}{j_o}\right)^2 + 1} \right) \quad (22)$$

Résistance ohmique des matériaux de la cellule

La surtension due à la résistance ohmique des électrodes, de l'électrolyte et des interconnecteurs de la cellule d'électrolyse est provoquée par la résistance au passage des électrons et des ions à travers les différents matériaux dont la cellule est constituée. Cette résistance est liée au type de matériaux utilisés, à leur procédé de production et à la technique de fabrication et de mise en forme des composants [99]. Pour la cellule, il est donc important d'avoir des matériaux présentant une importante conductivité électrique, et ionique (cas de l'électrolyte), afin de réduire la résistance qui est responsable d'une perte d'énergie par effet Joule.

En s'appuyant sur la loi d'Ohm, la surtension provoquée par la résistance ohmique dans chaque volume de contrôle de la cellule a été calculée en divisant l'épaisseur du composant de la cellule (τ) par sa conductivité (σ) et en multipliant la somme de ces ratios par la densité de courant imposée (j) (23). Les épaisseurs des électrodes et de l'électrolyte varient en fonction du type de cellule étudiée (électrode ou électrolyte support).

$$\Delta E_{ohm} = \left(\frac{\tau_{cathode}}{\sigma_{cathode}} + \frac{\tau_{electrolyte}}{\sigma_{electrolyte}} + \frac{\tau_{anode}}{\sigma_{anode}} + \frac{\tau_{interconnecteur}}{\sigma_{interconnecteur}} \right) j \quad (23)$$

Sur les matériaux de fabrication des cellules, on retrouve classiquement des électrolytes en YSZ [100,101,102] et la plupart des travaux de modélisation de cellules montrent une performance élevée et une certaine maîtrise dans la fabrication et l'utilisation des cathodes en Ni-YSZ [100,101,102,103,104,105,106] et des anodes en LaSrMnO [100,107,108]. Cependant, ces dernières années la gamme de matériaux pour les électrodes des cellules s'est élargie : il existe des cathodes en Ni-YSZ (Yttria stabilised Zirconia) à différents teneurs en Ni et des cathodes en Ni-CGO. Des cellules comportant deux électrodes issues d'un même matériau, tel que le Fe-(La,Sr)TiO₃, sont même envisagées [109]. Nous avons réalisé notre étude en retenant les matériaux classiques : une cathode en Ni-YSZ (8% molaire d'Yttrium pour les cellules cathode support et 3% pour celles à électrolyte support), une anode en LaSrMnO et un électrolyte YSZ. Pour les interconnecteurs, nous avons retenu de l'acier inoxydable F17TNb100h1 étudié dans les cellules [110]. Nous avons utilisé dans nos calculs (Eq. 23) des équations qui permettent d'estimer la conductivité électrique des différents composants des cellules d'électrolyse, négligeant l'impact des caractéristiques multiphasiques et poreuses des électrodes. Ces équations sont basées sur les valeurs bibliographiques de la conductivité électrique des électrodes, de l'électrolyte et des interconnecteurs en fonction de la température (Annexe A.1). Dans tous les cas, la mise en œuvre des matériaux a une influence sur les caractéristiques électriques des composants de la cellule [101,104,109,111,112,113]. Les équations (24) – (27) résultent des

différentes données de conductivité des matériaux qui sont présentées dans l'annexe A.1 et sont utilisées dans notre étude pour évaluer la conductivité électrique des électrodes, de l'électrolyte et des interconnecteurs dans chaque volume de contrôle.

$$\sigma_{cathode} = -64,71 \times (T - 273,15) + 135490,0 \quad (24)$$

$$\sigma_{electrolyte} = 100 \times 10^{\left(-1,3138 \times \left(\frac{1000}{T} \right)^2 - 1,6016 \times \frac{1000}{T} + 1,3080 \right)} \quad (25)$$

$$\sigma_{anode} = \frac{\exp\left(-1,2487 \times \frac{10000}{T} + 12,768 \right)}{T} \quad (26)$$

$$\sigma_{interconnecteur} = \frac{10 \times 10^{\left(-0,0559 \times \frac{10000}{T} + 0,4813 \right)}}{T} \quad (27)$$

Surtension par concentration et deuxième terme de l'équation de Nernst

Les électrodes des cellules sont des volumes solides poreux où les molécules de vapeur d'eau, d'hydrogène et d'oxygène se déplacent. Etant donné qu'il est considéré que la réaction d'électrolyse se déroule uniquement à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte (interface réactive) [93,114,115], les propriétés de diffusion des gaz dans les électrodes jouent un rôle important dans le transfert des molécules de la surface des électrodes à l'interface réactive. Ce transfert de masse conduit à des différences de concentration en hydrogène et en eau entre la surface et l'interface du côté de la cathode. A l'anode, le balayage avec de l'oxygène pur permet de négliger cette différence de concentration. Cependant, pour des cellules qui fonctionnent avec un autre gaz vecteur dans l'anode, il faudrait tenir compte des propriétés de diffusion des gaz dans les calculs.

Deux éléments de la tension de la cellule sont dépendants de la concentration des gaz aux électrodes : la surtension provoquée par la différence de concentration des gaz entre la surface des électrodes et l'interface électrode-électrolyte (ΔE_{conc}), et le 2^{ème} terme de l'équation de Nernst (FS). La surtension de concentration aux électrodes est calculée à l'aide de l'équation (28) [116]. Le premier terme de cette équation permet de préciser la surtension provoquée par la différence de concentration à la cathode et le deuxième terme la surtension de l'anode (qui est nul dans notre étude, vu que de l'oxygène pur circule dans l'anode) en fonction des fractions molaires des gaz (y) dans les électrodes respectives.

$$\Delta E_{conc} = \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{y_{H_2}^{int} y_{H_2O}^{surf}}{y_{H_2}^{surf} y_{H_2O}^{int}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{y_{O_2}^{int}}{y_{O_2}^{surf}} \right) \quad (28)$$

A partir des valeurs de concentration des gaz à la surface des électrodes, le 2^{ème} terme de l'équation de Nernst peut être calculé de deux façons différentes :

- en fonction des valeurs de pression partielle des gaz ou des fractions molaires des gaz à la surface des électrodes, dans chaque volume de contrôle, lorsque la pression du

système est faible et que l'on peut considérer un comportement de gaz parfaits (Eq. 29) ;

$$FS = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{y_{H_2}^{surf} y_{O_2}^{surf 0.5}}{y_{H_2O}^{surf}} \right) \quad (29)$$

- ou en fonction des coefficients de fugacité des gaz [117,118], lorsqu'on suppose un comportement de gaz réels (Eq. 30). Nous avons étudié l'influence de l'utilisation des coefficients de fugacité (ϕ) (par l'équation du Viriel [119]) pour l'estimation du facteur FS (Annexe A.2), en particulier à des pressions opératoires élevées.

$$FS = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{y_{H_2}^{surf} \hat{\phi}_{H_2} y_{O_2}^{surf} (\hat{\phi}_{O_2} P)^{0.5}}{y_{H_2O}^{surf} \hat{\phi}_{H_2O}} \right) \quad (30)$$

Dans les calculs de validation du modèle développé pour décrire le comportement électrique de la cellule (et aussi dans le chapitre IV.2.1.4), nous déterminons le facteur FS en fonction des fractions molaires des gaz, puis nous discutons l'influence des coefficients de fugacité dans l'intervalle de pression étudié (chapitre IV.2.1.2.3). La pression dans chacune des électrodes est considérée constante et identique. Elle est fixée dans les calculs en tant que pression opératoire.

La figure 33 présente le phénomène de diffusion des gaz qui se déroule dans la cathode. La vapeur d'eau qui circule dans le canal de la cellule diffuse vers l'interface réactive. A cette interface les molécules d'hydrogène produites diffusent vers la surface de la cathode.

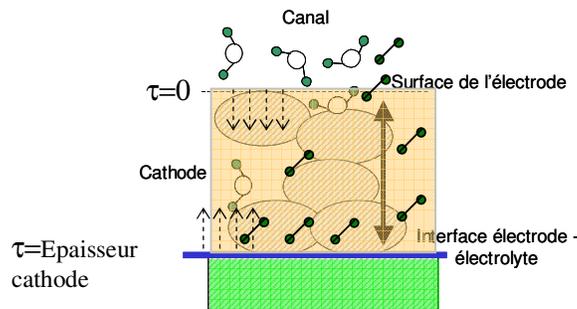


Figure 33. Schéma de la diffusion des gaz dans la cathode des cellules.

Diverses études ont été réalisées sur la diffusion des gaz dans les électrodes pour déterminer les concentrations des gaz aux électrodes. La plupart utilisent les modèles de Fick, celui de « Dusty Gases » et celui de Stefan Maxwell [120,121,122,123]. Dans notre étude, nous avons utilisé la loi de Fick qui permet une bonne représentation de la diffusion des gaz dans les cellules d'électrolyse [120,121,122,123,124,125], de plus, elle facilite la mise en œuvre au niveau de la programmation du code de calcul. Considérant que la réaction se déroule uniquement à l'interface réactive et nulle part ailleurs [93], le transfert de masse de la vapeur consommée entre la surface de l'électrode et l'interface réactive est contrôlé par le phénomène de diffusion [126,127,128], qui est fonction du gradient de la fraction massique des gaz (Eq. 31 – Loi de Fick) :

$$\varphi_{H_2} = -\frac{D_{eff-H_2} P}{RT} M_{H_2} \left(\frac{\partial \bar{y}_{H_2}}{\partial \tau} \right) \quad (31)$$

A la surface de l'électrode, la valeur de τ est nulle et à l'interface elle est égale à l'épaisseur de l'électrode. Dans l'intervalle $0 - \tau$ la concentration molaire de l'hydrogène (y_{H_2}) varie en fonction de la diffusion, de la pression du système et de la température. La quantité d'hydrogène est stationnaire car il n'y a pas de production ou consommation d'hydrogène en dehors de l'interface réactive. Ainsi, l'équation (32) représente le transfert de masse de l'hydrogène dans la cathode.

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left(-\frac{D_{eff-H_2} P}{RT} M_{H_2} \left(\frac{\partial \bar{y}_{H_2}}{\partial \tau} \right) \right) = 0 \quad (32)$$

La figure 34 présente schématiquement les conditions aux limites supposées dans notre étude (surface de l'électrode et interface réactive). Celles-ci sont les suivantes :

- La valeur de concentration à la surface de l'électrode varie linéairement le long de la cellule en intervalles homogènes du taux d'utilisation de la vapeur d'eau, jusqu'à atteindre sa valeur maximale fixée en tant que paramètre opératoire. Le taux d'utilisation de la vapeur final (ε) est fixé à une valeur comprise entre 70% et 85% [93,94] et correspond à la quantité de vapeur convertie en hydrogène entre l'entrée et la sortie des cellules. A partir du bilan de matière dans la réaction électrochimique dans la cathode (Eqs. 33-35), la concentration d'hydrogène en entrée de la cellule ($\bar{y}_{H_2}^\circ$) et la définition de la concentration massique pour l'hydrogène ($\bar{y}_{H_2}^{surf}$) en fonction de la masse des gaz dans la cathode, nous avons développé l'équation (36) qui permet de déterminer la concentration en hydrogène ($\bar{y}_{H_2}^{surf}$) pour un taux de conversion donné à chaque volume de contrôle.

$$\dot{m}_{H_2O} = \dot{m}_{H_2O}^\circ (1 - \varepsilon) \quad (33)$$

$$\dot{m}_{H_2} = \dot{m}_{H_2}^\circ + \dot{m}_{H_2O}^\circ \varepsilon \left(\frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}} \right) \quad (34)$$

$$\bar{y}_{H_2}^{surf} = \frac{\dot{m}_{H_2}}{\dot{m}_{H_2} + \dot{m}_{H_2O}} \quad (35)$$

$$\bar{y}_{H_2}^{surf} = \frac{\frac{\bar{y}_{H_2}^\circ}{1 - \bar{y}_{H_2}^\circ} + \frac{\varepsilon}{9}}{\frac{\bar{y}_{H_2}^\circ}{1 - \bar{y}_{H_2}^\circ} + 1 - \frac{8\varepsilon}{9}} \quad (36)$$

- A l'interface électrode-électrolyte, la quantité d'hydrogène qui diffuse est égale à la quantité d'hydrogène produit par la réaction d'électrolyse. Cette production dépend de la densité de

courant (j) imposée aux électrodes et de la quantité d'électrons échangés par mole d'hydrogène produit (37) [123] :

$$\varphi_{H_2} = \frac{jM_{H_2}}{2F} \quad (37)$$

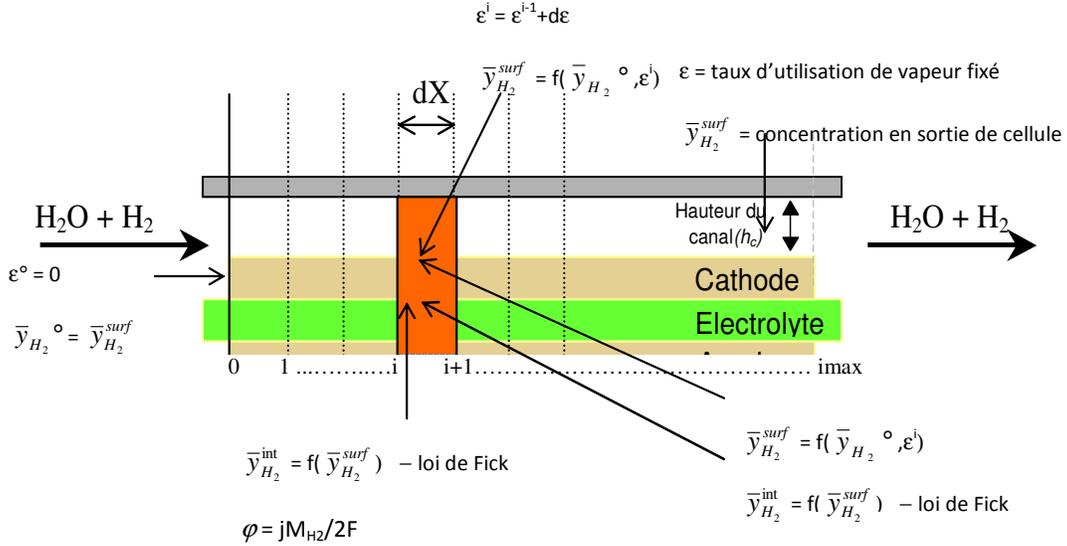


Figure 34. Représentation des conditions initiales, finales et aux limites de la surface et de l'interface réactive de la cathode des cellules d'électrolyse.

Considérant les conditions aux limites de la surface et à l'interface réactive pour chaque volume de contrôle, nous avons développé les équations 38 et 39 pour déterminer les concentrations des gaz en résolvant la Loi de Fick. Nous y considérons l'épaisseur de la cathode (en m), ainsi que le coefficient de diffusion effective de l'hydrogène (en m^2/s) et la densité massique (en g/m^3) du mélange gazeux hydrogène-vapeur d'eau aux conditions opératoires dans le volume de contrôle (P,T).

$$\bar{y}_{H_2}^{int} = \bar{y}_{H_2}^{surf} + \frac{j \tau M_{H_2}}{2FD_{eff-H_2} \rho_{mm}} \quad (38)$$

$$\bar{y}_{H_2O}^{int} = 1 - \bar{y}_{H_2}^{int} \quad (39)$$

Compte tenu de la nature poreuse des électrodes, le coefficient de diffusion utilisé est celui de la diffusion effective en milieu poreux, qui comprend les coefficients de diffusion binaire Hydrogène – Eau ($D_{H_2-H_2O}$ de l'équation de Chapman-Enskog et le potentiel de Lennard-Jones) et de diffusion Knudsen dans les pores ($D_{H_2-Knudsen}$) (Eq. 40). Ces coefficients sont calculés dans l'Annexe A.2.

$$D_{eff-H_2} = \frac{1}{\frac{1}{D_{H_2-H_2O}} + \frac{1}{D_{H_2-Knudsen}}} \quad (40)$$

La densité massique du mélange gazeux, nécessaire dans le calcul précédent, est calculée grâce à l'équation (41), en fonction de la pression et de la température du système, ainsi que des concentrations massiques de l'hydrogène à la surface des électrodes (\bar{y}_a) et leurs poids moléculaires.

$$\rho_{mm} = \frac{P}{RT \left(\frac{\bar{y}_{H_2}^{surf}}{M_{H_2}} + \frac{(1 - \bar{y}_{H_2}^{surf})}{M_{H_2O}} \right)} \quad (41)$$

IV.2.1.2.3 Résultats

Les résultats ici présentés correspondent à la modélisation du comportement électrique des cellules d'électrolyse pour déterminer le profil électrique le long de la cellule à taux de conversion, température, pression, densité de courant et géométrie imposés. Nous comparerons nos résultats à ceux présentés par d'autres auteurs qui ont étudié des cellules similaires en termes de matériaux de fabrication.

Pour compléter notre étude, nous présenterons les valeurs calculées pour la tension lorsqu'on considère un comportement de gaz parfaits dans la cathode. Elles seront comparées avec celles obtenues en considérant un comportement de gaz réels. Nous détaillerons également les résultats obtenus quant au besoin électrique de la cellule en fonction de la pression opératoire du système.

A. Cas d'une cellule de type Electrolyte support

Nous avons modélisé une cellule de type électrolyte-support en retenant les caractéristiques et les paramètres opératoires utilisés par Ni et al. [93] afin de comparer nos résultats. Ceux-ci sont présentés dans le Tableau 17. Les figures 35 et 36 présentent le profil de la tension électrique des cellules calculé pour une température opératoire de 1173K et des densités de courant de 1000 et 4000 A/m².

Tableau 17. Caractéristiques de la cellule à électrolyte – support et conditions opératoires [93].

Cellule	Valeur
Largeur de la cellule (l), m	0,1
Longueur (L), m	0,4
Hauteur du canal (h_c), m	1×10^{-3}
Épaisseur de la cathode (τ_{cathode}), m	100×10^{-6}
Porosité de la cathode	0,3
Tortuosité de la cathode	6,0
Épaisseur de l'anode (τ_{anode}), m	100×10^{-6}
Porosité de l'anode	0,3
Tortuosité de l'anode	6,0
Épaisseur de l'électrolyte ($\tau_{\text{électrolyte}}$), m	1000×10^{-6}
Rayon des pores aux électrodes, m	5×10^{-7}
Coefficient k de l'anode (pour calculer j_o), A/m ²	$2,051 \times 10^9$
Coefficient E_a de l'anode (pour calculer j_o)	$1,200 \times 10^5$
Coefficient k de la cathode (pour calculer j_o), A/m ²	$1,344 \times 10^{10}$
Coefficient E_a de la cathode (pour calculer j_o)	$1,000 \times 10^5$
Pression d'opération, MPa	0,1
Température à l'entrée de la cellule, K	1173 à 1273
Fraction molaire d'hydrogène en entrée de cellule	0,1
Taux de conversion d'eau (ϵ)	0,8
Densités de courant étudiées (j), A/m ²	1000 – 4000

Les valeurs de conductivité des matériaux ont été calculées à l'aide des équations (24) à (26). Dans ces calculs, la résistance ohmique due à l'acier inoxydable des interconnecteurs n'est pas prise en compte, car Ni et al. [93] n'utilisent pas d'interconnecteurs en acier mais des interconnecteurs en platine, sans résistance ohmique importante et surtout utilisés pour mesurer la tension de la cellule.

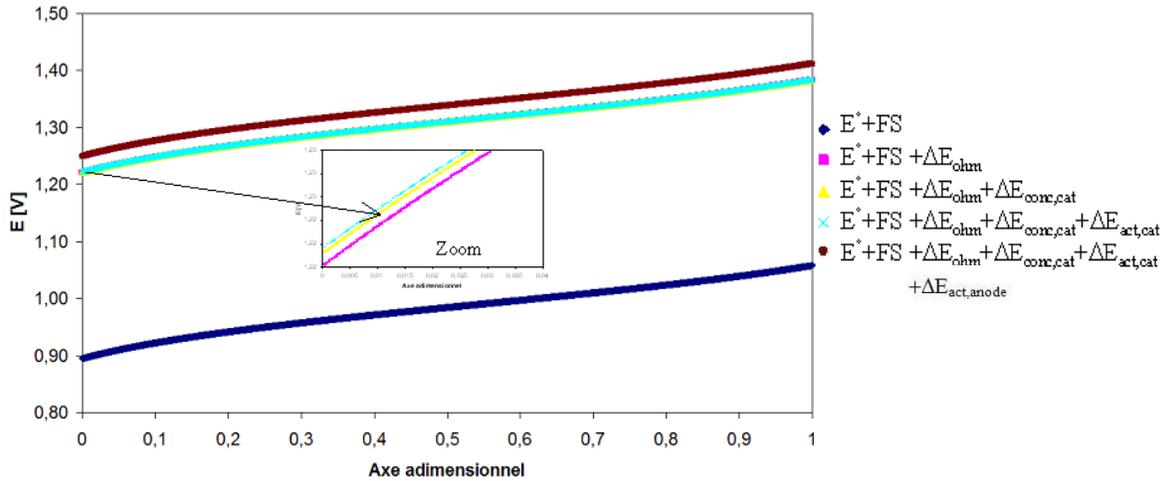


Figure 35. Tension nécessaire dans une cellule SOEC pour l'électrolyse de la vapeur d'eau à 1173 K et une densité de courant de 1000 A/m².

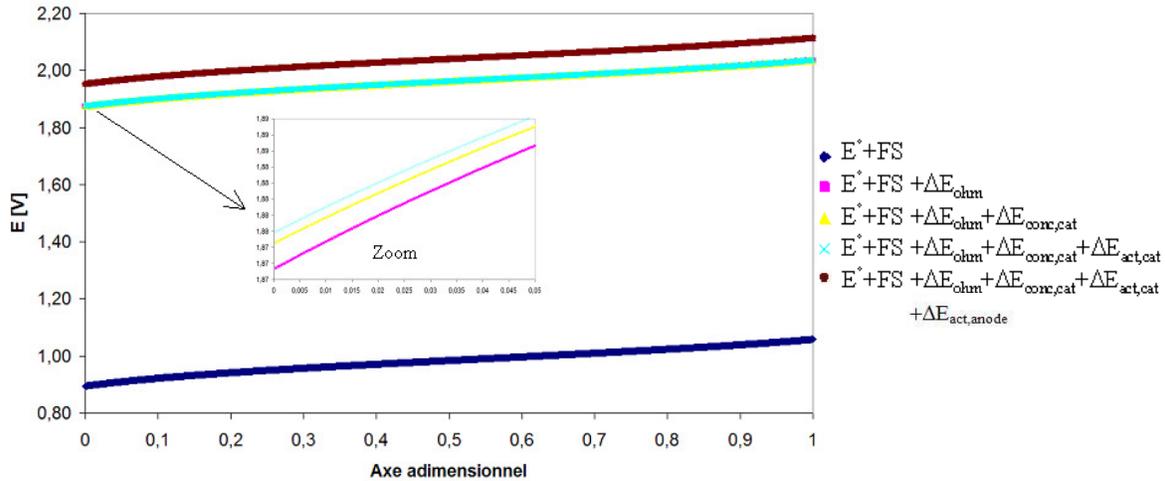


Figure 36. Tension nécessaire dans une cellule SOEC pour l'électrolyse de la vapeur d'eau à 1173 K et une densité de courant de 4000 A/m².

Pour une même température, la densité de courant fait varier fortement la surtension par résistance ohmique dans ce type de cellule. A une densité de 1000 A/m² (fig. 35), cette surtension est d'environ 0,34 V, alors qu'elle est de 0,97 V à une densité de 4000 A/m² (fig. 36). Cette surtension est directement proportionnelle à la densité de courant, comme présenté dans la loi d'Ohm. Nous constatons qu'une augmentation de celle-ci conduit à une augmentation proportionnelle de la surtension mentionnée. Afin de supporter la structure de la cellule, l'électrolyte présente ici une épaisseur 10 fois plus importante que les électrodes, qui ajouté à sa faible valeur de conductivité électrique par rapport à celle des électrodes (~20 000 fois) explique les valeurs très importantes pour la surtension par résistance ohmique.

A mesure que la conversion d'eau en hydrogène est conduite, la tension nécessaire dans la cellule devient plus important dû à l'augmentation de la teneur en hydrogène dans la cathode, qui conduit à l'augmentation du terme entropique FS.

Les valeurs de la surtension de concentration et d'activation de la cathode et de l'anode sont très faibles par rapport à la surtension ohmique, raison pour laquelle on observe une quasi-superposition des courbes. Dans l'intervalle de densité de courant étudié, nous observons que les surtensions provoquées par l'activation des électrodes et par la différence de concentration des gaz entre la surface et l'interface des électrodes n'atteignent qu'une valeur globale de 0,1 V. Les zooms des figures 35 et 36 permettent d'observer les surtensions de concentration et d'activation de la cathode.

Pour ce type de cellule, la surtension provoquée par la concentration des gaz à la cathode présente des valeurs de 0,001 et 0,003 V pour une densité de courant respective de 1000 et 4000 A/m². Cela est dû à la faible épaisseur des cathodes de la cellule, de l'ordre de 10 fois inférieure à celle de l'électrolyte, qui permet d'avoir une faible différence entre la concentration à la surface de l'électrode et celle de l'interface électrode-électrolyte.

Afin de vérifier que les densités de courant étudiées restent dans l'intervalle de validité de l'équation (22), nous avons calculé le rapport de j/j^0 et les valeurs obtenues sont bien toutes inférieures à 4. La surtension provoquée exclusivement par l'activation de l'anode peut atteindre une valeur de 0,13 V, à comparer à la valeur de 0,002 V pour la cathode. L'importante valeur de la densité de courant d'échange (j_0) de la cathode dans l'intervalle de températures étudiées conduit à des valeurs de surtension d'activation très faibles à la cathode.

Dans la figure 37, nous présentons les résultats de nos calculs pour la cellule électrolyte-support comparés aux valeurs expérimentales ou modélisées de Ni et al. [93]. Le Tableau 18 présente les écarts pour toutes les températures et densités de courant étudiées. Dans la figure 37 A), nous observons que lorsque la température est inférieure à 1223 K et que la densité de courant dans les cellules est proche de 1000 A/m², nos résultats (ligne pointillée) présentent des valeurs d'écart faibles par rapport à ceux déterminés expérimentalement (notés Exp) [93]. A mesure que la densité de courant augmente, l'écart devient plus important.

Tableau 18. Ecarts relatifs entre les données expérimentales [93] et celles modélisées par Ni et al. [93] et dans notre étude.

Température K	Densité de courant A/m ²	Valeur expérimentale [93]	Ecart relatif entre les valeurs expérimentales et les valeurs modélisées par Ni et al. [93]	Ecart relatif entre nos résultats et les valeurs expérimentales de Ni et al. [93]
1173	1000	1,17	-2,6%	-3,2%
	2000	1,43	-2,3%	-13,2%
	3000	1,63	-5,3%	-17,2%
	4000	1,76	-10,5%	-17,1%
1223	1000	1,09	-2,2%	0,6%
	2000	1,34	3,3%	-12,5%
	3000	1,50	2,1%	-16,6%
	4000	1,57	-5,0%	-15,2%
1273	1000	1,03	-1,0%	3,1%
	2000	1,11	-5,7%	1,1%
	3000	1,21	-7,1%	-2,3%
	4000	1,34	-7,3%	-7,3%

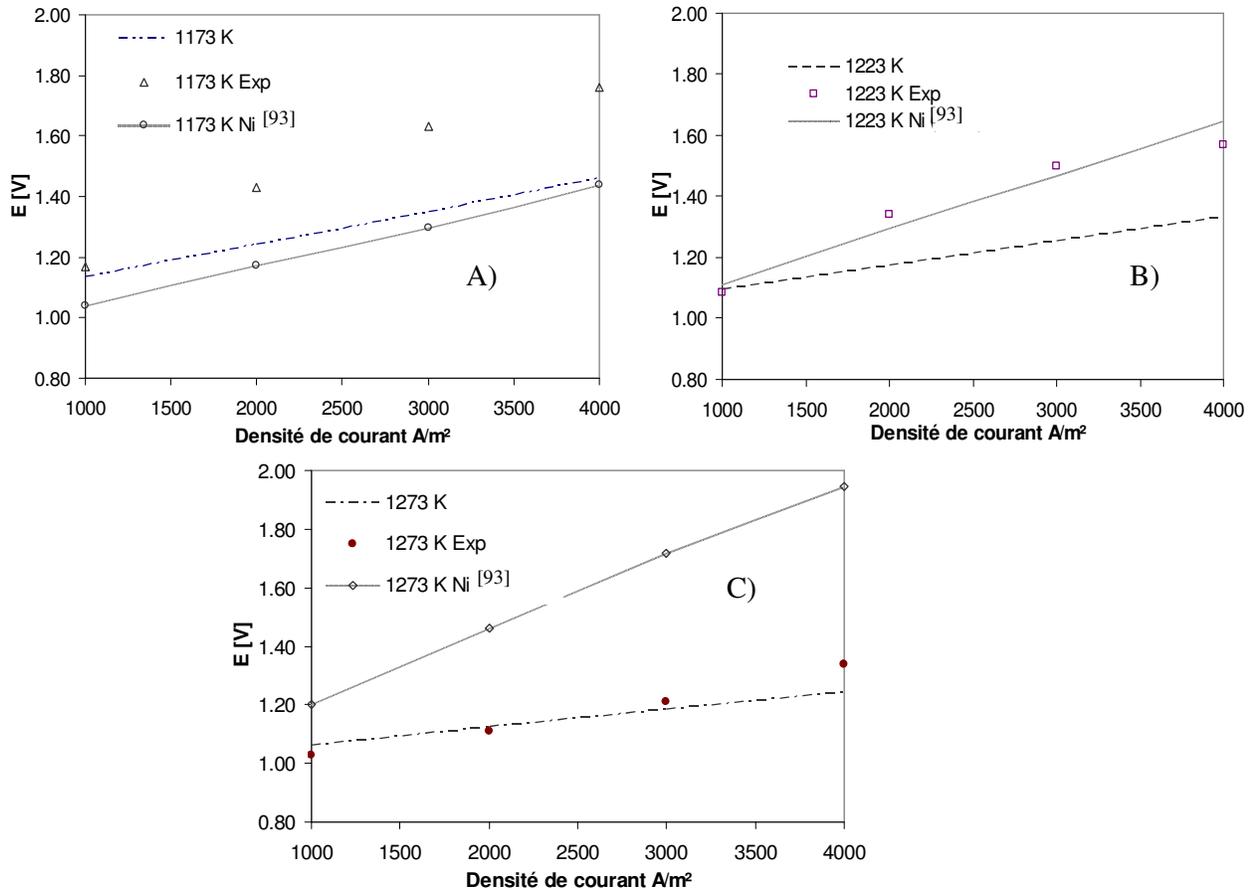


Figure 37. Comparaison de nos valeurs de tension électrique à différentes températures et densités de courant, avec les valeurs de tension de Ni et al. [93].

L'écart relatif est va de 3% à 17% pour des densités de courant comprises entre 1000 et 4000 A/m^2 à une température de 1173 K alors qu'à 1273 K l'écart relatif est au maximum de 7%. Nous avons constaté que les écarts observés entre les valeurs calculées dans ce travail et celles de la littérature sont dus principalement à la façon de calculer les surtensions par résistance ohmique. Nous avons considéré la composition chimique des électrodes et de l'électrolyte qui donne des caractéristiques de résistance ohmique particulières à chacun des composants de la cellule. Dans le travail de Ni et al. [93], la surtension ohmique est estimée à l'aide d'une expression logarithmique qui regroupe toutes les résistances de chacun des éléments de la cellule (électrodes, électrolyte) et ne présente pas de données précises sur les conductivités électriques (ou résistivités) des matériaux dont la cellule est fabriquée. Nous supposons donc que le fait de considérer les propriétés de chaque composant de la cellule dans nos calculs conduit aux différences affichées dans le tableau. Afin de confirmer cette hypothèse et de valider le modèle, nous avons comparé nos valeurs de surtension ohmique aux températures étudiées précédemment (1173 – 1273 K) avec celles calculées par Ni et al. [93]. Dans la figure 38, nous constatons que l'écart présenté entre les valeurs de tension correspond à l'écart de ces surtensions.

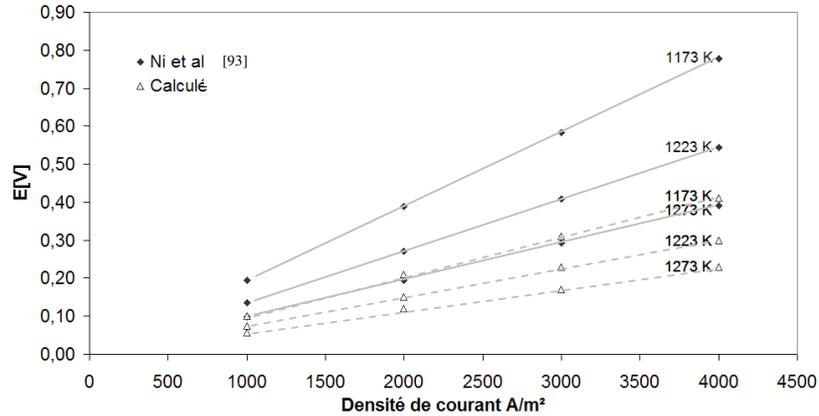


Figure 38. Comparaison des valeurs de surtension par résistance ohmique calculées dans ce travail avec celles expérimentales présentées par Ni et al. [93].

B. Cas d'une cellule de type Cathode support

Afin de confirmer la validité de notre modèle dans une autre configuration, nous avons réalisé la modélisation du comportement électrique pour une cellule cathode support. Nous avons comparé nos résultats à ceux d'Udagawa et al. [94] pour une cellule ayant les caractéristiques et fonctionnant aux paramètres opératoires présentés dans le Tableau 19 (valeurs retenues pour permettre la comparaison avec Udagawa et al. [94]).

Tableau 19. Caractéristiques de la cellule à cathode – support et conditions opératoires [94].

Cellule	Valeur
Largeur de la cellule (l), m	0,1
Longueur (L), m	0,4
Hauteur du canal (h_c), m	0,001
Epaisseur de la cathode (τ_{cathode}), m	500×10^{-6}
Porosité de la cathode	0,46
Tortuosité de la cathode	4,5
Epaisseur de l'anode (τ_{anode}), m	50×10^{-6}
Porosité de l'anode	0,3
Tortuosité de l'anode	5,4
Epaisseur de l'électrolyte ($\tau_{\text{electrolyte}}$), m	20×10^{-6}
Rayon des pores aux électrodes, m	10×10^{-7}
Coefficient k de l'anode (pour calculer j_o), A/m ²	654.0×10^{-9}
Coefficient E_a de l'anode (pour calculer j_o)	1.4×10^{-5}
Coefficient k de la cathode (pour calculer j_o), A/m ²	235.0×10^{-9}
Coefficient E_a de la cathode (pour calculer j_o)	1.37×10^{-5}
Pression d'opération, MPa	0,2
Température à l'entrée de la cellule, K	1023 - 1223
Fraction molaire d'hydrogène en entrée de cellule	0,1
Taux de conversion d'eau (ϵ)	0,8
Densités de courant étudiées (j), A/m ²	500 – 10 000

Dans la figure 39, nous présentons le profil de la tension nécessaire pour la réaction chimique à 1023K et une densité de courant de 5000 A/m². Nous observons que le long de la cellule, la surtension provoquée pour l'activation de l'anode est la surtension la plus importante avec une valeur de 0,1 V, alors que la surtension ohmique est inférieure à 0,05 V.

Pour une température de 1023 K, le profil de la tension le long de la cellule a la même allure que le profil de la cellule électrolyte – support présenté précédemment. A la différence des cellules électrolyte – support, les surtensions provoquées par l'activation et la concentration des gaz à l'interface sont plus importantes, mais il faut tenir compte du fait que les valeurs données pour la densité de courant imposée aux cellules sont jusqu'à 2 fois supérieures à celles de l'étude précédente pour des cellules électrolyte – support. Cette augmentation de densité de courant et l'épaisseur de la cathode plus importante, de l'ordre de 50 fois celle d'une cellule électrolyte – support, conduisent à une production locale d'hydrogène supérieure qui provoque une saturation d'hydrogène à l'interface électrode-électrolyte. L'hydrogène diffuse plus difficilement vers la surface de l'électrode vu l'épaisseur plus importante. Une autre différence notable est la bien plus faible surtension ohmique dans le cas de la cellule cathode – support, en raison de la moindre épaisseur de l'électrolyte.

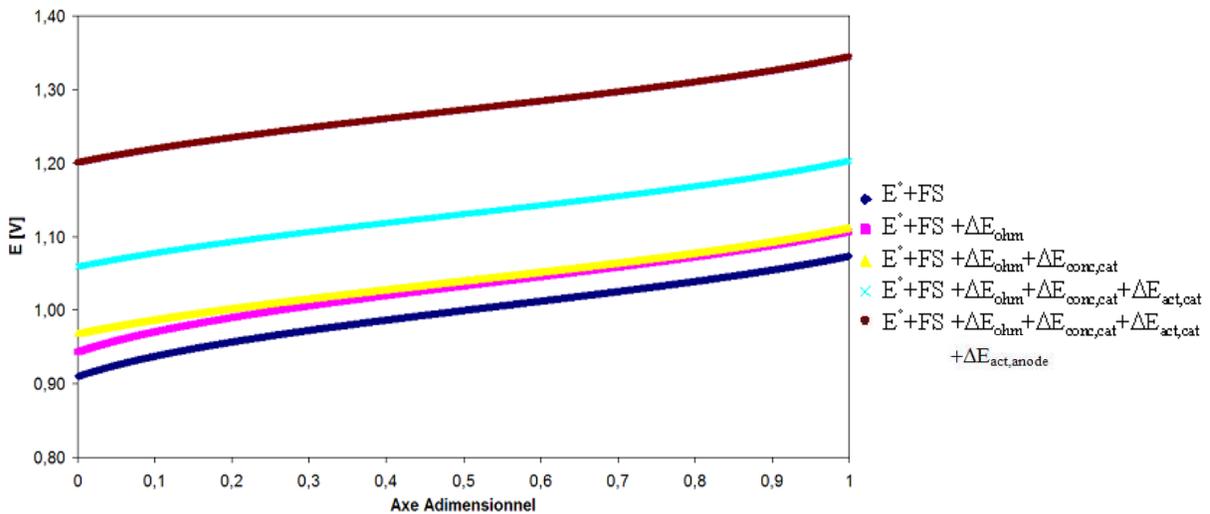


Figure 39. Variation de la tension électrique en fonction de la largeur de la cellule cathode – support à 1023 K, 0,2 MPa et une densité de courant de 5000 A/m².

Les résultats de la modélisation avec l'ensemble des densités de courant mentionnées dans le tableau 19 pour une température de 1023 K sont présentés dans la figure 40. Nous observons un profil de tension très proche de celui publié dans le travail d'Udagawa et al. [94] pour la plage de densité de courant retenue. Les différences entre les valeurs de tension sont inférieures à 5%. Après avoir évalué chacune des composantes de la tension, nous avons constaté que l'écart entre les valeurs d'Udagawa et al. [94] et les nôtres sont dues à la façon dont le facteur FS est calculé. Dans notre travail, nous calculons le facteur FS le long de la cellule et prenons en compte les concentrations des gaz à l'interface électrode-électrolyte, comme cela est fait par Ni et al [93]. Par contre, Udagawa et al. [94] estiment ce facteur en prenant compte des concentrations des gaz dans le canal en entrée de la cellule.

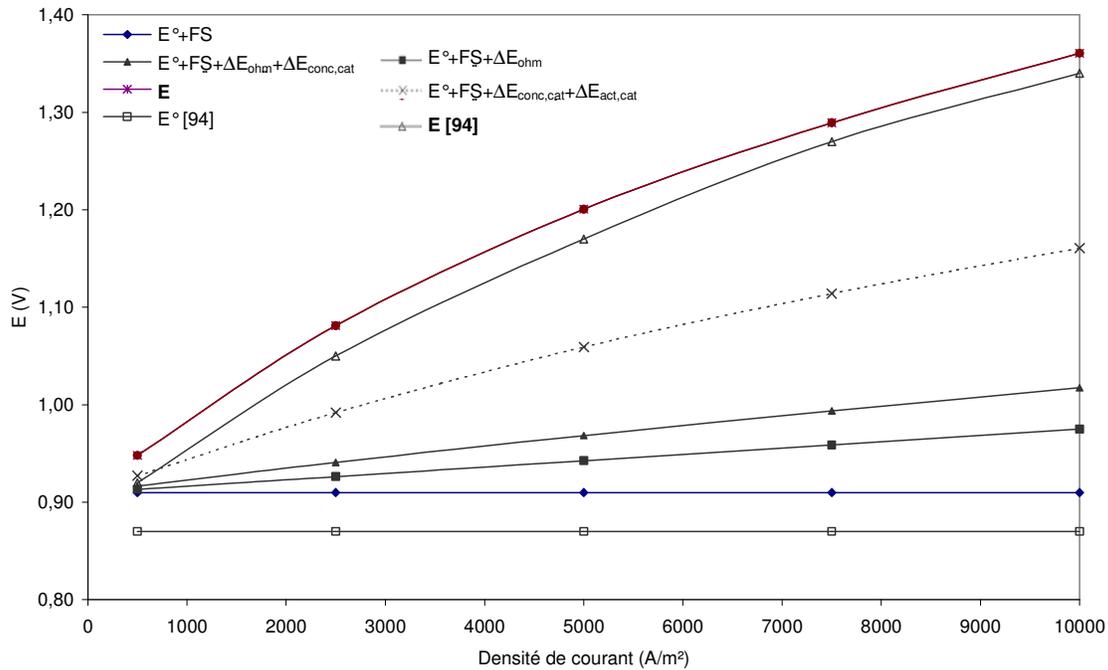


Figure 40. Tension en fonction de la densité de courant pour une cellule cathode – support à 1023 K, 0,2 MPa. Comparaison de nos résultats avec ceux d’Udagawa et al. [94].

La résistance ohmique de l’électrolyte reste la plus importante des matériaux de la cellule mais son épaisseur réduite est la cause principale de la diminution de la surtension ohmique et de la tension de la cellule, à une densité de courant donnée, par rapport à une cellule électrolyte-support (valeur de la surtension ohmique de l’ordre de 20 fois supérieure dans ce dernier cas). D’autre part, le transfert de masse par diffusion entre la surface de l’électrode et l’interface électrode-électrolyte est défavorisé, car la cathode est l’élément le plus épais de la cellule, provoquant une différence importante entre la concentration des gaz en son sein. Pour ce type de cellule, la surtension liée à la différence de concentration est 0,025 V en entrée de la cellule, alors que cette surtension est 10 fois plus faible pour une cellule à électrolyte-support.

Notre modèle permet donc de calculer la tension de façon précise et il pourra être utilisé lors de la modélisation d’une cellule cathode support dans le procédé EHT.

C. Influence de la pression

Pour une cellule de type cathode-support avec des caractéristiques identiques à celles présentées dans le sous-chapitre précédent, nous avons déterminé l’influence de la pression sur le facteur FS et sur le profil électrique de la cellule. La gamme de pression étudiée est 0,1 MPa jusqu’à 6,0 MPa. A notre connaissance la littérature n’envisage pas de valeurs supérieures pour le fonctionnement d’un électrolyseur haute température. Nous n’avons rencontré que des valeurs de pression inférieures à 5,0 MPa [79].

Le facteur correctif a été déterminé en considérant un comportement de gaz parfaits (Eq. 29). L’influence des coefficients de fugacité sur le facteur FS dans la gamme de pression mentionnée est en effet négligeable (Annexe A.2). Dans les chapitres suivants, nous déterminerons donc le facteur FS en considérant un comportement de gaz parfaits.

Intéressons nous à présent à l'évolution de la tension en fonction de la pression. D'après les résultats présentés dans la figure 41, nous observons que l'augmentation de la tension en fonction de la pression est relativement rapide entre 0,1 et 1,0 MPa, alors que la valeur de la tension à des pressions supérieures à 1,0 MPa semble devenir linéaire en fonction de la pression, avec une légère pente, quasi constante.

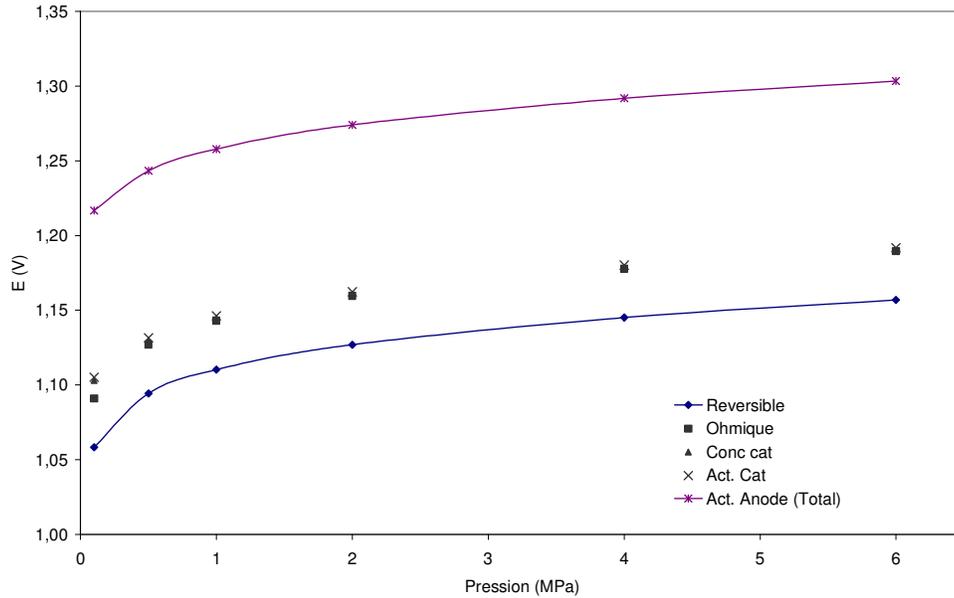


Figure 41. Variation de la tension électrique 1023 K et une densité de courant de 5000 A/m² en fonction de la pression.

Cette allure provient du profil de valeurs du facteur FS qui se voit modifié par la variation de pression par l'exposant $\frac{1}{2}$ (41). D'autre part, les coefficients de diffusion binaire deviennent plus faibles lorsque la pression augmente conduisant ainsi à une forte diminution pour les valeurs de diffusion effective (figure 42). Des variations de comportement quasi-symétriques à celles de la figure 41 sont observées lorsque la pression augmente.

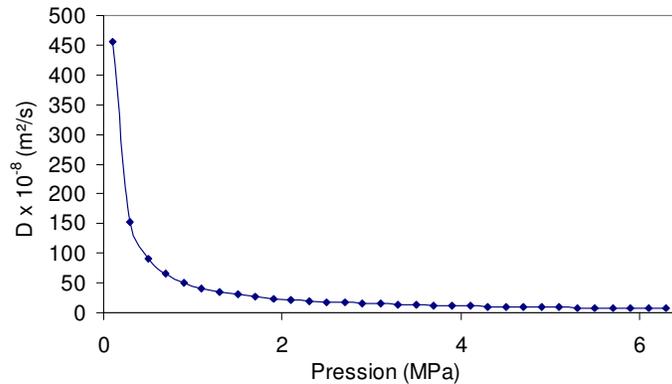


Figure 42. Variation des coefficients de diffusion en fonction de la pression, à 1023 K et une densité de courant de 5000 A/m².

Nous constatons que le code de calcul développé pour modéliser le comportement électrique des cellules SOEC utilisées pour l'électrolyse de la vapeur d'eau, sans prendre en compte pour le moment la génération de chaleur par les surtensions, permet de déterminer le profil électrique des cellules de façon précise pour chaque volume de contrôle le long de la cellule. De plus, le développement de ce code de calcul permet d'étudier différents types de cellule sans apporter de modifications majeures (il permet d'examiner l'influence des épaisseurs et des matériaux sélectionnés pour fabriquer les cellules sur la tension). La validation de nos résultats par comparaison avec les résultats de la littérature a été réalisée pour les systèmes de type électrolyte-support et cathode-support. Pour les cellules électrolyte support, nous avons trouvé que les différences avec les résultats de la littérature sont dues à la façon de calculer la résistance ohmique.

L'utilisation des coefficients de fugacité dans la détermination du facteur FS d'une cellule n'est pas nécessaire. D'autre part, notre étude a montré que la tension de l'électrolyse de la vapeur d'eau augmente au fur et à mesure que la pression augmente avec une variation plus forte lorsque l'on passe d'une pression de 0,1 MPa à 1,0 MPa (5% d'augmentation de la tension). Pour des pressions comprises entre 1,0 MPa et 6,0 MPa, une augmentation additionnelle de 2% de la tension est constatée.

Afin de déterminer le débit des gaz en sortie de la cellule, nous avons déterminé le temps nécessaire pour réaliser la réaction électrochimique jusqu'à un taux d'utilisation de vapeur donné (temps de réaction t_r) et le temps nécessaire pour que le flux de vapeur d'eau réalise le parcours entre l'entrée et la sortie de la cellule (temps de séjour). Ces deux valeurs ont été déterminées pour les conditions opératoires observées en entrée de l'électrolyseur.

Lorsque le temps de réaction t_r est nul, le taux de conversion ε vaut 0. L'intégration de cette équation de la valeur initiale de $\varepsilon = 0$ à la valeur souhaitée ($0 < \varepsilon \leq 1$) atteinte en sortie de la cellule permet de déterminer la valeur de t_r qui correspond au temps de réaction nécessaire pour transformer une certaine quantité de vapeur d'eau en hydrogène (42).

$$d\varepsilon = \frac{jRT}{2Fy_{H_2O} \circ Ph_c} dt_r \quad (42)$$

Afin d'estimer le temps de séjour et le débit de vapeur d'eau initialement introduit dans une cellule, nous avons considéré que le temps de séjour des gaz dans la cellule doit être égal au temps de réaction. Le temps de séjour est fonction de la vitesse du fluide qui circule dans la cathode (estimée à partir de la densité massique du mélange de gaz hydrogène-eau et de la section transversale de la cellule) et du volume de contrôle de cette électrode. Ceci est représenté par l'équation différentielle (43).

$$\frac{dt_s}{dL} = \frac{h_c l \rho_{mm}}{\dot{m}_{total}} \quad (43)$$

Lorsque $L = 0$ (entrée de la cellule), le temps de séjour de la vapeur d'eau est égal à zéro. L'intégration de cette équation de $L = 0$ à $L = L$ permet de déterminer le temps de séjour (t_s) des gaz dans la cellule. Les variables utilisées dans le calcul du temps de séjour sont la section transversale de la cellule (donnée par la hauteur du canal (h_c) et la largeur de la cellule (l)), la densité du mélange en kg/m^3 (ρ_{mm}) et le débit massique du mélange en kg/s (\dot{m}_{totcel}). Ces deux derniers sont estimés en tenant compte du débit initial de vapeur d'eau introduit dans la cathode de la cellule et du taux d'utilisation de la vapeur dans la réaction par les équations (41) et (44).

$$\dot{m}_{totcel} = \dot{m}_{H_2O^\circ} \left[\frac{\bar{y}_{H_2^\circ}}{1 - \bar{y}_{H_2^\circ}} + \left(1 - \frac{8\varepsilon}{9} \right) \right] \quad (44)$$

Les deux équations différentielles présentées sont intégrées, dans un premier temps pour un débit initial de vapeur d'eau supposé. Ensuite, nous réalisons l'itération sur cette valeur afin d'obtenir l'égalité entre les valeurs calculées pour le temps de séjour et le temps de réaction. Nous obtenons finalement le débit initial de vapeur d'eau introduit en entrée des cellules et le temps de séjour.

Côté anode, nous rappelons que seul de l'oxygène est considéré présent et que le débit massique de ce gaz est égal au taux d'utilisation de l'eau dans la réaction multiplié par le débit massique d'eau initial et le coefficient stœchiométrique de l'oxygène dans la réaction, auquel s'ajoute la quantité initiale de gaz introduite à partir d'un recyclage du courant d'oxygène sortant de l'électrolyseur (45). En accord avec de précédents travaux au CEA, nous considérons un taux de recyclage de 50% du débit d'oxygène en sortie des cellules [83].

$$\dot{m}_{O_2,anode} = \dot{m}_{O_2^\circ,anode} + \dot{m}_{H_2O^\circ,cathode} \left[\frac{1}{2} \varepsilon \right] \frac{M_{O_2}}{M_{H_2O}} \quad \text{où} \quad \dot{m}_{O_2^\circ,anode} = \dot{m}_{O_2,sortie} \times 0,5 \quad (45)$$

IV.2.1.4 Bilan d'énergie et tension de fonctionnement

L'enthalpie de réaction d'électrolyse de la vapeur d'eau est fournie sous forme électrique selon la description présentée dans le chapitre IV.2.1.1. En fonction de la densité de courant imposée aux cellules, les irréversibilités du système (la surtension par résistance ohmique, celle de concentration à la cathode et celle d'activation des électrodes) conduiront à une valeur donnée de tension qui permettra de déterminer si la température des gaz dans la cellule est diminuée, maintenue ou augmentée (endothermie, thermoneutralité, exothermie). Afin de déterminer le profil de température le long de la cellule, nous avons quantifié la chaleur dégagée ou absorbée dans chaque volume de contrôle à partir de la différence entre la tension nominale et celle correspondant à l'enthalpie de réaction (46). Nous rappelons qu'il n'y a pas d'apport d'énergie thermique d'une source externe.

$$Q_{tot} = (E - E_{\Delta H_r}) j l d L \quad (46)$$

Nous considérons que la température de la cathode est égale à celle de l'anode, hypothèse confortée par les faibles écarts présentés par [129]. Nous supposons nulles les pertes thermiques radiatives de l'électrolyseur et nous négligeons l'effet de la conductivité des matériaux. En outre, nous supposons que la variation de la température de la cellule provoquée par la quantité d'énergie consommée par la

réaction d'électrolyse est fonction la quantité de matière circulant dans le volume de contrôle. Ceci nous permet de calculer la température des gaz dans la cellule via l'équation (47), en fonction des débits des gaz (Eqs. 33, 34 et 45) et des valeurs des chaleurs spécifiques. La figure 43 résume les considérations mentionnées dans ce sous-chapitre.

$$T^i = \frac{Q_{tot}}{\sum_1^i \dot{n}_{i-anode} Cp_{i-anode} + \sum_1^j \dot{n}_{j-cathode} Cp_{j-cathode}} + T^{i-1} \quad (47)$$

T^i est la température à la frontière i du volume de contrôle et Q_{tot} est la chaleur qui y est produite. Elles sont exprimées respectivement en K et en W. $\dot{n}_{i-anode}$, $\dot{n}_{j-cathode}$, $Cp_{i-anode}$ et $Cp_{j-cathode}$ sont les débits molaires des gaz et les chaleurs spécifiques des gaz qui circulent dans les électrodes.

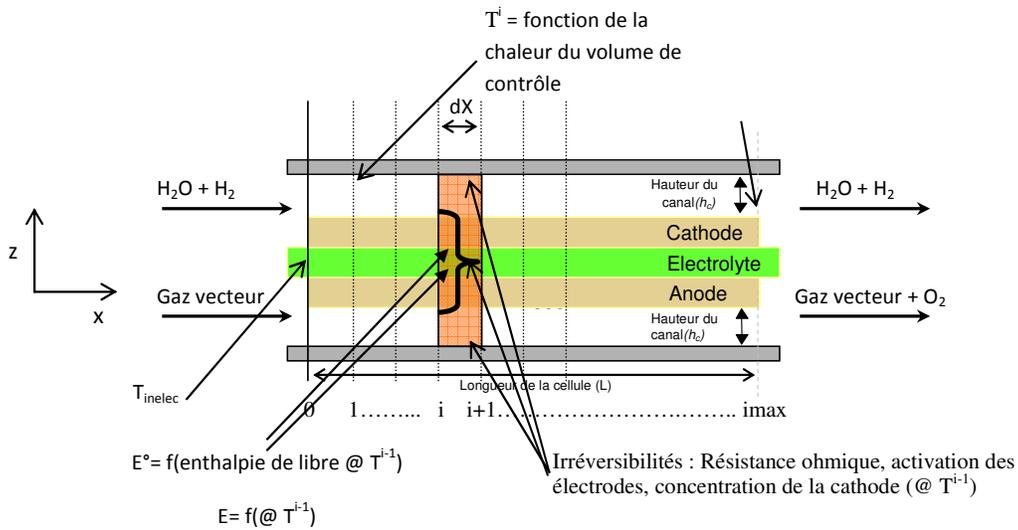
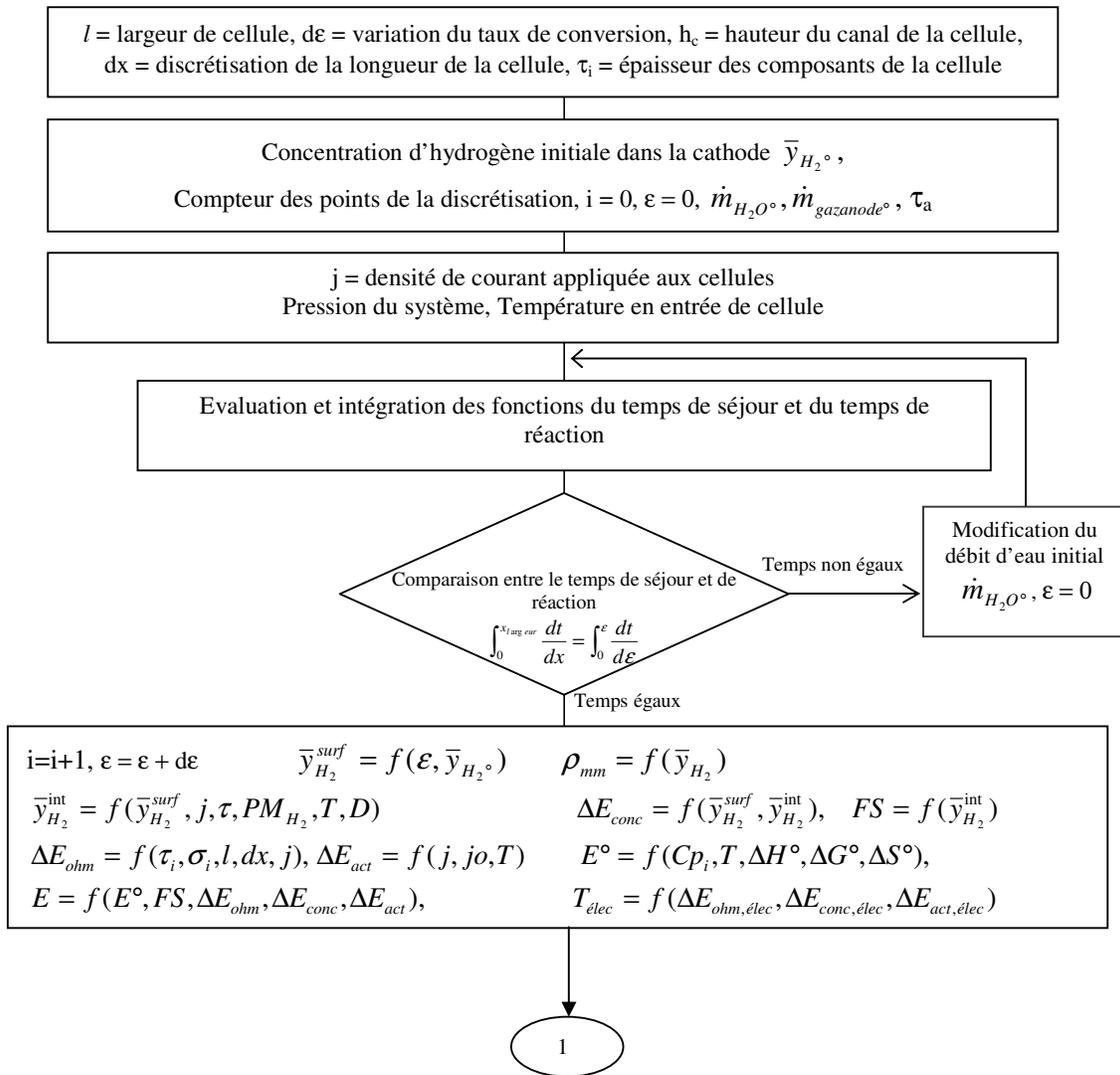


Figure 43. Représentation schématique de la tension et des températures dans la cellule étudiée.

Dans ce chapitre et pour la suite de notre étude, le profil de la tension le long de la cellule sera calculé similairement à celui du chapitre précédent. Mais à présent nous prenons en compte les températures et la chaleur produite pour chaque volume de contrôle. Dans un premier temps, nous évaluerons le profil de la tension dans la cellule puis, ensuite déterminer la tension nominale de la cellule (E_{op}). Cette tension nominale est déterminée à partir de la tension minimale et maximale du profil des tensions et en fonction du taux d'utilisation de la vapeur dans la réaction électrochimique. Si la tension lorsque $\epsilon = \epsilon + \Delta\epsilon$ est inférieur à celui en ϵ (point initial), la tension de fonctionnement sera égal à la tension en ϵ . Mais dans le cas contraire, nous fixerons une valeur de tension égale à la tension en ϵ plus un millième de tension minimal dans la cellule. Ensuite, la tension fixée est examinée le long de la cellule pour vérifier si l'apport d'énergie est suffisant pour assurer la réaction d'électrolyse. Si ce n'est pas le cas, un calcul itératif est réalisé sur la valeur de tension de fonctionnement jusqu'à réaliser l'apport énergétique dans la cellule.

Structure du code de calcul.

Pour déterminer la quantité d'eau introduite dans la cathode, une procédure itérative est suivie afin de résoudre les équations de temps de séjour et temps de réaction qui ont été présentées dans le chapitre IV.2.1.3. Puis, en utilisant la valeur obtenue pour le débit massique initial, nous évaluons le profil de tension et de température de la cellule. Cette façon de calculer facilite aussi l'intégration du présent modèle dans les calculs du procédé EHT (chapitre IV.2.1.5). Nous calculons ensuite le profil de température de la cellule et évaluons si la valeur de la tension de fonctionnement estimée permet d'accomplir la réaction d'électrolyse tout le long de la cellule. Dans le cas où la tension de fonctionnement n'est pas suffisante pour réaliser cette réaction, nous augmentons sa valeur de façon itérative (Diag. 1).



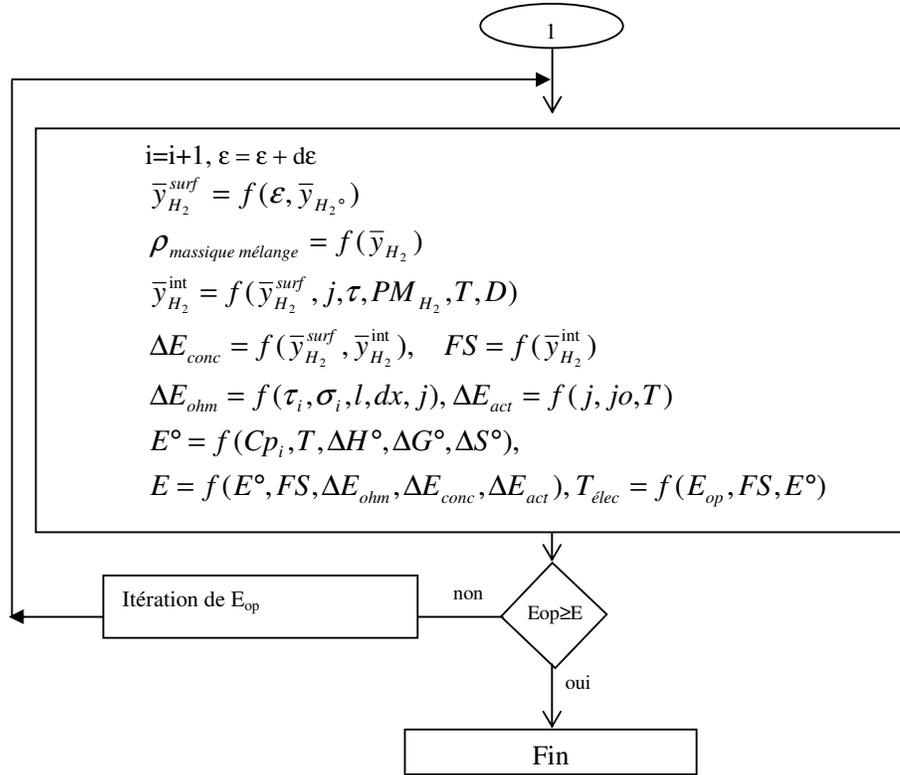


Diagramme 1. Organigramme des étapes de calcul de la tension de fonctionnement.

IV.2.1.4.1 Résultats

Le taux d'utilisation de la vapeur en sortie de la cellule a été fixé à 75%. Dans un premier temps, nous avons validé les résultats des débits massiques initiaux d'eau dans la cellule (chapitre IV.2.1.3). Ensuite, nous présentons les résultats de la modélisation du comportement électrique et thermique des cellules, ainsi que leur tension de fonctionnement. Les caractéristiques et paramètres utilisés pour modéliser le comportement électrique sont ceux d'une cellule non-isotherme de type cathode-support présentés dans le Tableau 19.

Afin de déterminer le profil de la tension et les températures des gaz dans les électrodes, nous avons suivi les étapes présentées dans le diagramme 1. La chaleur produite dans chaque électrode est fonction des surtensions. Les calculs ici réalisés prennent en compte la surtension induite par le matériau choisi pour l'interconnecteur (épaisseur $\tau_{interconnect} = 2 \times 63,5 \times 10^{-6}$ m) (acier F17TNb100h1 [110]), qui présente une conductivité électrique quasi-constante en fonction de la température, ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion. L'équation qui exprime la conductivité de ce matériau en fonction de la température a été présentée précédemment (Eq. 27).

Débit initial de vapeur d'eau dans la cathode

Afin de valider les débits initiaux d'eau dans les cellules, nous avons déterminé les débits initiaux de la vapeur d'eau pour différentes températures et densités de courant. Les valeurs sont détaillées dans le

Tableau 20. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur de celles présentées par Paul-Joseph et al. [83].

Tableau 20. Débits initiaux massiques de la vapeur d'eau dans une cellule d'électrolyse.

Température K	Densité de courant A/m ²	Débit initial d'eau kg/s
1023	500	$2,33 \times 10^{-6}$
	2500	$1,16 \times 10^{-5}$
	5000	$2,33 \times 10^{-5}$
	7500	$3,40 \times 10^{-5}$
1123	500	$2,33 \times 10^{-6}$
	2500	$1,16 \times 10^{-5}$
	5000	$2,33 \times 10^{-5}$
	7500	$3,40 \times 10^{-5}$
1223	500	$2,33 \times 10^{-6}$
	2500	$1,16 \times 10^{-5}$
	5000	$2,33 \times 10^{-5}$
	7500	$3,40 \times 10^{-5}$

Tension de fonctionnement, profils de la tension et des températures

Nous avons calculé le profil thermique des cellules pour différentes valeurs de densité de courant et de température de vapeur en entrée de cellule. Les résultats obtenus par le code de calcul développé sont présentés dans les figures 44 à 47. Ils permettent d'établir la tension à fournir à la cellule et de déterminer la température en sortie de l'électrolyseur en fonction des conditions opératoires du système. Ces valeurs permettront d'évaluer la consommation énergétique du système d'électrolyse et l'influence des conditions opératoires sur le procédé (chapitre V).

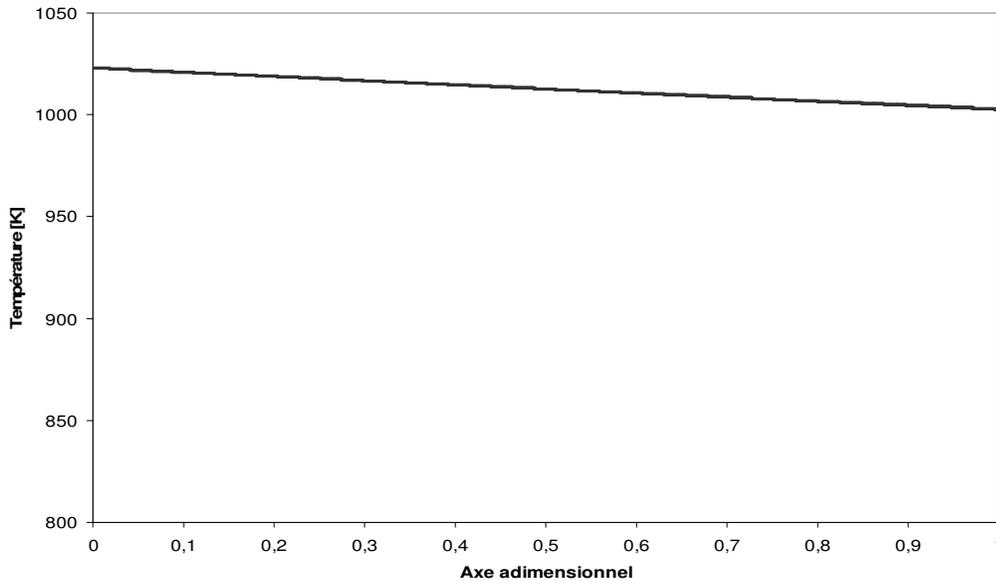


Figure 44. Profil thermique d'une cellule cathode-support à une densité de courant de 2000 A/m², température des gaz en entrée de 1023 K. Tension de fonctionnement calculé $E_{op} = 1,24$ V.

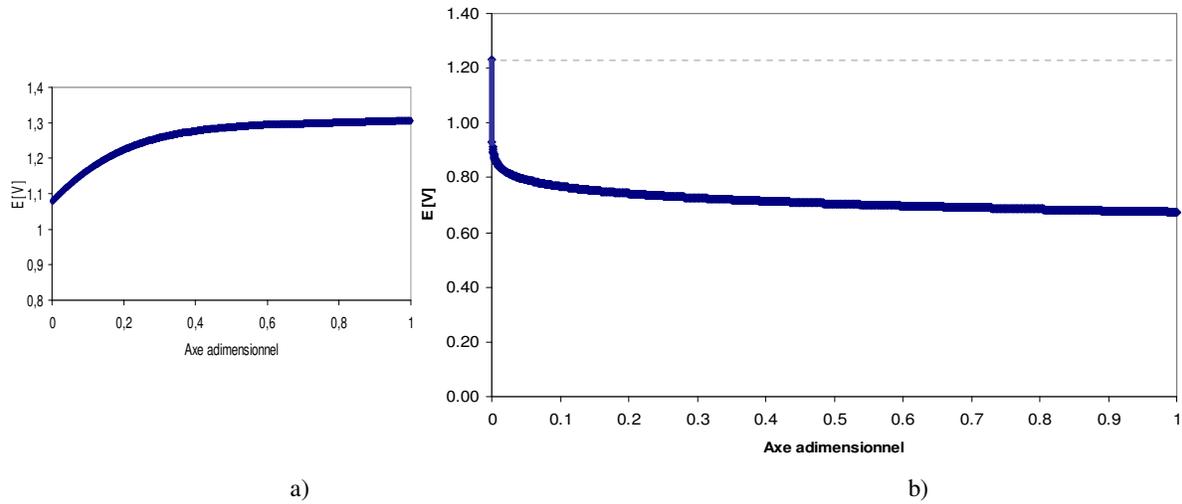


Figure 45. Profil électrique d'une cellule cathode-support à une densité de courant de 2000 A/m², température des gaz en entrée de 1023 K, avant (a) et après (b) détermination de la tension de fonctionnement $E_{op}= 1,24$ V.

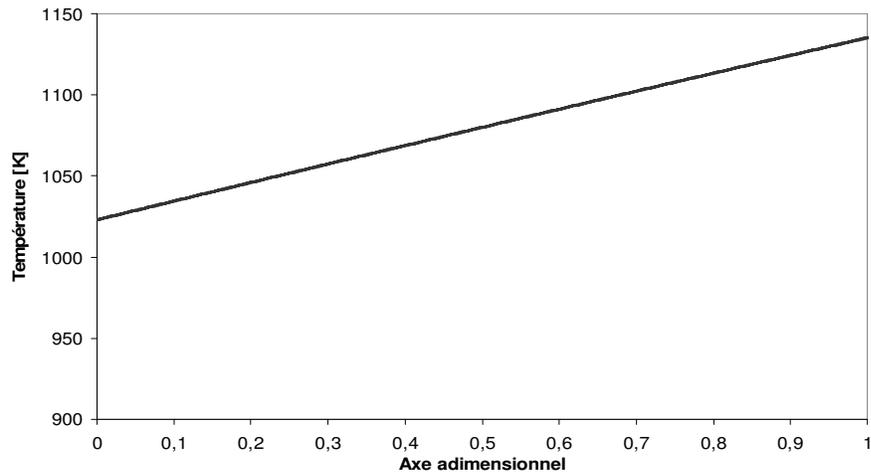


Figure 46. Profil thermique d'une cellule cathode-support à une densité de courant de 10000 A/m², température des gaz en entrée de 1023 K. Tension de fonctionnement calculé $E_{op}= 1,49$ V.

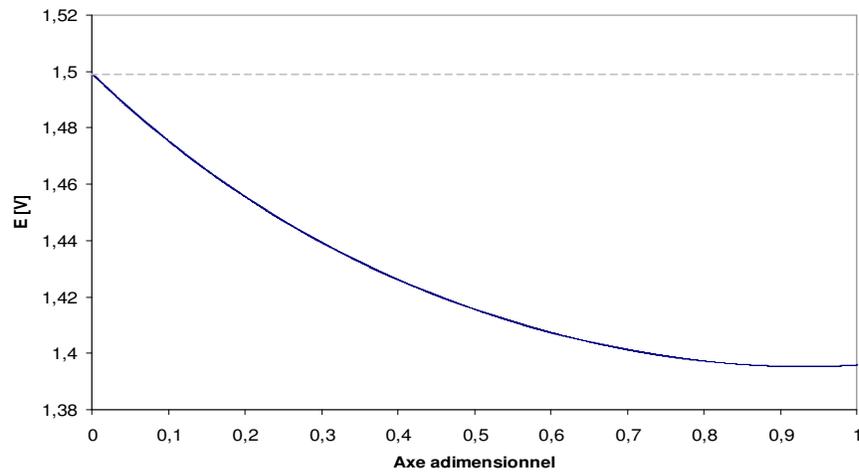


Figure 47. Profil électrique d'une cellule cathode-support à une densité de courant de 10000 A/m², température des gaz en entrée de 1023 K. Tension de fonctionnement calculé $E_{op}= 1,49$ V.

A la densité de courant de 2000 A/m², l'énergie produite dans la cellule autothermique n'est pas suffisante pour maintenir la température des gaz. Ainsi, nous observons un comportement endothermique dans les cellules sur la figure 44 : la température diminue le long de la cellule en raison de la demande d'énergie de la réaction chimique. Cette diminution provoque une diminution de la cinétique de réaction et une augmentation de l'enthalpie libre de la réaction, entraînant ainsi une augmentation de la tension de la réaction d'électrolyse (voir Figure 45 (a)). La tension de fonctionnement calculé étant plus élevée que la valeur de la tension en entrée de la cellule provoque un dégagement d'énergie pour la réaction. Une plus importante tension électrique au sein de la cellule devienne ainsi sa tension nominale qui conduit à des valeurs supérieures à celle en entrée de la cellule et donc une diminution de la tension le long de la cellule nécessaire pour la dissocier l'eau et qui en même temps fournit assez d'énergie pour toute la réaction (voir Figure 45 (b)).

Les résultats présentés dans la figure 46 correspondent à une cellule fonctionnant à une densité de courant de 10 000 A/m². Cette forte densité provoque une surtension importante dans la cellule qui se traduit par une production de chaleur au delà de ce qui est nécessaire à la réaction d'électrolyse. En conséquence, la température des gaz augmente le long de la cellule. Le profil électrique de ce type de cellule diminue le long du système (fig. 47) en raison de l'augmentation de la cinétique d'électrolyse et une diminution de l'enthalpie libre de Gibbs nécessaire pour la réaction.

IV.2.1.5 Intégration au procédé

Nous avons utilisé le code de calcul développé pour décrire le comportement thermique et électrique de l'électrolyseur afin d'intégrer cet équipement dans l'évaluation du schéma du procédé. Pour réaliser ces calculs nous devons préciser :

- les caractéristiques géométriques de la cellule d'électrolyse ;
- le taux de recyclage d'oxygène à l'anode ;
- le taux de conversion d'eau en hydrogène ;
- le débit d'hydrogène à produire par le procédé ;
- la pression du système ;
- et la concentration en hydrogène en entrée des cellules (10% molaire par exemple).

Nous considérons que seul de l'oxygène circulera à l'anode des cellules en tant que gaz de balayage qui permet de faire évacuer l'oxygène produit lors de l'électrolyse. La figure 48 présente les courants en entrée et en sortie de l'électrolyseur.

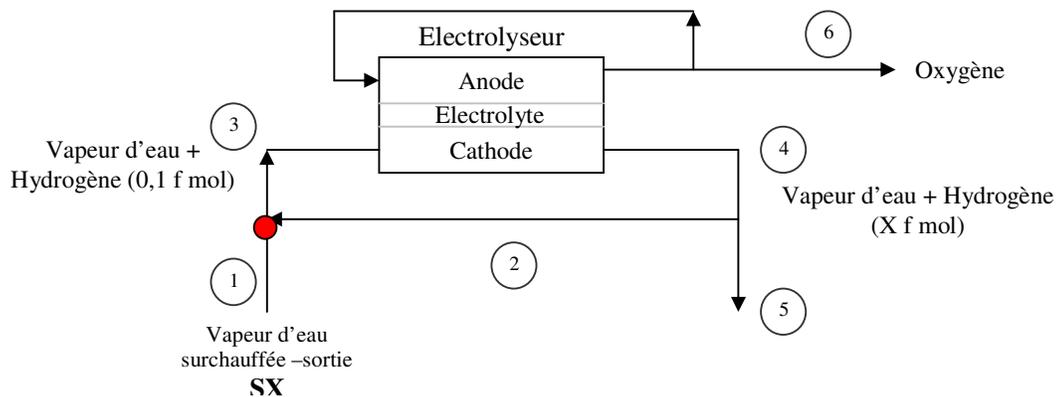


Figure 48. Courants des gaz en entrée et en sortie de l'électrolyseur.

Les débits massiques de la vapeur d'eau, de l'hydrogène et de l'eau circulant dans chacun des courants ont été calculés. Le débit d'hydrogène circulant par le courant (5) est égal au débit défini par la capacité nominale du procédé et sa concentration massique est estimée par l'équation (48) à partir de la concentration molaire de l'hydrogène en sortie de l'électrolyseur.

$$\bar{y}_{H_2} = 1,0 - \frac{1,0}{\frac{y_{H_2}}{1,0 - y_{H_2}} \times \frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}} + 1,0} \quad (48)$$

Les débits totaux des courants (1), (5) et (6) sont déterminés par :

$$\dot{m}_5 = \frac{\dot{m}_{H_2-demandé}}{\bar{y}_{H_2,5}} \quad (49)$$

$$\dot{m}_6 = \dot{m}_{H_2-demandé} \times \frac{M_{O_2}}{M_{H_2}} \quad (50)$$

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_5 + \dot{m}_6 \quad (51)$$

Le débit de vapeur du courant (1) est produit par la source d'énergie thermique, délimitée en rouge sur la figure 29, car il constitue l'alimentation principale de vapeur pour le procédé. Il est mélangé au flux hydrogène-eau du courant (2), qui est obtenu par le recyclage des gaz en sortie de l'électrolyseur, afin d'atteindre la concentration de 10% d'hydrogène en entrée des cellules (nœud marqué en rouge sur la figure 48).

Dimensionnement.

Le nombre de cellules nécessaires pour atteindre une production d'hydrogène fixée ($\dot{m}_{H_2-demandé}$) et la puissance électrique correspondante sont calculés à partir du nombre de moles d'hydrogène produit par cellule. Ceux-ci sont déterminés à partir de la densité de courant imposée aux cellules (j) et leur surface active (S_{act}), ainsi que de la constante de Faraday qui permet de faire le lien entre le courant électrique et l'hydrogène produit. Nous considérons que la surface active d'une cellule est égale à 0,04 m² [130].

$$N_{cellules} = \frac{2F \times 1000}{M_{H_2} j S_{act}} \dot{m}_{H_2-demandé} \quad (52)$$

Nous estimons la puissance installée (MW) de l'électrolyseur en multipliant le nombre de cellules par leur tension de fonctionnement, calculé par le code de calcul de l'électrolyseur, la densité de courant fixée et la surface active de chaque cellule.

$$PW_{tot} = \frac{N_{cellules} \times E_{op} \times j \times S_{act}}{1,0 \times 10^6} \quad (53)$$

IV.2.2 Les échangeurs de chaleur à deux fluides

Dans le procédé, des échangeurs à deux fluides (B1, B2, B3, B4, B6, B7 et B8) sont utilisés pour récupérer la chaleur. Nous supposons des échangeurs de type échangeur compact à plaques avec corrugations [131,132], utilisés lors des transferts de chaleur en systèmes mono- et bi-phasiques [133]. Les échangeurs B1 et B4 sont des échangeurs à moyenne température, B2 et B3 à haute température fabriqués en matériaux plus résistants. La surface d'échange de chaque plaque est supposée égale à 1 m² et la circulation des fluides s'effectue à contre-courant. Parmi ces échangeurs, B8 est le seul à présenter de la condensation d'eau (qui est mélangée avec de l'hydrogène). La méthode DTLM (Annexe A.3) est utilisée pour déterminer le nombre de plaques pour construire chacun des échangeurs. Les échangeurs B7 et B8 ont pour rôle de préchauffer l'eau en entrée du procédé avant d'être vaporisée par la source d'énergie thermique choisie.

IV.2.2.1 Echangeurs monophasiques

Les valeurs de propriétés des gaz nécessaires lors du calcul de la surface d'échange par la méthode DTLM sont estimées aux conditions de température moyenne de fonctionnement pour chaque échangeur. Le schéma et les notations des températures de chaque courant sont présentés dans la figure 49.

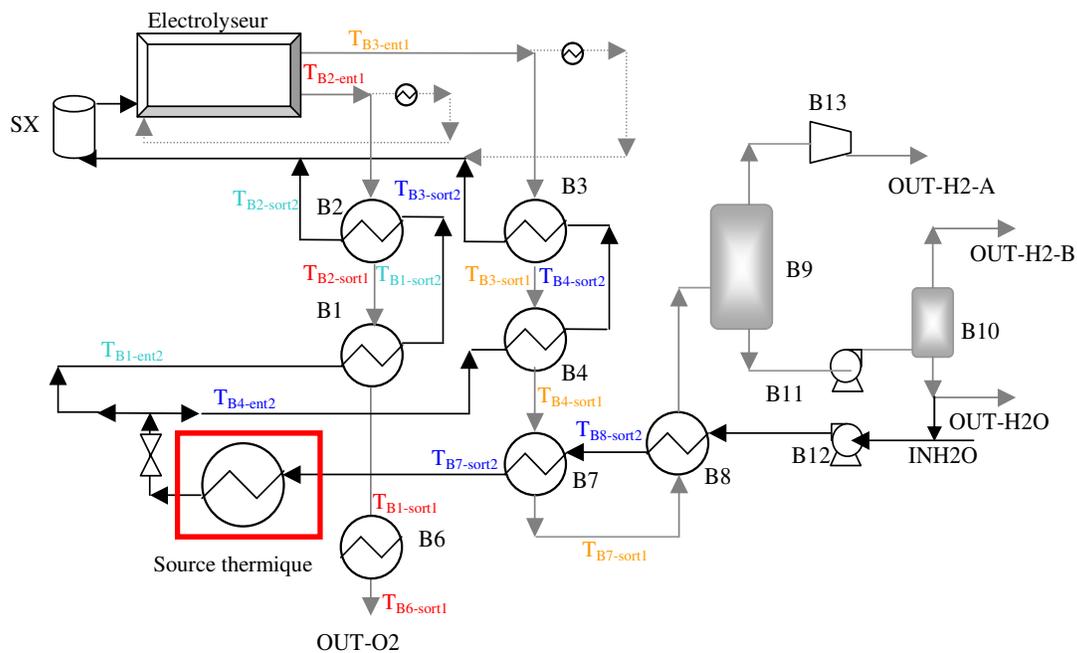


Figure 49. Températures des échangeurs de chaleur monophasiques.

Les températures $T_{B1-ent2}$ et $T_{B4-ent2}$ dépendent de la source d'énergie thermique. La température de sortie de l'oxygène $T_{B6-sort1}$ est fixée à 303 K [79]. La température $T_{B7-sort1}$ a été fixée à la valeur de température d'ébullition de l'eau à la pression opératoire de ce courant, calculée à l'aide de l'équation d'Antoine. La température $T_{B8-sort2}$ dépend de la chaleur échangée dans l'échangeur diphasique et sera précisée dans le chapitre IV.2.2.2. La température $T_{B1-sort1}$ correspond à la celle du courant d'oxygène qui sort du système de récupération de chaleur pour ensuite être introduit dans l'échangeur B6, où il

est refroidi par de l'eau liquide en entrée à 291 K⁹. La température $T_{B7\text{-sort1}}$ correspond à celle de saturation de l'eau à la pression de l'équipement B7. Toutes les autres températures du système sont considérées comme des variables de l'optimisation et seront donc optimisées selon la procédure décrite dans le chapitre V.1.

Nous observons que le débit de vapeur d'eau est divisé en deux courants une fois sortie du générateur de vapeur de la source d'énergie thermique. Chacun des courants de vapeur est surchauffé par la récupération de la chaleur des courants de sortie de l'électrolyseur (oxygène d'une part, mélange hydrogène-eau d'autre part). Le débit de vapeur pour les échangeurs B1 et B2 est défini par l'équation 54, et pour les échangeurs B3 et B4 par l'équation 55, où tx représente le taux de partage du débit principal entre les débits de vapeur d'eau dirigés vers les deux séries d'échangeurs récupérateurs de chaleur.

$$\dot{m}_{H_2O,B1} = \dot{m}_{H_2O,B2} = \dot{m}_1 \times tx \quad (54)$$

$$\dot{m}_{H_2O,B3} = \dot{m}_{H_2O,B4} = \dot{m}_1 \times (1,0 - tx) \quad (55)$$

Dimensionnement

Après avoir spécifié les valeurs des températures des échangeurs du réseau de récupération de chaleur, nous déterminons l'écart de température dans chaque échangeur pour le fluide secondaire afin de calculer ensuite la chaleur échangée :

$$\Delta T_{HX-i} = T_{i\text{-sortie}} - T_{i\text{-entrée}} \quad (56)$$

Contrairement aux échangeurs B1, B2, B3, B4, la chaleur échangée dans les échangeurs B6 et B7 est déterminée en fonction des températures des fluides primaires ou chauds, car les paramètres opératoires du procédé nous imposent déjà certaines températures. En tenant compte des conditions de pression et de température de sortie de l'hydrogène et de l'oxygène qui sont fixées dans le procédé, l'évaluation des températures des fluides froids dans les échangeurs B6 et B7 est faite grâce à un bilan de matière et d'énergie.

Une fois ces écarts déterminés, nous calculons la chaleur échangée à l'aide de l'équation 57.

$$Q_i = m_k \times Cp_k \times \Delta T_k \quad (57)$$

A partir des valeurs de chaleur échangée, des températures pour chaque échangeur et des propriétés thermophysiques des fluides, nous avons calculé la surface des échangeurs à plaques par la méthode DTLM (Annexe A.3).

⁹ Température moyenne des rivières de plaines en France.

Dans le procédé étudié, un seul échangeur présente un changement de phase : B8. La méthode DTLM a été utilisée pour le dimensionner. Cependant, les propriétés des gaz et du liquide ont été estimées dans des conditions approximatives de température moyenne de fonctionnement. L'échangeur en question (cadre vert) et les notations des températures utilisées pour les courants sont présentés sur la figure 50.

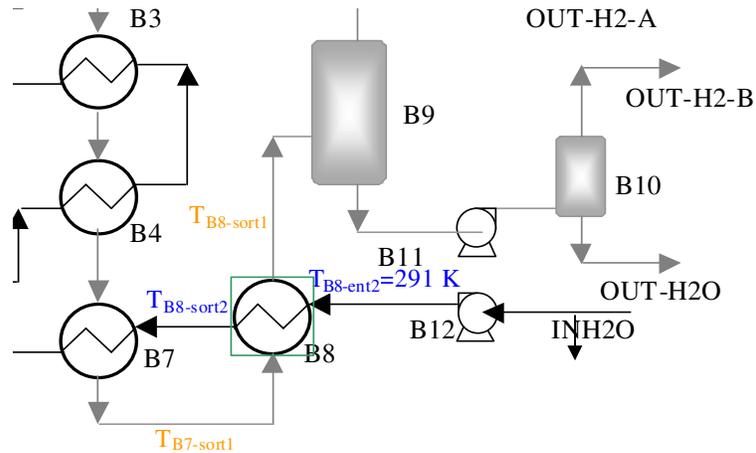


Figure 50. Températures de l'échangeur de chaleur à condensation.

La valeur de la température $T_{B8-sort1}$ est fixée dans un intervalle compris entre 303 K et 313 K afin d'atteindre une pureté en hydrogène supérieure à 99% [79]. La température $T_{B8-sort2}$ est calculée à partir du bilan de matière et d'énergie sur l'échangeur B8, car toutes les températures à l'exception de celle-ci sont connues. Cet échangeur permet de préchauffer l'eau, alimentée à une température de 291 K, jusqu'à des températures supérieures ou égales à 373 K (voir chapitre V.2). La valeur précise de la température dépend de la chaleur échangée et récupérée de la condensation de l'eau mélangée à l'hydrogène.

Dimensionnement

Pour le dimensionnement de cet échangeur, l'énergie échangée a été estimée à l'aide de la chaleur contenue dans chacun des courants, en entrée et en sortie du mélange $H_2 - H_2O$, en tenant compte de l'équilibre de phases aux températures données. Nous considérons qu'à la température $T_{B7-sort1}$ le mélange hydrogène-eau est présent en phase gazeuse homogène (cette température est celle du fluide primaire en entrée de l'échangeur B8 et est égale à la température de saturation de l'eau pure), tandis qu'à la température $T_{B8-sort1}$ (303 K) un mélange de phases Liquide-Vapeur est présent. A partir des résultats de la chaleur récupérée par la condensation, des températures pour chaque échangeur et des données des propriétés thermophysiques des fluides dans les deux phases du système, nous avons calculé la température $T_{B8-sort2}$, puis la surface des échangeurs à plaques par la méthode DTLM (Annexe A.3).

L'échangeur électrique SX utilisé dans le procédé est un surchauffeur qui permet d'atteindre la température de la vapeur d'eau optimale en entrée de l'électrolyseur, si celle-ci n'est pas atteinte lors de la récupération de chaleur. La consommation d'électricité pour surchauffer la vapeur par effet Joule est calculée et seul son coût opératoire a été inclus dans les calculs du coût de production d'hydrogène (figure 51).

Lors du recyclage d'une partie du mélange H₂-H₂O (voir figure 48), si la température du courant de recyclage (2) est inférieure à celle en entrée de l'électrolyseur, un surchauffeur électrique supplémentaire sera inclus dans le procédé. Il en sera de même, pour le recyclage d'oxygène dans l'anode. Ces équipements sont notés B-AUX sur la figure 51. Dans le cas contraire, si la température du mélange de gaz est supérieure à celle en entrée, on ne consommera pas plus d'énergie dans le procédé et la température en entrée sera celle atteinte par le mélange des courants.

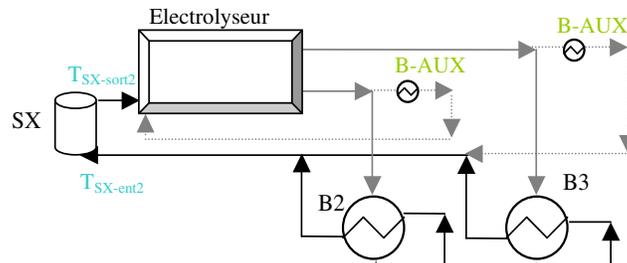


Figure 51. Schéma de l'échangeur électrique.

IV.2.4 Les pompes

Deux pompes centrifuges en acier 316L [83] sont utilisées dans le procédé (figure 52). La première pompe (B12) a pour rôle de porter l'eau d'alimentation (INH₂O) à la pression opératoire du système et d'assurer une surpression pour compenser les pertes de charge subies en amont de l'électrolyseur provoquées dans les échangeurs B1, B2, B3, B4, B7 et B8.

La deuxième pompe (B11) a pour rôle d'introduire de l'eau recyclée à la pression opératoire du procédé (OUT-H₂O) en prenant en compte la pression perdue lors du passage du mélange hydrogène-eau (fluide primaire) par les échangeurs B1, B2, B3, B4, B7 et B8 (aval de l'électrolyseur).

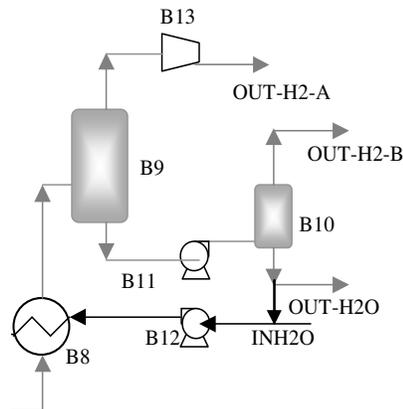


Figure 52. Pompes et compresseurs utilisés dans le procédé EHT.

Dimensionnement

Les puissances des pompes B11 et B12 est calculée en fonction de la densité de l'eau liquide et des valeurs de pression le long du procédé. Dans un premier temps, nous avons déterminé la perte de pression des fluides lorsqu'ils circulent par les plaques des échangeurs (Eq. 58) afin de calculer ensuite la surpression nécessaire pour le procédé. La valeur du coefficient de frottement 'f', indispensable pour déterminer la perte de pression le long des plaques des échangeurs utilisés, est déterminée à partir du nombre de Reynolds (Annexe A.3).

$$\Delta P_i = 2f\rho_i \left(\frac{\dot{m}_i}{\frac{NP}{2,0}\rho_i A} \right)^2 \frac{1,0}{Dh} \quad (58)$$

Les puissances des pompes sont déterminées à partir des valeurs de perte pression, de pression atmosphérique, de pression opératoire du procédé, de débit massique et de densité des gaz. Nous rappelons que nous réalisons le dimensionnement des pompes pour compenser la perte de charge dans les échangeurs des fluides gazeux. Nous surestimons cette puissance de 20% pour le dimensionnement. Les indices 'i' (Eqs. 59 et 60) indexant les variables de débit massique, de perte de pression et de densité, correspondent aux fluides utilisés dans les équipements cités.

$$PW_{pompe.B11} = \frac{1,2 \times \dot{m}_i \times (\sum_{f.sec} \Delta P_i)}{\rho_i} \quad (59)$$

$$PW_{pompe.B12} = \frac{1,2 \times \dot{m}_i \times (\sum_{f.prim} \Delta P_i + P_{sys} - P_{atm})}{\rho_i} \quad (60)$$

IV.2.5 Le compresseur

Suivant [83] un compresseur (B13) en acier 316L de type piston est utilisé dans le procédé (figure 52). Ce compresseur a pour rôle de comprimer l'hydrogène produit à la pression demandée en sortie du procédé, qui a été fixée à 3,0 MPa [79] pour toutes les sources d'énergie thermique qui fournissent une vapeur à des pressions opératoires inférieures ou égales à celle-ci. Pour des pressions supérieures, la pression en sortie du procédé sera égale à celle de la vapeur introduite dans le procédé EHT. Nous rappelons que la pression opératoire de l'électrolyseur doit rester dans des limites acceptables (cf. valeurs de pression étudiées à ce jour [78]). Le débit massique d'hydrogène est celui estimé en sortie du séparateur ballon B9 et une composition en hydrogène d'environ 99,7% molaire est atteinte.

Dimensionnement

La pression en entrée du compresseur est égale à la pression du courant sortant du séparateur ballon B9 (figure 52), qui est estimée par la différence entre la pression de l'électrolyseur et les pertes de charge dans les échangeurs de chaleur situés entre l'électrolyseur et le compresseur. La puissance du compresseur de type isentropique (Eq. 61) a été calculée en prenant en compte la chaleur spécifique de l'hydrogène à la température en entrée pour estimer le coefficient γ [134] (Eq. 62) :

$$PW_{\text{compresseur}} = \frac{\gamma R (273,15 + T_{\text{entrée}})}{\gamma - 1,0} \times \left[\left(\frac{P_{\text{sortie}}}{P_{\text{entrée}}} \right)^{\frac{\gamma-1,0}{\gamma}} - 1,0 \right] \times \frac{\dot{n}_{\text{entrée}}}{PM_{\text{entrée}}} \quad (61)$$

$$\gamma = \frac{R}{Cp_{H_2}} \quad (62)$$

IV.2.6 Les séparateurs ballons

Nous proposons la séparation de ces gaz par des séparateurs ballons (figure 53) en équilibre de phases, afin de séparer l'eau de l'hydrogène. Deux séparateurs sont utilisés dans le procédé. Le premier, B9, est le plus important car tout le débit d'hydrogène et d'eau est introduit pour atteindre des concentrations d'hydrogène supérieures à 99% en phase gazeuse. Le deuxième séparateur, B10, est plutôt un récupérateur des traces d'hydrogène qui sortent mélangées avec l'eau en bas du premier séparateur. Le fait d'augmenter la pression de cette eau pour la réintroduire dans le procédé à l'aide de la pompe B11, fait déplacer l'équilibre des phases, libérant ainsi les traces d'hydrogène contenues dans le courant.

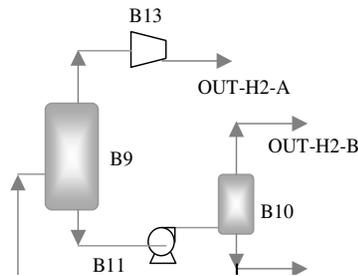


Figure 53. Séparateurs utilisés dans le procédé EHT.

La modélisation de ces séparateurs a été réalisée à partir des résultats obtenus dans la simulation de l'équilibre de phases hydrogène-eau à l'aide du logiciel Aspen+™. Le modèle thermodynamique choisi est PSRK (Predictive Soave Redlich Kwong). Nous avons simulé un séparateur à des valeurs de pression fixées entre 0,1 et 8,0 MPa. A chacune des valeurs de pression étudiées, un balayage en température entre 288 K et 338 K a permis de déterminer les concentrations molaires des gaz en phase liquide et gazeuse. En sortie du procédé ici étudié, la température de l'hydrogène ne dépassera pas les 338 K, valeur qui correspond à la limite fixée dans l'estimation des équilibres de phases. Les résultats obtenus quant à la concentration en hydrogène et les équations générales pour les modéliser sont présentés dans les figures 54 et 55.

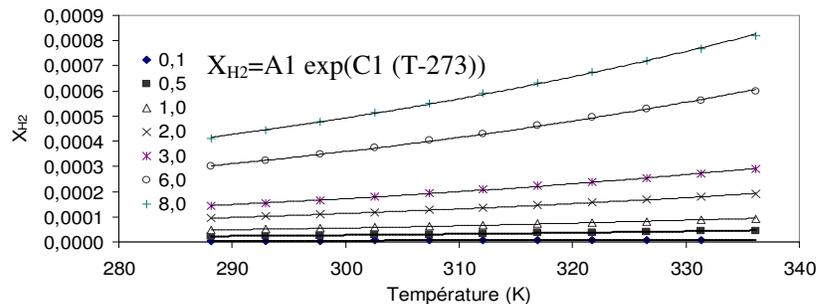


Figure 54. Fraction molaire d'H₂ en phase liquide, fonction de P MPa et de la température.

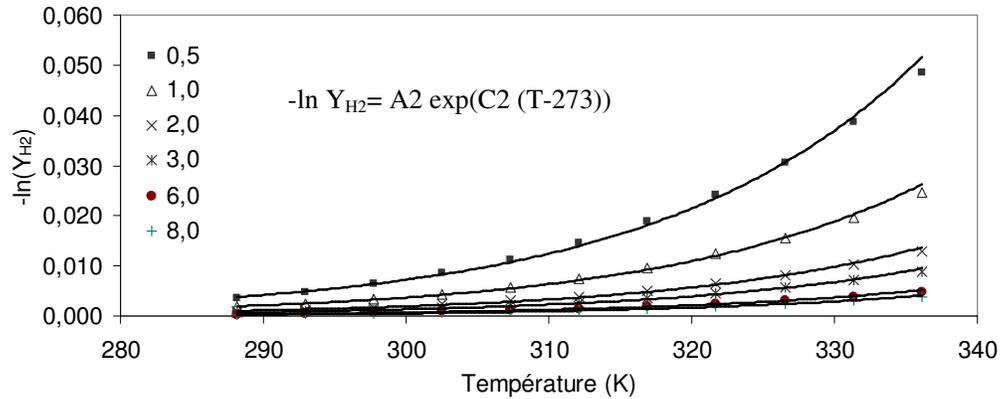


Figure 55. Fraction molaire d'H₂ en phase gazeuse en fonction de la pression et de la température.

Des équations exponentielles ont été choisies pour représenter la variation de la concentration molaire d'hydrogène dans chacune des phases en fonction de la température du système. A partir des coefficients des équations, des corrélations ont été développées pour estimer simultanément la relation entre la concentration molaire d'hydrogène et la température et la pression (figures 56 et 57).

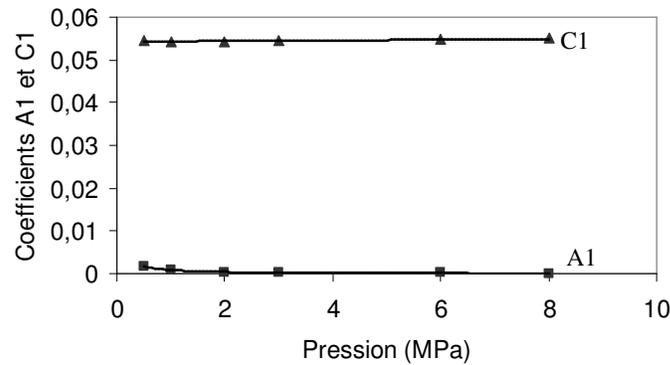


Figure 56. Coefficients des équations de fraction molaire d'hydrogène en fonction de la pression. Phase liquide.

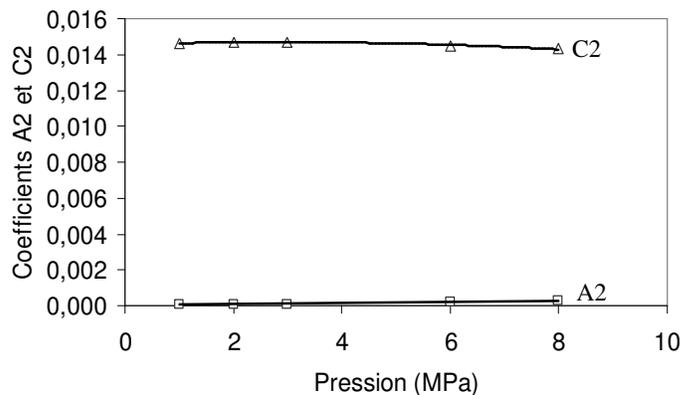


Figure 57. Coefficients des équations de fraction molaire d'hydrogène en fonction de la pression. Phase gazeuse.

Les équations obtenues pour chacun des coefficients (A1, A2, C1, C2) sont :

$$A1 = 4 \times 10^{-6} \times P + 5 \times 10^{-7} \quad (63)$$

$$A2 = \exp^{-(0,0079 \times P^{-0,9583})} \quad (64)$$

$$C1 = -2 \times 10^{-7} \times P^2 + 9 \times 10^{-6} \times P + 0,0146 \quad (65)$$

$$C2 = 0,0543 \times \exp^{0,0001 \times P} \quad (66)$$

Nous avons calculé l'erreur entre les valeurs des concentrations données par Aspen+™ et celles calculées à l'aide des équations développées. Les valeurs de concentration d'hydrogène dans la phase gazeuse présentent un écart relatif inférieur à 0,5% ; celles en phase liquide présentent un écart inférieur à 15%. Pour mesurer l'influence de l'écart des valeurs de concentration d'hydrogène en phase liquide, nous avons déterminé la fraction molaire vaporisée dans le ballon (Eq. 67). Nous avons constaté un écart maximal de 0,5% entre les valeurs obtenues à l'aide du logiciel Aspen+™ et celles calculées. Les valeurs de fraction molaire des gaz dans les deux phases ont été utilisées pour déterminer l'enthalpie et la chaleur du courant qui quitte l'échangeur B6, puis ensuite pour dimensionner les pompes et compresseurs en aval des séparateurs ballons.

$$FV = \frac{z_{H_2} - x_{H_2,eq}}{y_{H_2,eq} - x_{H_2,eq}} \quad (67)$$

IV.3 Etude économique des équipements

Dans ce chapitre, nous présentons les hypothèses et les méthodes suivies afin de déterminer les coûts d'investissement et les coûts de consommation énergétique des équipements du procédé EHT à partir de leur dimensionnement qui a été présenté au chapitre IV.2. Les données économiques sont pour la plupart basées sur les travaux de Paul-Joseph [83] et du DoE (Département de l'Energie des Etats-Unis) [135]. La consommation énergétique est estimée par unité de temps afin d'intégrer tous les coûts de consommation énergétique et de calculer l'énergie totale consommée durant l'exploitation de l'unité de production (chapitre V).

Dans le cas des électrolyseurs, en l'absence de données complémentaires, le coût d'investissement est supposé égal au coût des cellules sans d'autres frais d'installation. Dans le cas des équipements fonctionnant à des températures élevées (surchauffeur électrique, échangeurs B2 et B3), nous avons supposé que leur durée de vie égale à celle de l'unité de production d'hydrogène (autrement dit, aucun remplacement de composants autres que l'électrolyseur n'est supposé nécessaire pendant la durée d'exploitation).

Considérant le retour d'expérience existant quant au chiffrage de l'investissement des échangeurs de chaleur, des pompes et des compresseurs, nous avons déterminé leur coût d'investissement et installation en s'appuyant sur la méthode de Chauvel [82] (ou méthode pré-estime). Cette méthode a été développée à l'Institut Français du Pétrole dans les années 70. Elle s'appuie sur des prix

d'équipements estimés au moyen de méthodes spécifiques dont les données de base sont constituées à partir du schéma de procédé.

La méthode permet de calculer :

- le prix de base $C_{i,base}$ de l'équipement : il correspond à des appareillages standard en acier ordinaire et il dépend généralement d'un seul paramètre dimensionnel ;
- le prix réel $C_{i,réel}$. Le prix de base est corrigé pour tenir compte de conditions particulières telles que matériau choisi : $C_{i,réel} = C_{i,base} \left(\sum \text{facteurs}_{eq} \right)$

Le coût d'investissement $C_{i,X}$ est ensuite calculé au moyen de deux facteurs correctifs fg et fc. fg, appelé facteur de montage de référence, corrige le prix de base de chaque appareil afin de fournir une estimation du coût de l'appareil installé. La valeur de fg varie en fonction du type d'équipement (échangeurs de chaleur, compresseurs, etc.) et du poste de montage (tuyauteries, instrumentation, équipement électrique, etc.). Néanmoins ce facteur ne varie pas en fonction du prix de l'appareil. Il est alors pondéré par un second facteur, fc, appelé coefficient de correction.

Pour un groupe d'équipements du même type (échangeurs, pompes, compresseurs, ballons de séparation), le coût d'investissement est évalué en ajoutant le prix de base installé (1^{er} terme) et le facteur de complexité (2^{ème} terme) :

$$C_{i,X} = fg \times fc \times C_{i,base} + (C_{i,réel} - C_{i,base})$$

Finalement,

$$C_{i,X} = C_{i,base} \left(fc \times fg + \sum \text{facteurs}_{eq} - 1,0 \right) \quad (68)$$

L'investissement des transformateurs électriques, des redresseurs de courant et des séparateurs ballons a été estimé en fonction de valeurs présentées dans la littérature pour différentes tailles d'équipement.

IV.3.1 L'électrolyseur

Coût d'investissement

L'investissement des cellules nécessaires durant une période d'exploitation de l'unité de production est calculé à partir de la valeur de puissance électrique nécessaire aux cellules d'électrolyse (PW_{tot}), de la densité de courant, et d'un coût d'investissement de référence des cellules. Le coût des cellules estimé à 170 \$/kW est la valeur présentée par Thijssen [135] en tant qu'objectif du DoE (Department of Energy USA) pour des cellules de densité de puissance égale 0,4 W/cm². A partir de ces données et tenant en compte d'un ratio de devises \$/€ de 0,8 [136], nous avons déterminé le coût surfacique des cellules à 544 €/m². Le coût d'installation pour ces équipements n'est pas considéré pour le moment en raison de l'absence de retour d'expérience. Néanmoins, pour une estimation précise du coût de production de l'hydrogène par l'EHT, ce coût ne pourra pas être négligé.

$$C_{i,electrol} = 1000 \times PW_{tot} \times 170 \frac{\$}{kW} \times 0,8 \frac{\$}{\text{€}} \quad (69)$$

Compte tenu de la durée de vie des cellules inférieure à la durée d'exploitation de l'unité de production, nous avons intégré un coût de remplacement déterminé de même à l'aide de l'équation (69) mais actualisé pour l'année d'exploitation où le changement de cellules est réalisé.

Le fonctionnement de l'électrolyseur requiert également des transformateurs moyenne et basse tension ainsi que des redresseurs de courant pour contrôler la tension et le courant électrique fournis aux cellules [83]. Leurs coûts ont été calculés en fonction de la puissance installée de l'électrolyseur (PW_{tot}) et du coût de base des équipements préconisé par la société Optimized Program Service, Inc. (OPS) en 2004 [83], mis à jour et exprimé en euros par MW (équations 70-72).

$$C_{i,transf-MT} = PW_{tot} \times 13100 \quad (70)$$

$$C_{i,transf-BT} = PW_{tot} \times 13500 \quad (71)$$

$$C_{i,redresseurs} = PW_{tot} \times 16500 \quad (72)$$

L'investissement total des équipements auxiliaires à l'électrolyse est la somme des coûts précédents :

$$C_{ielec} = C_{i,transf-BT} + C_{i,redresseurs} + C_{i,transf-MT} \quad (73)$$

Coût de consommation énergétique

Les coûts opératoires de l'électrolyseur sont liés à la consommation électrique réelle de cet équipement, elle-même évaluée à partir de ses caractéristiques électriques (densité de courant j , tension E , surface des cellules S_{elec} et nombre de cellules nécessaires $N_{cellules}$) et du coût du kWh électrique :

$$C_{o,electrol} = \frac{E \times j \times S_{elec} \times N_{cellules}}{1000} \times C_{kWh} \quad (74)$$

IV.3.2 Les échangeurs de chaleur à deux fluides

Nous rappelons que la méthode Chauvel a été utilisée pour déterminer le coût d'investissement des échangeurs de chaleur (installés) étudiés dans ce chapitre. Le coût de base des échangeurs est déterminé en fonction du coût d'investissement surfacique et de la surface d'échange de chaleur. Rappelons que les échangeurs sont de type à plaques (de 1 m² de surface par plaque) et la méthode DTLM permet de déterminer la surface totale nécessaire dans chacun de ces équipements.

IV.3.2.1 Echangeurs monophasiques

Coûts d'investissement

Les valeurs des surfaces des échangeurs et leurs températures de fonctionnement (chapitre IV.2.2) ont servi à la détermination des coûts d'investissement. Nous avons sélectionné les matériaux pour la fabrication des échangeurs en accord avec les hypothèses d'une précédente étude effectuée au CEA

[83] : deux types d'acier inoxydable sont choisis en se basant sur la température maximale de fonctionnement, les aciers INCONEL 601 (B2 et B3 pour des températures > 973 K) et INCONEL 690 (B1 et B4 pour des températures < 973 K).

Une fois le matériau choisi, nous déterminons le coût surfacique de base des échangeurs (€/m²) en fonction de la température moyenne de l'échangeur (Annexe A.4) à l'aide de l'équation (75). Cette expression a été développée à partir des valeurs de coût surfacique pour des échangeurs de chaleur construits avec des matériaux INCONEL de la littérature [83] :

$$C_{inv-HX\ INCONEL601,i} = -11,556 \times (T_{moy} - 273,15) + 9931,2 \quad (75)$$

$$C_{inv-HX\ INCONEL690,i} = -0,1049 \times (T_{moy} - 273,15) + 156,78 \quad (76)$$

Utilisant la méthode Chauvel pour déterminer le coût installé de ces échangeurs, il s'établit à partir de l'équation (77) mettant en œuvre des facteurs correctifs spécifiques. Nous y trouvons la correction par montage (fg) et générale (fc), ainsi que les facteurs de correction estimés en fonction de la température de fonctionnement (ftemp) et des matériaux de construction (fmater) (Annexe A.4) :

$$C_{inv-HX,i} = (c_{inv-HX\ INCONEL Y,i} S_{HX,i}) \times (f_{c\ HX,i} f_{g\ HX,i} + f_{temp\ HX,i} f_{mater\ HX,i} - 1,0) \quad (77)$$

Coûts de consommation énergétique

La chaleur échangée entre les fluides dans les échangeurs B1, B2, B3, B4 et B7 ne présente aucun coût lié à une consommation d'énergie extérieure puisque la chaleur du procédé est récupérée. L'échangeur B6, où l'oxygène est refroidi par de l'eau utilitaire, est le seul échangeur qui présente un coût opératoire. Nous supposons que le coût du kWh d'énergie thermique (c_{kWhth}) perdu est égal à celui de la source d'énergie thermique choisie pour produire la vapeur. Ainsi le coût de fonctionnement de l'échangeur B6 est déterminé par ce coût d'énergie thermique et la quantité de chaleur dégagée du courant d'oxygène en sortie de l'usine :

$$C_{op-HX,B6} = c_{kWhth} Q_{B6} \quad (78)$$

IV.3.2.2 Echangeurs diphasiques

Coûts d'investissement

Les résultats du dimensionnement et les températures de fonctionnement de l'échangeur B8 ont servi à la détermination de son coût d'investissement. Le choix des matériaux de construction de cet échangeur reste l'INCONEL 690. Les facteurs nécessaires pour l'estimation du coût installé par la méthode Chauvel sont identiques à ceux utilisés dans le chapitre précédent et le coût d'investissement pour l'échangeur B8 est déterminé à l'aide des équations (76) et (77).

Coûts de consommation énergétique

Nous supposons que la chaleur échangée entre les fluides de l'échangeur n'engendre pas de coût de consommation énergétique car elle est récupérée du procédé.

IV.3.3 L'échangeur thermique électrique

Coûts d'investissement

Le surchauffeur SX assure l'échauffement du fluide par effet Joule. Nous avons négligé son coût d'investissement parce qu'il est d'au moins deux ordres de grandeur inférieur au coût des autres échangeurs du procédé et que l'évaluation réalisée n'a pas une telle précision. Nous supposons que la durée de vie de cet équipement sera égale à celle de l'unité de production, bien qu'une importante dégradation serait envisageable compte tenu de son fonctionnement à haute température.

Coûts de consommation énergétique

Ces coûts sont liés à la consommation électrique par les résistances de l'échangeur. Dans le cas de l'échangeur SX (figure 51), la consommation d'énergie électrique est fonction de la différence entre la température de la vapeur mélangée avec le courant recyclé d'hydrogène-eau (qui est égale à celle en sortie du réseau de récupération de chaleur) et celle nécessaire en entrée des cellules, et du coût du kWh électrique (c_{kWh_e}) :

$$C_{op,SX} = \dot{m}_1 C_{p_{H_2O,G,SX}} \left[tx \times (T_{in\ elec} - T_{B2-sort2}) + (1,0 - tx) \times (T_{in\ elec} - T_{B3-sort2}) \right] \times c_{kWh_e} \quad (79)$$

Dans le cas des échangeurs qui surchauffent le mélange hydrogène-eau et l'oxygène recyclés en entrée de l'électrolyseur (B-AUX figure 51), nous déterminons les débits du mélange H₂-H₂O et le coût de surchauffage à l'aide de la valeur du débit de gaz du courant (2) de la figure 48, qui est calculé à partir du bilan d'hydrogène et celui global entre les courants (1) à (5) et la concentration du courant (2), qui équivaut à celle en sortie des cellules (déterminée par le code de calcul développé pour l'électrolyseur). Le débit d'oxygène recyclé est fixé à 50% de l'oxygène en sortie [83].

$$\dot{m}_2 = \frac{(\dot{m}_1 - \dot{m}_5) \bar{y}_{H_2,3} + \dot{m}_5 \bar{y}_{H_2,5}}{\bar{y}_{H_2,5} - \bar{y}_{H_2,3}} - \dot{m}_5 \quad (80)$$

Le coût opératoire pour fournir de la chaleur à chacun des deux courants précédents est calculé par l'équation 81, qui comprend les débits massiques des gaz recyclés de la sortie des cellules vers l'entrée (\dot{m}_k), leur chaleur spécifique et la température à atteindre.

$$C_{op,B-AUX} = c_{kWh_e} \times \sum \dot{m}_k C_{p_k} (\Delta T_k) \quad (81)$$

IV.3.4 Les pompes

Coûts d'investissement

Nous avons déterminé l'investissement de base des pompes en fonction de la puissance nécessaire ($PW_{pompe,i}$) pour atteindre la pression opératoire du procédé et pour compenser les pertes de charge mentionnées précédemment. L'équation 82 a été développée à partir des données des coûts d'investissement pour les pompes en acier 316L présentées par Paul-Joseph [83] (Annexe A.4). Cette équation permet de lier la puissance des pompes à leurs coûts de base.

$$C_{inv-base,pompe_i} = 808,19 \times \left(\frac{PW_{pompe,i}}{0,98} \right)^{0.2724} \quad (82)$$

L'investissement des équipements installés a été déterminé suivant la méthode multiplicative de Chauvel (Annexe A.4). Nous y utilisons la correction par montage (fg) et générale (fc) pour les pompes, ainsi que le facteur de correction lié au matériau de construction des pompes ($fmater$).

$$C_{inv,pompe,i} = C_{inv-base,pompe_i} (fc_{pompes} \times fg_{pompes} + fmater_{pompes} - 1,0) \quad (83)$$

Coûts de consommation énergétique

Le coût de consommation d'énergie des pompes est déterminé à partir de leur consommation électrique et du coût de l'énergie électrique (Eq. 84). Considérant que leur puissance est exprimée en W, nous convertissons cette puissance en kW.

$$C_{op,pompe,i} = \frac{PW_{pompe,i}}{1000} C_{kWh} \quad (84)$$

IV.3.5 Le compresseur

Coûts d'investissement

L'investissement de base du compresseur est estimé à l'aide de l'équation 85, qui a été développée à partir des données de coûts d'investissement des compresseurs en acier 316L [83] (Annexe A.4). Cette équation utilise la valeur de puissance nécessaire pour compenser les pertes de charge provoquées dans les échangeurs récupérateurs de chaleur et pour atteindre la pression d'hydrogène en sortie d'usine.

$$C_{inv-base,compress} = 16030 \times PW_{compress}^{0.4411} \quad (85)$$

Le coût d'investissement total du compresseur est déterminé par la méthode multiplicative de Chauvel (Eq.86). La correction inclut le montage (fg), le facteur de correction lié au matériau de construction du compresseur ($fmater$) et celui de correction générale (fc) pour les pompes sont utilisés (Annexe A.4)..

$$C_{inv,compress} = C_{inv-base,compress} (f_{c,compress} \times f_{g,compress} + f_{mater,compress} - 1,0) \quad (86)$$

Coûts de consommation énergétique

Comme pour le calcul du coût opératoire des pompes, le coût relatif au fonctionnement du compresseur est calculé en fonction de la puissance et du coût du kWh électrique :

$$C_{op,compress} = PW_{compress} C_{kWh_e} \quad (87)$$

IV.3.6 Les séparateurs ballons

Coûts d'investissement

Nous avons adopté une approche simple pour déterminer le coût des séparateurs ballons. A partir de valeurs d'investissement des différents séparateurs présentées par Paul-Joseph [83] (Annexe A.4), nous avons étudié l'influence du débit massique du mélange gaz-liquide en entrée des séparateurs ballons sur le coût d'investissement, conduisant ainsi à l'équation (88).

$$C_{inv,flash,i} = 674697 \times \dot{m}_{flash,i}^{0,4009} \quad (88)$$

Coûts de consommation énergétique

Nous supposons que le séparateur est adiabatique et isotherme, ce qui conduit à la séparation des phases en entrée du ballon sans modifier leur état d'équilibre. Ces hypothèses conduisent à ne pas consommer d'énergie pour la séparation et donc à un coût énergétique égal à zéro.

IV.3.7 Energie thermique consommée par la vaporisation de l'eau

Nous avons présenté dans le chapitre III.2 la valeur du kWh thermique en fonction de la source d'énergie thermique associée au procédé EHT. Pour les sources nucléaires, nous rappelons que ce coût est fonction du rendement du réacteur, alors que pour les sources de type biomasse et déchets, il est plutôt déterminé en fonction de la taille de l'unité d'incinération (qui est fonction du débit d'hydrogène demandé dans le procédé EHT). Nous avons calculé :

- la consommation d'énergie thermique pour la production de vapeur à partir de la chaleur de vaporisation nécessaire,
- des valeurs des températures en entrée de la source d'énergie thermique (après avoir récupéré une partie de la chaleur dans le préchauffeur B7)
- et de la vapeur produite T_{source} , (qui correspond à celle indiquée par $T_{B1-ent2}$ et $T_{B4-ent2}$).

Dans certains cas et en fonction de la source d'énergie thermique, la température de la source (T_{source}) est égale à la température de saturation de l'eau à la pression opératoire du procédé.

$$C_{op,thermique} = \dot{m}_1 [Cp_{H_2O_l} (T_{sat} - T_{B7-sort2}) + \Delta H_{H_2O,source}^{vap} + Cp_{H_2O_g} (T_{source} - T_{sat})] \times C_{kWh_{th}} \quad (89)$$

IV.4 Détermination du coût de production d'hydrogène

La détermination du coût de production est réalisée à partir des tous les coûts d'investissement du procédé, des coûts opératoires des équipements et de la production actualisée d'hydrogène (l'actualisation permet de prendre en compte la préférence pour le présent : 1 € dépensé aujourd'hui n'est pas équivalent à 1 € dépensé dans dix ans). Par la suite, nous retiendrons l'équation (90) pour déterminer le coût optimisé de l'hydrogène produit. Cette équation regroupe tous les termes de coût d'investissement et d'opération de l'unité de production d'hydrogène décrite précédemment, tel que dans les travaux sur la technico-économie réalisés auparavant au CEA [137].

$$CTA = \frac{\sum_t [(C_{investissement})_t + (C_{i,electrol})_t + (C_{conso,th})_t + (C_{conso,elec})_t] (1 + \tau)^{-t}}{\sum_t [H_t (1 + \tau)^{-t}]} \quad (90)$$

Les termes intervenant dans l'équation (90) sont calculés à partir des équations établies dans les chapitres précédents et divisés en trois groupes :

- les coûts d'investissement des équipements autres que l'électrolyseur (Eqs. 91-96)

$$C_{i,exch} = \sum_1^{n,exch} C_{inv-HX_i} \quad (91)$$

$$C_{i,pompe} = \sum_1^{n,pompe} C_{inv,pompe_i} \quad (92)$$

$$C_{i,compres} = C_{inv,compress} \quad (93)$$

$$C_{i,flash} = \sum_1^{n,flash} C_{inv,flash,i} \quad (94)$$

$$C_{i,elec} = C_{i,transf-MT} + C_{i,transf-BT} + C_{i,redresseurs} \quad (95)$$

- le coût d'investissement global de l'électrolyseur, qui dépend des nombre de fois qu'il sera remplacé durant le temps d'exploitation de l'usine.
- les coûts liés à la consommation d'énergie thermique (conso,th) et électrique (conso,elec) durant le fonctionnement de l'unité de production.

$$C_{conso,th} = (C_{op,thermique} + C_{op-HX,B6}) te \quad (96)$$

$$C_{conso,elec} = (C_{op,SX} + C_{op,B-AUX} + C_{op,electrol} + C_{op,pompe,i} + C_{op,compress}) te \quad (97)$$

D'autres coûts tels que les autres composantes du coût d'investissement, d'exploitation, la maintenance ne sont pas pris en compte dans le présent modèle. En effet l'objectif principal de notre étude est l'analyse de l'impact de la source d'énergie thermique sur la compétitivité. Ce travail ne prétend donc pas donner une évaluation absolue du coût de production d'hydrogène mais des tendances à retirer de valeurs relatives. Nous intégrerons néanmoins ces autres composantes dans une étude rapide d'ordre de grandeur au chapitre V.2.9.

IV.5 Conclusion

Nous avons présenté le schéma de procédé proposé dans ce travail et la méthodologie de dimensionnement et de chiffrage économique des équipements nécessaires. Etant donné que l'électrolyseur est la partie centrale du procédé, une attention particulière y a été portée. La modélisation du comportement électrique et thermique de cet équipement a été réalisée à l'aide d'un code de calcul développé en FORTRAN. Deux types de cellules ont été étudiés : cathode-support et électrolyte-support. Les résultats ont été validés à partir de ceux présentés dans la littérature et les écarts existants ont été identifiés et expliqués. L'influence de la pression sur le comportement de l'électrolyseur a aussi été étudiée. Plus la valeur de pression est importante, plus la tension nécessaire dans la cellule augmente, mais cet effet s'atténue aux fortes pressions.

Après avoir validé les résultats du modèle, nous l'avons intégré au code de calcul qui inclut tous les autres équipements du procédé, afin de mettre en œuvre la procédure d'optimisation avec la méthode Adaptive Random Search qui sera explicitée au chapitre suivant. L'intégration d'une modélisation fine de l'électrolyseur dans une procédure d'optimisation technico-économique est une contribution originale de notre travail.

Le calcul de l'investissement des équipements et leurs coûts de consommation énergétique a été précisé dans cette section. Le chapitre suivant intégrera l'ensemble de ces résultats couplant source thermique et procédé de production d'hydrogène.

V Optimisation du procédé de production d'hydrogène par EHT

L'optimisation technico-économique de l'installation complète est réalisée grâce à la méthode « Random Adaptive Search », proche des méthodes stochastiques, dans le but de minimiser le coût de production de l'hydrogène (évalué à partir de l'équation 90). Cette optimisation intègre le dimensionnement et le chiffrage économique des équipements utilisés dans le procédé EHT, tel que présenté dans les chapitres IV.2 et IV.3. L'objectif final étant d'apprécier l'intérêt des différentes sources thermiques et leur impact sur le coût de production d'hydrogène, un modèle économique simplifié est mis en œuvre. Rappelons que ce travail ne prétend pas donner une évaluation absolue du coût de production mais plutôt des tendances pour le coût de production d'hydrogène.

Le lien entre procédé et source thermique s'effectue de la façon suivante :

- Le débit de production d'hydrogène de l'usine est imposé. Il aura un impact sur le coût du kWh thermique. Dans le cas du couplage avec les unités d'incinération de biomasse et déchets ménagers, le débit a une influence sur la taille de l'unité d'incinération. Dans le cas de l'utilisation de l'énergie thermique issue des réacteurs nucléaires, rappelons que le coût du kWh est évalué en fonction du rendement électrogène. La valeur de perte de rendement électrogène du réacteur est calculée selon les techniques de production de vapeur proposées (chapitre III.2), puis fixée avant de réaliser l'optimisation du procédé.
- La pression du procédé (et donc la pression d'électrolyse) est fixée par la pression de la source. Une pression minimale en sortie pour l'hydrogène est imposée à 3,0 MPa. Des compresseurs en sortie du procédé permettent de compenser les pertes de charge et d'atteindre cette pression donnée. Si la pression de la source est supérieure à 3,0 MPa, on retiendra cette valeur comme consigne de sortie.
- La température de la vapeur produite par la source résulte de l'étude réalisée au chapitre III.2. L'apport de la source thermique est complété par de la récupération interne du procédé afin de préchauffer et de vaporiser l'eau en entrée jusqu'à la température requise. Cette récupération interne est exploitée au maximum.

Nous présenterons dans un premier temps la méthode d'optimisation utilisée pour déterminer le coût de production minimal, puis les résultats pour un cas de référence et pour le couplage aux différentes sources d'énergie thermique envisagées (caractérisées par la pression et température de la vapeur, Tableau 16, chapitre III.3). La discussion des résultats obtenus sera axée principalement sur l'influence de la source d'énergie thermique choisie pour vaporiser l'eau.

Pour terminer, une étude de sensibilité permettant d'identifier l'influence de différents paramètres sur le coût de production a été conduite afin de compléter notre travail. Les variables considérées sont :

- la taille de l'installation ;
- la densité de courant ;
- le coût d'investissement de l'électrolyseur ;
- la durée de vie de l'électrolyseur ;
- le coût de l'énergie électrique ;
- le type de cellule (cathode ou électrolyte support).

Enfin les autres composantes de coût ont été intégrées dans une analyse succincte.

V.1 Méthode « Adaptive Random Search »

L'objectif de l'optimisation est de minimiser le coût de production d'hydrogène en prenant en compte l'investissement et la consommation énergétique des équipements du procédé. La méthode utilisée pour déterminer cet optimum est l'« adaptive random search method » [138,139,140], qui est une méthode utilisée dans l'optimisation des systèmes multivariés et évite de considérer comme optimaux les minima locaux pour la fonction étudiée.

Cette méthode consiste dans un premier temps à former des vecteurs réponses contenant toutes les variables clés du système et à leur attribuer des valeurs aléatoires au sein d'un intervalle donné. Après l'évaluation de la fonction coût pour tous les vecteurs créés, on classe les résultats afin de déterminer la valeur maximale, minimale et moyenne de la fonction. On retient les vecteurs donnant les résultats les plus proches de la valeur minimale de la fonction objectif pour constituer de nouveaux intervalles réduits (15% du nombre de vecteurs donnant comme résultats des valeurs comprises entre la valeur moyenne et la valeur minimale). Le vecteur présentant la meilleure valeur pour la fonction est également conservé à chaque redimensionnement de l'intervalle. Le programme d'optimisation est arrêté lorsque l'écart entre la valeur minimale de la fonction objectif et sa valeur moyenne est inférieur à $\xi = 10^{-5}$ ou bien lorsqu'un nombre d'itérations maximales préalablement défini (=100) est atteint.

Nous avons observé dans les chapitres précédents que, pour la plupart des équipements, la température et le débit massique des gaz sont les variables clés pour leur dimensionnement et fonctionnement. Par exemple, les propriétés électriques des matériaux de l'électrolyseur et l'enthalpie libre de la réaction d'électrolyse dépendent de la température opératoire. Ceci aura un impact sur la consommation électrique et l'investissement des cellules. Le dimensionnement des échangeurs B1, B2, B3 et B4 dépend des températures à leurs extrémités, celles-ci conditionnent aussi le choix des matériaux de construction (INCONEL 601 ou 609).

Les variables retenues pour l'optimisation du coût de production d'hydrogène sont donc les températures et le débit de vapeur d'eau à surchauffer par l'oxygène ou le mélange hydrogène-eau sortant de l'électrolyseur. Chaque vecteur à évaluer pour notre modélisation est alors composé de dix variables clés : $T_{B1-sort1}$, $T_{B2-sort1}$, $T_{B1-sort2}$, $T_{B2-sort2}$, $T_{B3-sort1}$, $T_{B4-sort1}$, $T_{B4-sort2}$, $T_{B3-sort2}$, T_{inelec} et tx (taux de partage du débit de vapeur produite par la source d'énergie thermique entre les échangeurs de chaleur côté oxygène et ceux côté mélange hydrogène-eau). Les autres températures résultent des bilans de matière et d'énergie dans les équipements. Les intervalles supposés pour chacune des températures et pour le taux de partage des débits de gaz sont :

$T_{B1-sort1}$	$T_{B1-ent2}-873$ K
$T_{B2-sort1}$	873-1103 K
$T_{B1-sort2}$	873-1103 K
$T_{B2-sort2}$	873-1103 K
$T_{B3-sort1}$	873-1103 K
$T_{B4-sort1}$	$T_{B4-ent2}-873$ K
$T_{B4-sort2}$	873-1103 K
$T_{B3-sort2}$	873-1103 K
T_{inelec}	1053-1103 K
tx	0,4-0,9

Les intervalles de température sont définis par la température de la vapeur d'eau produite par les diverses sources d'énergie thermique ($T_{B1-ent2}$ et $T_{B4-ent2}$), et les limites d'utilisation des aciers choisis dans la conception des échangeurs de chaleur (873 K et 1103 K). L'intervalle de tx est supposé entre 0,4 et 0,9 pour limiter l'espace de recherche.

Comme nous l'avons mentionné, les composantes du vecteur sont choisies aléatoirement au sein de ces intervalles mais en tenant compte des contraintes qui respectent la logique de transfert de chaleur du fluide le plus chaud vers le plus froid :

$$\begin{aligned} T_{inlec} &> T_{B1-sort2} > T_{B2-sort2} \\ T_{B2-sort2} &> T_{B2-sort1} > T_{B1-sort2} > T_{B1-sort1} \\ T_{B3-sort2} &> T_{B4-sort2} > T_{B4-sort1} \end{aligned}$$

D'autre part, la valeur du coefficient de transfert de chaleur global, lié à la température des fluides dans l'échangeur (calculée hors résistivité thermique de matériaux de construction des échangeurs), est une contrainte additionnelle supposée d'une valeur inférieure à 1,2 kW/m²-K. Cette valeur maximale correspond au retour d'expériences disponible à l'heure actuelle [131]. Ce coefficient est calculé par la méthode DTLM (Annexe A.3). Des pénalités sur le coût d'hydrogène ont été imposées lorsque la valeur ne respectait pas cette contrainte afin d'éliminer plus rapidement les solutions ne la respectant pas. Le nombre de vecteurs évalués à chaque itération a été fixé à 500 [141].

V.2 Résultats et étude paramétrique

V.2.1 Cas de référence

L'optimisation du coût de production a été réalisée dans un premier temps pour le cas d'un couplage avec un réacteur rapide sodium (cas qui sera supposé et appelé par la suite « cas de référence » où la source de vapeur est soutirée directement du circuit tertiaire à 2,0 MPa, 484 K). Le choix de cette source en tant que « cas de référence » est basé sur le fait que la température de la vapeur produite est la plus faible parmi les sources étudiées et d'autre part, le potentiel de production d'hydrogène de cette source correspond au plus important (chapitre III.2). Les paramètres retenus dans le cas de référence pour les différentes comparaisons sont présentés dans le Tableau 21. Les cellules sont à *cathode-support* dans un premier temps, type de cellule qui a été étudié dans le chapitre IV.2.1. La valeur de production de 1,5 kg/s a été choisie comme valeur médiane de l'intervalle retenu pour l'étude de sensibilité (chapitre V.2.3). La durée de vie des électrolyseurs supposée égale à 5 ans correspond à la durée d'utilisation de l'électrolyseur avant son remplacement. Il s'agit d'une valeur très optimiste par rapport aux durées de vie des cellules étudiées actuellement. La dégradation de performances et la fatigue mécanique des matériaux durant cette période ne sont pas prises en compte (cette hypothèse sera retenue dans tous les calculs de ce chapitre). Seul un remplacement est considéré. L'usine de production d'hydrogène serait construite en 3 ans et ensuite serait en fonctionnement durant une période de 30 ans, sans nécessiter d'autre remplacement que celui de l'électrolyseur.

Tableau 21. Paramètres de référence pour le calcul du coût de production d'hydrogène.

Débit d'hydrogène produit	1,5 kg/s
Pression opératoire	2,0 MPa
Température de la vapeur produite (source d'énergie thermique)	484 K SFR
Température en sortie de l'oxygène et de l'hydrogène	303 K
Température de l'eau fraîche	291 K
Pression de l'hydrogène en sortie du système	3,0 MPa
Durée de vie de l'électrolyseur	5 ans
Taux de conversion dans l'électrolyseur	0,75
Densité de courant	3500 A/m ²
Disponibilité de l'unité de production	80 %
Taux d'actualisation	6 %
Période d'investissement	3 ans
dont	
1ère année	15 % de l'investissement
2ème année	35 % de l'investissement
3ème année	55 % de l'investissement
Durée de vie de fonctionnement	30 ans
Coût du MWh électrique	40 €

Le rendement global du procédé a été estimé en prenant en compte l'énergie produite et stockée dans l'hydrogène ($PCS_{H_2} \dot{m}_{H_2}$), l'énergie utilisée pour vaporiser l'eau (PW_{source}), celle nécessaire au surchauffage (PW_{SX}), à l'électrolyse (PW_{tot} originellement en MW et transformée en kW), aux compresseurs ($PW_{compress}$) et aux pompes (PW_{pompes} originellement en W et transformée en kW). Ces valeurs sont calculées conformément à ce qui a été exposé au chapitre IV.2. Dans tous les cas, l'énergie électrique est traduite en énergie thermique en fonction du rendement du procédé produisant l'électricité (supposé de 39% pour le calcul ci-dessous, en se basant sur le rendement d'un SFR).

$$\eta_{eff,PCS} = \frac{PCS_{H_2} \dot{m}_{H_2}}{PW_{source} + \frac{PW_{SX}}{\eta_{rend,elec}} + \frac{PW_{tot} \times 1000}{\eta_{rend,elec}} + \frac{PW_{compress}}{\eta_{rend,elec}} + \frac{PW_{pompes}}{\eta_{rend,elec} \times 1000}} \quad (98)$$

Les valeurs calculées pour le rendement sont d'environ 39%. Les résultats obtenus en détail pour ce cas de référence sont présentés dans le Tableau 22.

Tableau 22. Résultats du cas de référence.

Température de vapeur (K) $T_{B1-ent2} = T_{B4-ent2}$	484			
Pression de la vapeur (bar)	20			
Coût du MWh thermique (€)	15,6			
$T_{B2-sort2}$ (K)	984,5	$T_{B4-sort1}$ (K)		616,1
T_{inelec} (K)	1076,9	$T_{B1-sort1}$ (K)		618,6
$T_{B3-sort2}$ (K)	986,0	tx		0,59
$T_{B3-sort1}$ (K)	941,4	$T_{B2-ent1}$ (K) = $T_{B3-ent1}$ (K)		986,8
$T_{B2-sort1}$ (K)	958,6	$T_{B8-sort2}$ (K)		377,8
$T_{B4-sort2}$ (K)	915,0	$T_{B7-sort2}$ (K)		411,4
$T_{B1-sort2}$ (K)	909,5			
Concentration hydrogène en sortie d'électrolyseur	0,775			
Tension de la cellule (V)	1,26			
Nombre de cellules	$1,03 \times 10^6$			
Puissance installée de l'électrolyseur (MW)	183			
Puissance des échangeurs de chaleur (MW):				
	B1	11,6	B6	28,3
	B2	2,1	B7	4,1
	B3	0,7	B8	57,9
	B4	17,0		
Puissance du surchauffeur SX (MW)	5,7			
Puissance du compresseur (kW)	572			
Investissement d'équipements (hors électrolyseur) M€	14,6			
Investissement initial de cellules d'électrolyseur M€	38,8			
Coût de l'électricité (€/MWh)	40,0			
Pureté de l'hydrogène	99,78%			
Pression de l'hydrogène (bar)	30			
Coût de production d'H₂ (€/kg)	1,9			

Nous observons que la température optimale de fonctionnement des cellules (T_{inelec}) est comprise dans les valeurs moyennes de l'intervalle (~1077 K). Le taux de partage du débit de vapeur à surchauffer par les courants de sortie de l'électrolyseur favorise la récupération de chaleur du courant hydrogène-eau et présente une valeur de 0,59. Cela est confirmé par la quantité de chaleur globalement récupérée du mélange hydrogène-eau dans les échangeurs B3 et B4 supérieure à celle échangée par les échangeurs B1 et B2. Les coefficients de transfert de chaleur sont compris dans un intervalle allant de 550 à 1190 kW/m²-K. D'autre part, la puissance de l'échangeur B6 reste très importante (perte d'énergie dans le courant d'oxygène). Cette perte provient de la consigne de température fixée à 303 K pour l'oxygène sortant de l'unité de production, mais on pourrait envisager de récupérer ce gaz pour la combustion dans le cas de la biomasse et de déchets ménagers.

D'un point de vue énergétique, les contributions ont été identifiées. Pour présenter des grandeurs homogènes, nous avons converti l'énergie électrique en énergie thermique en supposant un rendement électrogène de notre source d'électricité égal à 39%. Dans la figure 58 nous présentons nos résultats.

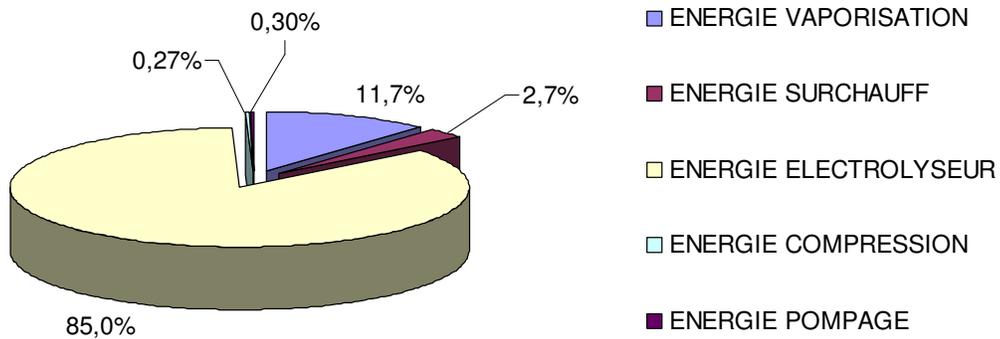


Figure 58. Contribution des différents postes de consommation énergétique dans l'énergie totale de l'usine EHT.

La consommation d'énergie la plus importante est celle de l'électrolyseur, suivie de l'énergie nécessaire à vaporiser l'eau. Cette dernière correspond à l'énergie apportée par la source d'énergie étudiée, qui dans ce cas serait un réacteur nucléaire SFR. L'énergie de surchauffe de la vapeur entre la température de sortie du réseau de récupération de chaleur (côté oxygène et hydrogène) et celle nécessaire dans les cellules ($T_{B3-sort2}$, $T_{B2-sort2}$ et T_{inelec}) est le troisième poste de consommation énergétique. Cette contribution est due à la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter de presque 100 K la température de la vapeur d'eau.

Par ailleurs, nous avons déterminé la contribution des coûts de la consommation énergétique thermique et électrique et celle de l'investissement de l'usine dans le coût de production de l'hydrogène. Les résultats sont présentés dans la figure 59. Nous y observons que la contribution de l'énergie électrique est de 77%, alors que l'investissement et la consommation d'énergie pour vaporiser l'eau ont des parts très proches aux alentours de 12%. Ces valeurs nous permettent de supposer que le choix de la source d'énergie thermique, qui a une influence directe sur les coûts d'investissement des échangeurs récupérateurs (via la température de source) et sur le coût de la vaporisation (via le coût du MWh thermique) aura un faible impact (chapitres V.2.2 – V.2.7).

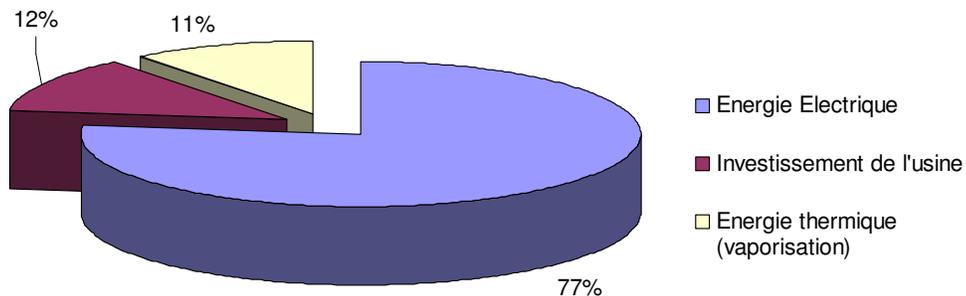


Figure 59. Contribution des différents postes dans le coût de production d'hydrogène.

La contribution de l'investissement des équipements, y compris celui correspondant aux cellules d'électrolyse, est présentée dans la figure 60. Nous rappelons que la durée de vie des électrolyseurs a

été supposée de 5 ans pour le cas de référence et qu'elle jouera un rôle important dans la contribution à l'investissement total (chapitre V.2.6).

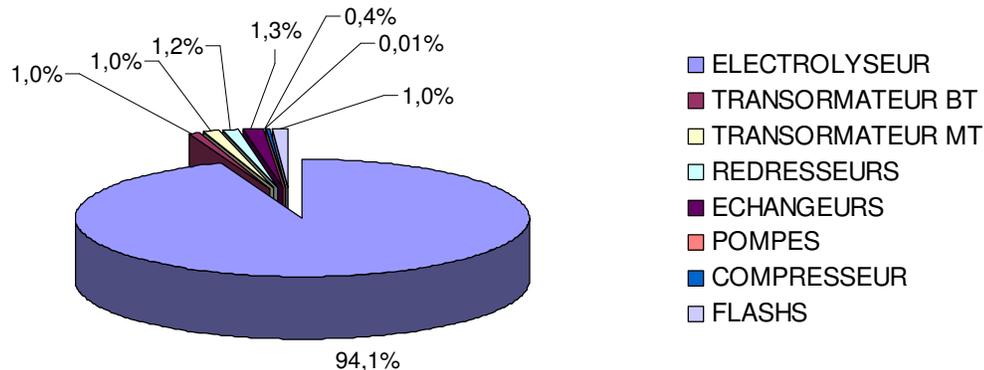


Figure 60. Contribution des différents investissements dans l'investissement total de l'usine EHT.

L'investissement de l'électrolyseur pour toute la durée d'exploitation de l'unité de production est le poste le plus important dans l'investissement total suivi de l'investissement des échangeurs de chaleur (ce dernier poste sera étudié dans les chapitres ultérieurs). Cependant, les investissements des échangeurs de chaleur à plaques retenus sont fortement inférieurs à ceux des échangeurs tubescalandres rencontrés dans la littérature [83]. Compte tenu de la grande influence de l'investissement de l'électrolyseur dans le total investi, nous étudierons son impact sur le coût de production d'hydrogène dans le chapitre V.2.5.

Le coût de production doit être pris avec précaution en raison des incertitudes de l'évaluation : il existe a minima une incertitude de $\pm 30\%$ sur les coûts d'investissement de par la méthode mise en œuvre [82], la durée de vie supposée des électrolyseurs dans cette étude reste fortement optimiste par rapport au retour d'expérience actuel, la consommation d'énergie électrique est supposée stable sur toute la durée de vie de l'électrolyseur et le coût de ce dernier n'inclut pas de frais d'installation. En outre, le modèle économique retenu est un modèle simplifié. Rappelons que l'objectif n'est pas l'évaluation précise du coût de production de l'hydrogène mais l'étude de l'impact de la nature de la source thermique et l'identification de paramètres clés pour la compétitivité du procédé.

V.2.2 Impact de la source d'énergie thermique

Dans le chapitre III.2, nous avons proposé le couplage de sources d'énergie à basse température avec le procédé EHT : l'incinération de la biomasse, des déchets ménagers et les réacteurs nucléaires EPR et SFR. Nous présentons dans ce chapitre l'étude de l'influence de la source d'énergie thermique sur le coût de production d'hydrogène pour une gamme de température de la vapeur d'eau produite par la source entre 484 K et 713 K. De même que pour le cas de référence, nous avons intégré chaque source au procédé pour évaluer leur impact sur le coût de production d'hydrogène. Dans le Tableau 21 sont présentés les résultats pour les différentes sources : variables optimisées et coût de production d'hydrogène correspondant (le coût de production est précisé avec trois chiffres significatifs afin de distinguer les sources). Le coût de l'énergie électrique est fixé à 40 €/MWh dans tous les cas afin de mieux apprécier l'influence de la source d'énergie thermique sur le procédé.

Pour les unités d'incinération de biomasse, nous avons supposé de la biomasse à un prix de 8,3 €/tonne présentant un PCS de 19 MJ/kg, avec un taux d'humidité de 10% et 6% de teneur en hydrogène dans sa composition.

Tableau 23. Résultats de l'optimisation du procédé couplé à différentes sources d'énergie thermique(1,5kg H₂/s).

	SFR	EPR	EPR	Biomasse	Déchets
Température de vapeur (K) $T_{B1-ent2} = T_{B4-ent2}$	484	523	503	623	713
Pression de la vapeur (bar)	20	40	30	20	40
Coût du MWh thermique (€)	15,6	12,8	12,8	16,5	21,5
$T_{B2-sort2}$ (K)	989,5	992,6	1020,4	990,5	994,0
T_{inelec} (K)	1076,9	1080,2	1077,5	1077,7	1082,3
$T_{B3-sort2}$ (K)	986,1	983,0	988,0	988,4	987,4
$T_{B3-sort1}$ (K)	941,4	945,3	1032,2	965,1	965,8
$T_{B2-sort1}$ (K)	958,6	906,0	952,1	958,4	925,3
$T_{B4-sort2}$ (K)	915,1	939,9	1015,0	957,4	954,9
$T_{B1-sort2}$ (K)	909,6	891,6	913,5	955,5	918,4
$T_{B4-sort1}$ (K)	616,2	690,4	745,1	750,5	781,7
$T_{B1-sort1}$ (K)	618,6	644,1	610,9	752,5	786,8
τ_x	0,59	0,66	0,56	0,72	0,58
$T_{B2-ent1}$ (K) = $T_{B3-ent1}$ (K)	986,8	990,7	989,1	992,0	994,8
$T_{B8-sort2}$ (K)	377,8	380,2	379,7	378,7	379,8
$T_{B7-sort2}$ (K)	411,5	421,4	438,5	444,3	447,5
Coût électricité (€/MWh)	40	40	40	40	40
Purété de l'hydrogène	99,78%	99,88%	99,85%	99,89%	99,88%
Pression de l'hydrogène (bar)	30	40	40	40	40
Coût de production d'H₂ (€/kg)	1,93	1,88	1,87	1,83	2,09

Nous confirmons que la chaleur récupérée dans les échangeurs B7 et B8 (fig. 50) permettrait le préchauffage de l'eau alimentée pour être ensuite vaporisée. Cette récupération permettra de réduire la perte de rendement des réacteurs nucléaires suite au soutirage de vapeur (chapitre III.2.3) et de diminuer la consommation de biomasse et déchets dans le préchauffage de l'eau avant d'être évaporée. D'un point de vue économique, les résultats de coût de production d'hydrogène sont présentés dans la figure 61. On constate que la source d'énergie thermique présente un impact globalement faible sur le coût de production d'hydrogène.

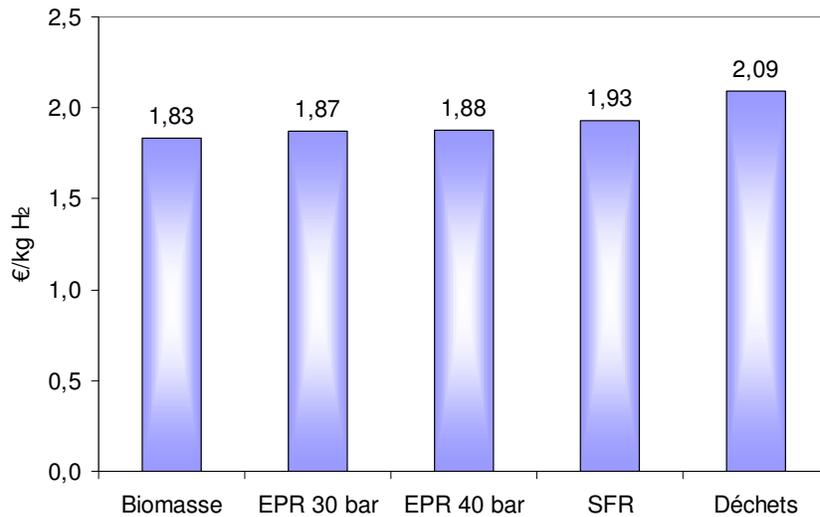


Figure 61. Coût de production d'hydrogène pour différentes sources d'énergie à une densité de courant de 3500 A/m² et une demande en hydrogène de 1,5 kg/s.

Essayons de dissocier les différents effets en jeu. Dans le tableau 23, les températures calculées pour le fonctionnement de l'électrolyseur ' T_{inelec} ' varient peu comparativement aux variations des températures de la vapeur d'eau produite pour chacune des sources. Cela signifie que la température opératoire optimale de l'électrolyseur à la densité de courant indiquée est d'environ 1080 K quelle que soit la source d'énergie thermique. Les caractéristiques de l'énergie thermique produite par chacune des sources (température, pression et coût) (chapitre III) n'influent pas fortement sur l'optimum opératoire de la cellule. Néanmoins, lorsque la température de source est plus élevée la température d'électrolyse est légèrement supérieure, ce qui conduit à une consommation électrique moindre. En revanche, la consommation d'énergie thermique est plus importante. La consommation électrique étant le poste le plus important, si la source d'énergie thermique permet d'atteindre une température plus élevée le coût de production est globalement réduit, dans la mesure où le coût du MWh thermique n'augmente pas fortement. C'est ce que l'on constate en comparant le cas du SFR et de la biomasse.

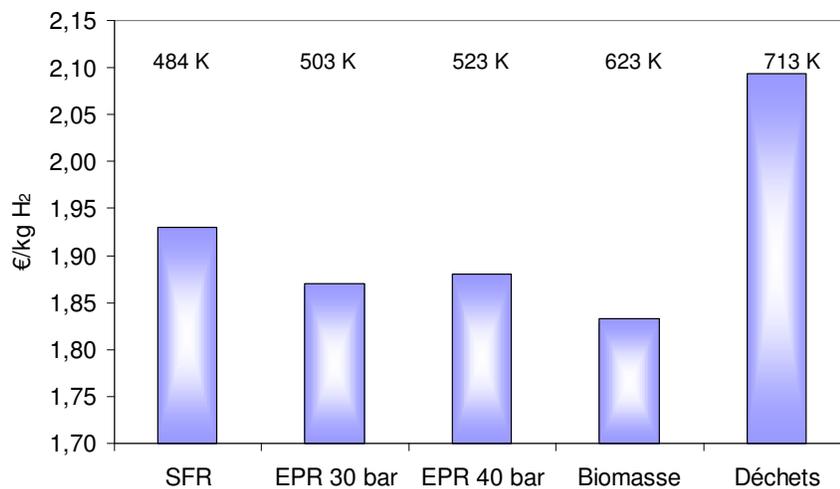


Figure 62. Coût de production d'hydrogène en fonction de la température des sources.

En ce qui concerne la pression, on remarque que celle-ci présente une influence faible sur le coût de production d'hydrogène lorsqu'il n'y a pas un travail de compression conséquent. Ceci est confirmé par l'infime différence entre le coût de production d'hydrogène à partir de la vapeur produite par un réacteur nucléaire EPR à 3,0 MPa et 4,0 MPa de pression. D'autre part, le travail de compression entre 2,0 MPa et 3,0 MPa, réalisé pour une source comme la biomasse, ne présente une influence importante sur le coût.

Dans la figure 63 nous présentons les résultats de coût de production d'hydrogène en fonction du coût du MWh thermique. Ce coût a un impact sur le coût de la consommation d'énergie thermique. Nous rappelons que la contribution de l'énergie thermique au coût de production est d'environ 11%. Même si la température de la source est élevée (déchets ménagers), lorsque le coût du MWh thermique est grand, le coût de production d'hydrogène augmente.

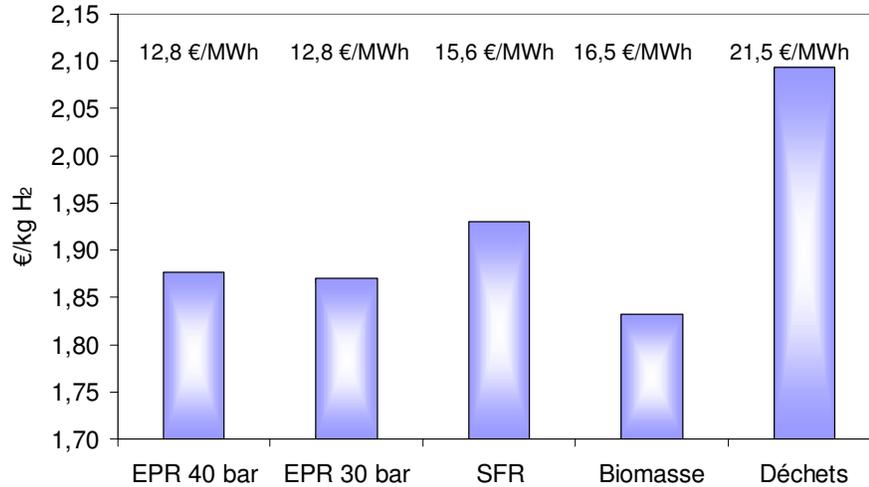


Figure 63. Coût de production d'hydrogène en fonction du coût du MWh thermique.

D'autre part, dans le cas où l'oxygène produit dans le procédé est seulement refroidi par une utilité et où aucune valorisation en parallèle n'est prise en compte, l'utilisation des sources à température et coût énergétique élevés, telles que les déchets ménagers, est moins intéressante. L'oxygène pourrait être valorisé dans la combustion dans les incinérateurs.

Enfin, en fonction de la source d'énergie thermique, différentes capacités de production d'usine pourraient être envisagées. Ce point est traité au paragraphe suivant.

V.2.3 Impact de la production d'hydrogène demandée à l'usine

L'étude de l'influence du débit d'hydrogène demandé sur le coût de production a été réalisée à partir de conditions opératoires de référence (voir Tableau 21). L'intervalle d'étude a été fixé de 1 à 3,5 kg/s d'hydrogène, car nous avons rencontré des problèmes de calcul pour les valeurs supérieures (des valeurs de coût d'investissement trop importantes conduisaient à des « overflows »). Pour des capacités plus importantes, l'usine pourrait être constituée par plusieurs unités produisant une partie du total demandé. La modularité est inhérente au procédé EHT (et plus généralement aux procédés d'électrolyse). Le coût moyen de production d'hydrogène est d'environ 1,9 €/kg, avec un écart relatif de l'ordre 3% quand on fait varier la taille de l'installation. La faible variation de ce coût a été étudiée. Nous avons donc déterminé l'effet de taille pour les investissements des unités de production EHT-SFR (tel que présenté dans le cas de référence), qui est traduit par l'équation 99 :

$$I_1 = I_0 \left(\frac{Cap_1}{Cap_0} \right)^{f-taille} \quad (99)$$

Plus le coefficient *f-taille* est proche de 1, moins l'effet de taille est marqué. Les variables I_0 et I_1 correspondent aux investissements des usines de capacités de production Cap_0 et Cap_1 respectivement. A l'aide de la figure 64, nous avons estimé la valeur de ce coefficient pour le procédé étudié.

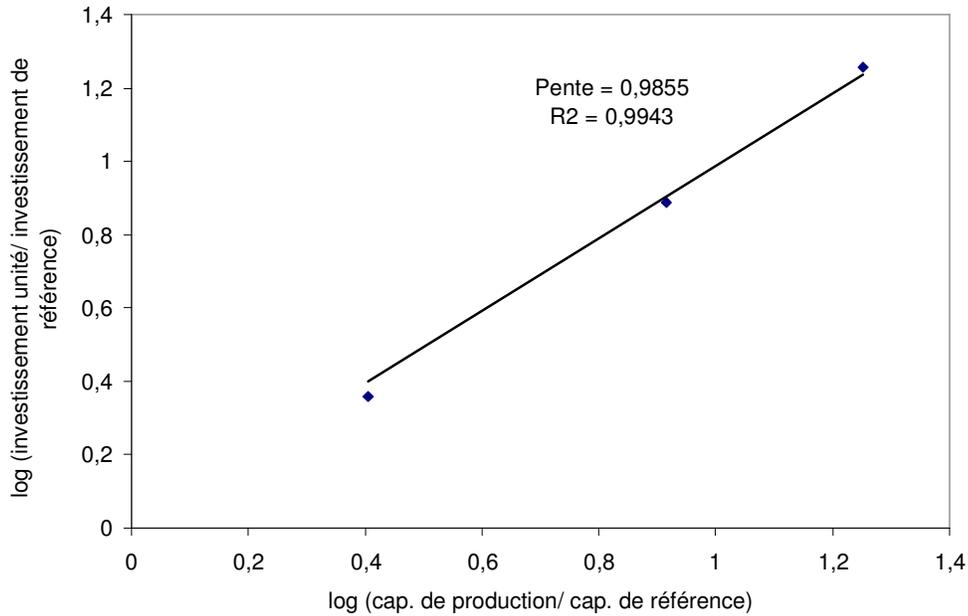


Figure 64. Détermination de l'effet de taille (pente) de l'usine d'EHT.

La valeur du coefficient trouvée est très voisine de 1, ce qui indique que l'investissement est quasiment linéaire par rapport à la capacité de production de l'usine EHT. Cela est lié à la forte contribution des cellules d'électrolyse dans l'investissement total (et dans une moindre mesure à la mise en œuvre des échangeurs à plaques). L'effet de taille est assez faible dans les procédés « surfaciques », tels que l'électrolyse. Les résultats de l'optimisation sont présentés dans le Tableau 24.

Tableau 24. Résultats de l'optimisation du procédé.

kg H ₂ /s	1	1,5	2,5	3,5
T _{B2-sort2} (K)	1011,7	989,5	986,8	1002,4
Tinelec (K)	1081,6	1076,9	1075,2	1069,4
T _{B3-sort2} (K)	983,6	986,1	982,2	984,4
T _{B3-sort1} (K)	1023,3	941,4	973,0	1001,2
T _{B2-sort1} (K)	931,6	958,6	932,0	931,0
T _{B4-sort2} (K)	1004,9	915,1	954,9	996,1
T _{B1-sort2} (K)	918,7	909,6	913,3	916,9
T _{B4-sort1} (K)	643,9	616,2	761,3	721,3
T _{B1-sort1} (K)	632,8	618,6	718,8	644,8
tx	0,57	0,59	0,68	0,59
T _{B2-ent1} (K) = T _{B3-ent1} (K)	986,9	986,8	986,8	986,6

Lorsque le procédé fonctionne pour produire 1 kg/s d'hydrogène, nous observons que les trois premières températures du tableau 24 sont plus élevées que dans le cas d'une production de 3,5 kg/s. Cela est dû au fait que les échanges de chaleur sont peu à peu réduits en ce qui concerne les échangeurs en INCONEL 601. Cependant, leur influence sur le coût reste faible compte tenu de la faible contribution des échangeurs de chaleur dans l'investissement total de l'unité de production.

Dans tous les cas étudiés, la contribution des autres équipements et auxiliaires, ne dépassent pas les 10% du coût d'investissement de l'unité.

Par rapport aux résultats présentés par Paul Joseph et al. [83], la valeur de l'investissement des échangeurs calculée dans ce travail est inférieure. Le fait que les échangeurs ici retenus sont de type à plaques au lieu d'échangeurs de type tubes-calandre pourrait contribuer à expliquer cet écart. Néanmoins il convient donc de considérer ces résultats avec prudence et de s'intéresser aux ordres de grandeur relatifs, car la contribution de l'investissement de ces équipements dans le total est faible.

V.2.4 Impact de la densité de courant imposée aux cellules

L'intervalle de densité de courant étudié est compris entre 3500 A/m² et 8500 A/m² pour des électrolyseurs à cathode support [94]. La première valeur correspond à la valeur actuelle utilisée dans divers travaux [84]. La valeur maximale correspond à une limite de sécurité supposée contre la dégradation prématurée des cellules d'électrolyse [28].

L'augmentation de la densité de courant dans les cellules conduit à une réduction de la surface nécessaire pour produire une quantité d'hydrogène fixée. A partir des conditions de référence détaillées dans le tableau 21, la variation de la densité de courant dans le procédé de production d'hydrogène par EHT nous a permis d'obtenir les résultats présentés dans la figure 65.

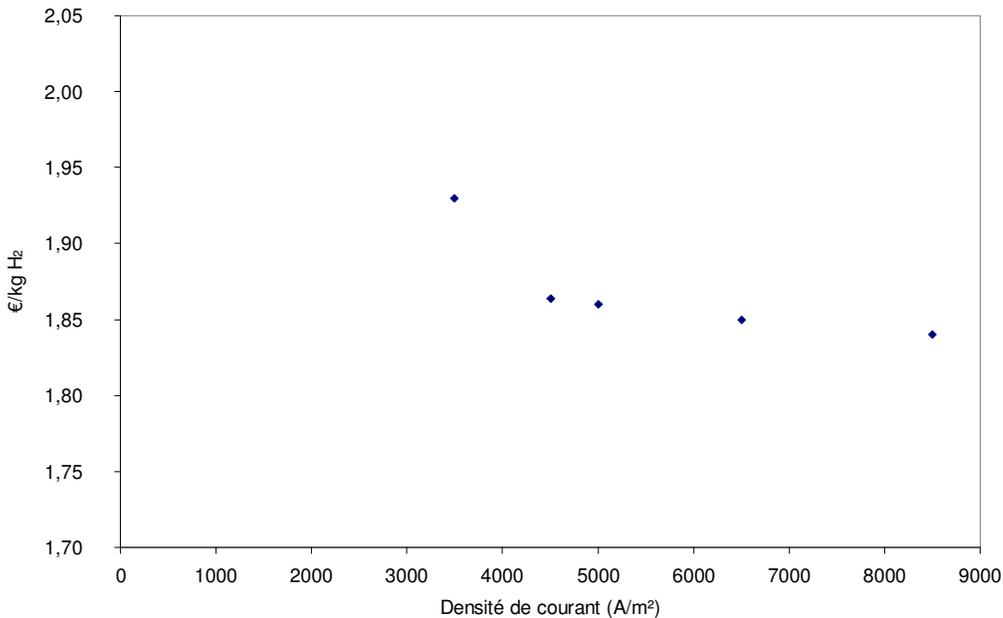


Figure 65. Coût de production d'hydrogène en fonction de la densité de courant imposée aux cellules de l'électrolyseur.

Une différence de 5% est observée lorsqu'on compare les résultats pour des unités EHT fonctionnant à 3500 et 8500 A/m². Cela est dû à la diminution de l'investissement des cellules. Dans la figure 66 nous présentons l'augmentation de la puissance de l'électrolyseur en fonction de la densité de courant. Cette augmentation conduit à accroître la consommation électrique de l'électrolyseur mais de façon

modeste : la réduction du coût d'investissement de l'électrolyseur est prépondérante à durée de vie constante.

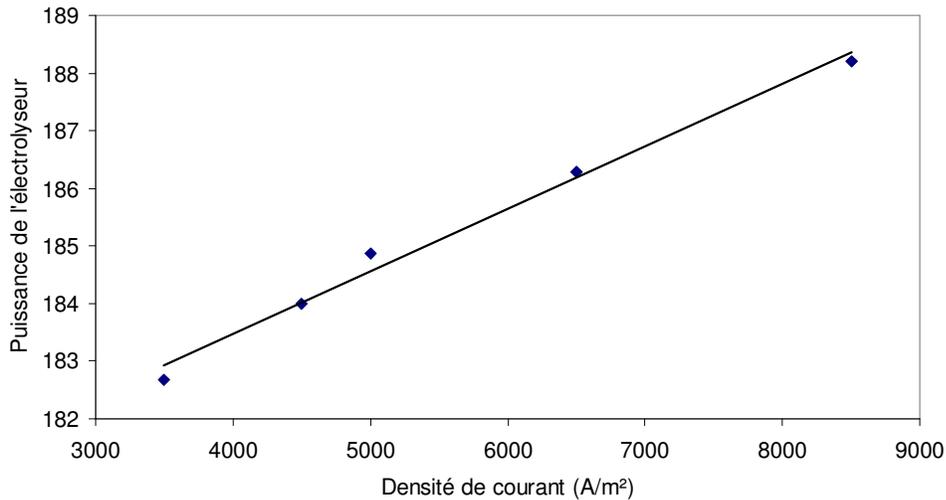


Figure 66. Puissance de l'électrolyseur pour différentes valeurs de densité de courant et une demande en hydrogène de 1,5 kg/s.

L'augmentation de la densité de courant conduit à une augmentation des irréversibilités dans les cellules d'électrolyse. La puissance de l'électrolyseur augmente mais en même temps la température de sortie des gaz des cellules est plus importante. Dans le tableau 25 nous présentons les valeurs optimales des variables pour les cas étudiés dans ce chapitre et aussi les températures de sortie des gaz des cellules.

Tableau 25. Résultats de l'optimisation du procédé en fonction de la densité de courant.

A/m²	3500	4500	5000	6500	8500
T _{B2-sort2} (K)	989,5	1011,5	1023,2	1053,6	1075,0
T _{inelec} (K)	1076,9	1068,8	1066,3	1068,8	1080,3
T _{B3-sort2} (K)	986,1	1000,4	1017,7	1044,8	1041,8
T _{B3-sort1} (K)	941,4	963,8	960,7	967,6	996,0
T _{B2-sort1} (K)	958,6	913,3	942,2	948,5	948,3
T _{B4-sort2} (K)	915,1	953,2	950,5	945,8	979,1
T _{B1-sort2} (K)	909,6	905,7	927,8	936,1	944,2
T _{B4-sort1} (K)	616,2	676,0	618,4	607,7	600,2
T _{B1-sort1} (K)	618,6	616,2	601,8	632,8	744,8
tx	0,59	0,63	0,66	0,64	0,51
T _{B2-ent1} (K) = T _{B3-ent1} (K)	986,8	1010,3	1021,1	1051,5	1089,0

Dans le cas de l'électrolyseur à cathode-support, le fonctionnement à haute densité de courant (>6500A/m²) conduit à une surchauffe des gaz en sortie de l'électrolyseur. Rappelons que les valeurs de température en entrée et en sortie de cellules sont notées T_{inelec} et T_{B2-ent1} respectivement. Ainsi, nous observons un réchauffement des gaz de 9 K lorsque la densité de courant est de 8500 A/m², ce qui équivaut à un fonctionnement exothermique de l'électrolyseur (alors que pour les densités de courant inférieures, l'électrolyseur fonctionne en mode endothermique). Cette augmentation de température dans les gaz en sortie de l'électrolyseur conduit à une récupération de chaleur plus importante dans les échangeurs B1, B2, B3 et B4, et fait diminuer l'utilisation de courant électrique

pour la surchauffe des gaz recyclés en entrée des cellules. Les résultats montrent que la puissance installée du surchauffeur SX passe de 5,7 MW à 1,4 MW électriques et la récupération de chaleur dans les échangeurs (B1, B2, B3 et B4) passe de 33 à 38 MW thermiques lorsque la densité de courant augmente de 3500 à 8500 A/m². En outre, pour ces mêmes valeurs de densité de courant une diminution de la puissance électrique de 1,2 MW est observée pour la puissance totale globalement installée pour l'électrolyseur et le surchauffeur. Ceci est expliqué par la plus importante récupération de chaleur dans les échangeurs qui conduit à une température plus importante en entrée du surchauffeur SX et ensuite des cellules d'électrolyse de la vapeur.

Nous avons ici constaté que l'augmentation de la densité de courant conduit à une réduction du coût de production, mais elle conduirait aussi a priori à une réduction de la durée de vie des cellules [142]. La sensibilité de la durée de vie des cellules à la densité de courant n'est pas encore connue.

V.2.5 Impact du coût de l'électrolyseur

Afin de mesurer l'évolution du coût d'hydrogène en fonction du coût des électrolyseurs, nous avons étudié des coûts d'investissement de l'électrolyseur en considérant la valeur cible du DOE (170 \$/kW = 680 \$/m²) [135] et des valeurs plus élevées. L'étude de l'impact du coût des cellules permet de déterminer l'influence de l'investissement (majoritaire dans l'investissement total de l'unité de production d'hydrogène) sur le coût de production de l'hydrogène. Les résultats de l'optimisation des variables du procédé sont présentés dans le tableau 26.

Tableau 26. Résultats de l'optimisation des paramètres opératoires du procédé.

\$/kW	170	500	1000
T _{B2-sort2} (K)	989,5	989,5	989,5
T _{inelec} (K)	1076,9	1076,9	1076,9
T _{B3-sort2} (K)	986,1	986,1	986,1
T _{B3-sort1} (K)	941,4	941,4	941,4
T _{B2-sort1} (K)	958,6	958,6	958,6
T _{B4-sort2} (K)	915,1	915,1	915,1
T _{B1-sort2} (K)	909,6	909,6	909,6
T _{B4-sort1} (K)	616,2	616,2	616,2
T _{B1-sort1} (K)	618,6	618,6	618,6
tx	0,59	0,59	0,59
T _{B2-ent1} (K) = T _{B3-ent1} (K)	986,8	986,8	986,8

Nos résultats permettent de confirmer que le coût d'investissement des cellules ne conduit pas à une modification des conditions opératoires du procédé. D'autre part, une diminution du coût de l'électrolyseur d'un facteur proche de 10, ne conduit qu'à une amélioration du coût de production d'hydrogène de 25% (étant donnée la part du coût d'investissement dans le coût de production). Les valeurs de coût des cellules seront consolidées au fur et à mesure que l'industrie de cellules présentera un plus vaste retour d'expérience de la production massive de ce type d'équipements.

D'autre part, le coût de production d'hydrogène est moins sensible au coût d'investissement unitaire des autres équipements, car la contribution de l'électrolyseur sur le coût d'investissement total de l'unité de production est d'environ 90%, avec nos hypothèses.

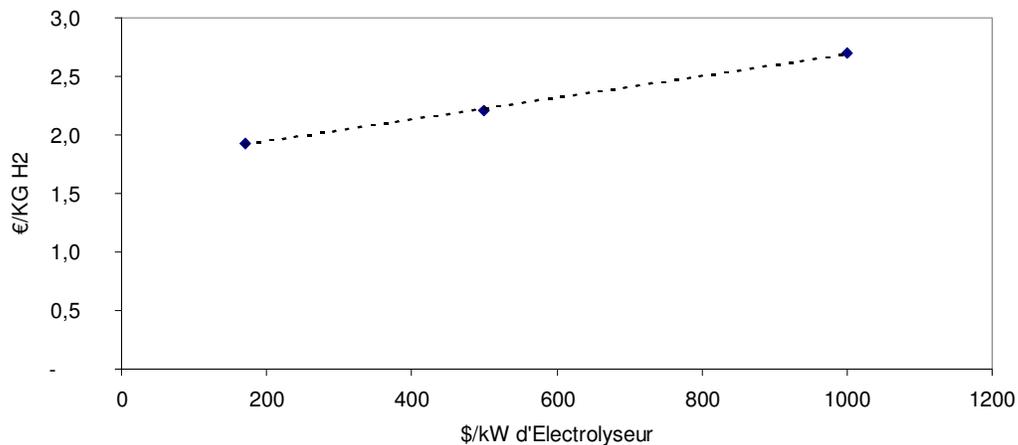


Figure 67. Coût de production d'hydrogène en fonction du coût d'investissement de l'électrolyseur pour 3500 A/m² et une production d'hydrogène fixée à 1,5 kg/s.

La diminution du coût de production d'hydrogène à une valeur inférieure à 2 €/kg mais supérieure à 1,5 €/kg indique une approximation de ce coût de production au coût d'énergie électrique consommée par le procédé. Rappelons que le premier poste de contribution dans le coût de production d'hydrogène est l'électricité.

V.2.6 Impact de la durée de vie des électrolyseurs

Des travaux sur les matériaux et les conditions opératoires moins agressives pour les cellules (oxydation des électrodes par la vapeur, densité de courant élevée, haute pression) sont menés par divers groupes de recherche. Cependant, la durée de vie des électrolyseurs ne dépasse pas quelques milliers d'heures de fonctionnement sans qu'une de leurs propriétés ne se voie fortement modifiée [142]. C'est le cas de la dégradation de performances des cellules, qui conduit à une surconsommation électrique pour une même quantité d'hydrogène produit, et de la rupture de cellules dans les modules. Ce chapitre examine l'impact de la durée de vie des cellules sur le coût de production d'hydrogène en tenant compte de la durée d'utilisation des cellules. Nous rappelons que la dégradation des performances n'est pas prise en compte, ni la raison spécifique pour laquelle les électrolyseurs doivent être remplacés (rupture de cellule ou trop forte réduction de performances). Logiquement, lorsque la durée de vie augmente (figure 68), l'électrolyseur étant renouvelé moins fréquemment, le coût de production diminue. Néanmoins, nous observons un comportement quasi-linéaire à partir d'une durée de vie de 5 ans. L'écart entre le coût de l'hydrogène produit par des cellules de durée de vie d'un an et 3 ans est de 34%. Entre 3 ans et 5 ans l'écart est simplement de 5% en relatif et entre 5 et 10 ans l'écart relatif est de 8%. La contribution des investissements pour des durées de vie de 1 et de 10 ans est présentée dans la figure 69.

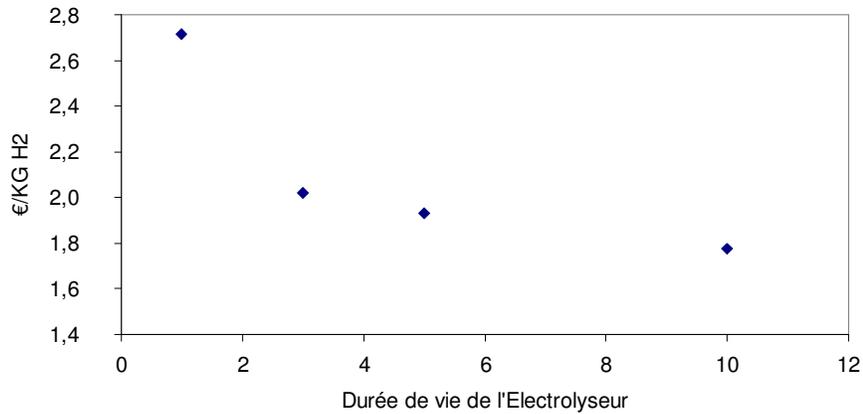


Figure 68. Coût de production d'hydrogène en fonction de la durée de vie de l'électrolyseur pour le cas de référence.

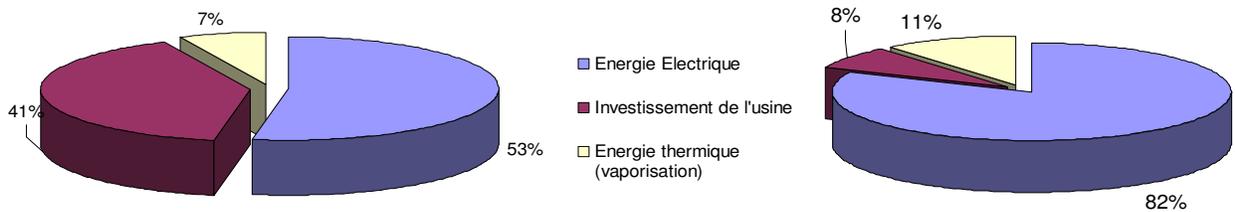


Figure 69. Contribution des investissements en fonction de la durée de vie de l'électrolyseur : 1 an (gauche) ; 10 ans (droite).

Cette évolution du coût de production d'hydrogène s'explique par l'effet de l'actualisation. La figure 70 représente le facteur d'actualisation qui tient compte du remplacement en fonction de la durée au bout de laquelle il est effectué (ici tracé pour un taux d'actualisation de 8% et une durée d'exploitation de 30 ans). On constate que les profils des figures 68 et 70 sont similaires. Le bénéfice retiré d'un doublement de la durée de vie est important pour des durées de vie faibles car alors le facteur d'actualisation est nettement réduit. Ensuite un gain est encore observé mais le facteur d'actualisation étant relativement modeste les réductions potentielles le sont également.

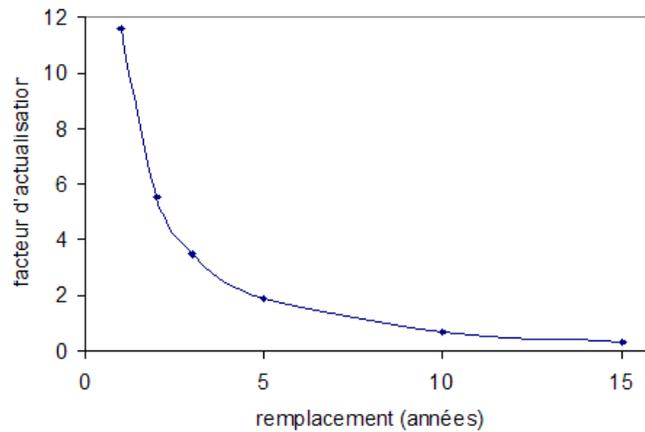


Figure 70. Facteur d'actualisation des électrolyseurs en fonction de leur durée de vie.

V.2.7 Impact du coût de l'énergie électrique

La dernière publication des coûts de référence pour la production d'électricité en France remonte à 2003 (la publication de ce document dans sa version 2008 n'indique pas de valeurs absolues). L'électricité nucléaire était alors estimée à 28,4 €/MWh pour un taux d'actualisation de 8% [143]. En 2005, l'OCDE publiait une fourchette de 22-35 €/MWh en fonction du taux d'actualisation (5-10%) [144], l'étude de l'EPR à Flamanville présente un coût de production de 43 €/MWh pour la tête de série et 35 €/MWh pour une série de 10 réacteurs (taux de 8,7%) [145]. Une fourchette située entre 40-50 €/MWh se dégage des études réalisées par divers électriciens européens en 2008.

Un coût du MWh électrique de 40 € a donc été retenu comme cas de référence pour l'électricité et nous examinons à présent l'influence de différentes valeurs de l'énergie électrique (supérieures à 40 €/MWh) sur le coût de production d'hydrogène. La figure 71 présente les résultats de cette étude.

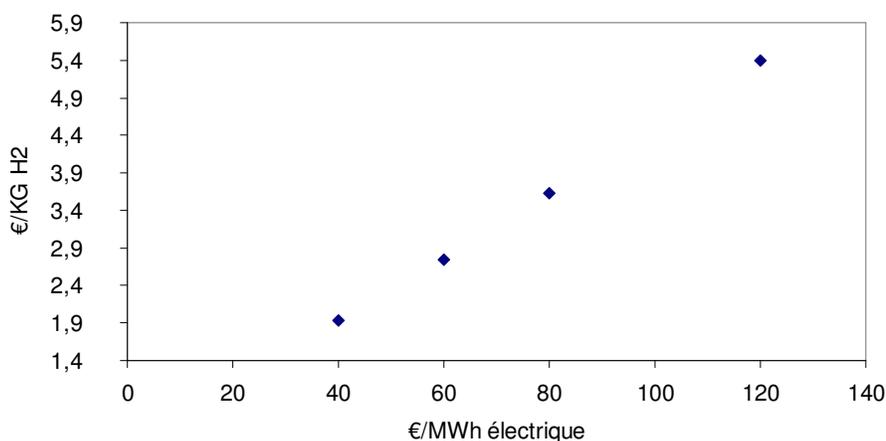


Figure 71. Coût de production d'hydrogène en fonction du coût de l'énergie électrique.

Ainsi, on observe que le coût de l'énergie électrique est le paramètre le plus influent : le passage d'un coût du MWh électrique de 40 à 60 € conduit à une augmentation du coût de production de 42% et une valeur passant de 40 à 80 € conduit à une augmentation de 88% en relatif. La très importante contribution de l'énergie électrique au coût de production est la raison de cette importante variation lorsque le coût électrique est modifié.

V.2.8 Impact du type de cellule

L'optimisation du procédé a été réalisée pour des électrolyseurs composés par des cellules à cathode et électrolyte-support, comme celles étudiées dans les chapitres IV.2.1. Les caractéristiques des cellules ont été prises en compte et un coût d'investissement identique a été supposé pour les deux types de cellule. Cela a pour but d'obtenir des résultats sur l'influence du type de cellules utilisées sur le coût de production d'hydrogène. Les paramètres opératoires et les caractéristiques de la vapeur d'eau restent celle établies dans le cas de référence.

Nous observons un comportement similaire à celui décrit dans le chapitre V.2.4, quant à l'impact de la densité de courant sur la compétitivité du procédé. En augmentant la densité de courant imposée, le mode de fonctionnement des cellules change, car les surtensions augmentent et la perte d'énergie sous

forme de chaleur par effet Joule est accrue. Ainsi, en fonction des caractéristiques des cellules le mode de fonctionnement peut passer d'un mode endothermique à un mode isothermique, voire exothermique. Le point d'isothermie des cellules de type électrolyte support étudiées dans ce chapitre se trouve à environ 2000 A/m² contre plus du double pour les cellules à cathode-support. En dessous des valeurs indiquées, les gaz sortant des cellules présenteront une température inférieure à celle en entrée des cellules. Au dessus de ces valeurs de densité de courant, les gaz sortiront plus chauds des cellules.

Le fait de produire de l'hydrogène à faible densité de courant à l'aide des cellules électrolyte-support peut favoriser la durée de vie des cellules et permettre de diminuer ainsi le coût de production. Cependant, la diminution de la densité de courant conduit à l'augmentation de la surface de cellules nécessaire pour produire une quantité fixée d'hydrogène. Un compromis reste à trouver. Des recherches sont nécessaires quant à l'évolution de la durée de vie et des matériaux utilisés pour construire les cellules [142].

V.2.9 Impact du modèle économique

Nous avons réalisé l'évaluation du coût de production avec un modèle économique plus complet que ceux présentés dans la littérature ouverte, prenant en compte les autres composantes du coût d'investissement et du coût opératoire. Dans les calculs précédents, seul l'investissement des cellules (électrolyseur non installé) et celui des autres équipements installés était pris en compte, ainsi que les coûts de consommation énergétique. Nous avons retenu les composantes présentées dans le Tableau 27 [82].

Tableau 27. Composants additionnels de coût liés au l'investissement et exploitations l'usine EHT.

Composantes d'investissement		(basé sur l'investissement d'unités)
Frais de contracteur		5%
Ingénierie		12%
Services généraux et stockage		15%
Composantes d'exploitation		
Main d'œuvre		7,2 M€/an
Charges fixes		(basé sur l'investissement d'unités)
entretien		4% par an
taxes et assurances		2% par an
frais généraux		1% par an

Ces composantes complémentaires de l'investissement ont été ajoutées dans l'estimation des coûts d'investissement des équipements (investissement initial).

Les composantes d'exploitation sont estimées à partir de la valeur de l'investissement des équipements du procédé fois les pourcentages présentés dans le Tableau 27. La dépense annuelle obtenue par le produit de chacun des pourcentages fois l'investissement a été actualisée et intégrée au coût de production.

Pour le procédé EHT fonctionnant dans les paramètres de référence et avec l'électrolyseur composé par des cellules de type cathode-support, l'intégration de ces composantes complémentaires induit une

augmentation inférieure à 10% de la valeur du coût de production de l'hydrogène, car l'investissement initial est assez faible pour cette étude.

Il est important de mentionner pour terminer que le taux d'actualisation présente une influence sur le coût de l'hydrogène produit. Pour le cas de référence et une durée de vie de 5 ans pour les électrolyseurs, le coût de production est estimé à 1,9 €/kg, 2,0 €/kg et 2,1 €/kg pour des valeurs de taux respectives de 6%, 8% et 10%.

V.3 Discussion

Les résultats obtenus montrent que la production d'hydrogène par électrolyse à haute température pourrait être envisagée en couplant des sources d'énergie diverses, notamment des sources à basse ou moyenne température. Ces couplages consistent à utiliser l'énergie des unités d'incinération de biomasse, de déchets ménagers et des réacteurs nucléaires pour produire la vapeur nécessaire dans le procédé EHT. Néanmoins, pour rendre ce procédé compétitif pour la production d'hydrogène, il faut identifier les variables clés afin de faire porter l'effort de R&D sur ces paramètres.

La source d'énergie thermique choisie ne semble pas être un facteur très important pour la compétitivité du procédé. Après avoir évalué les niveaux de températures de vapeur en fonction des sources retenues (entre 484 K et 713 K) avec des coûts du MWh thermique également étalés (de 12,6 à 21,5 €/MWh), une différence d'au maximum 8% est constatée en termes de coût de production d'hydrogène. L'impact des sources utilisées sur le coût de production d'hydrogène est influencé plus par le coût de l'énergie thermique de la source que par la température de la vapeur qu'elle produit. L'intervalle de pression pour la vapeur produite par les sources étudiées est faible, mais il permet d'observer que le travail de compression entre 2,0 MPa et 3,0 MPa ne représente pas un poste de consommation électrique important ni une variable influente sur le coût de production de l'hydrogène [84]. Ces résultats nous permettent d'avancer que la flexibilité de l'utilisation de diverses sources énergie thermique pour vaporiser l'eau pour le procédé EHT pourrait permettre d'envisager des unités de production sans une source de chaleur à très haute température (ce qui conduirait à l'utilisation de matériaux de construction moins coûteux et sans autant de verrous technologiques) et de nouveaux couplages à d'autres sources disponibles.

Le mode de fonctionnement avantageux des cellules est le mode exothermique, car la densité de courant élevée provoque l'échauffement des gaz mais aussi une diminution de la surface des électrolyseurs nécessaire pour réaliser l'électrolyse. Une densité de courant de 8500 A/m² peut faire diminuer de 5% le coût de production d'hydrogène par rapport à une densité de 3500 A/m². Cependant, une augmentation de la densité de courant conduit à une dégradation plus rapide des cellules et, comme cela a été montré, une durée de vie diminuée peut entraîner une augmentation importante du coût de production (de l'ordre de 34% lorsque la durée de vie est inférieure à 3 ans, par rapport à des durées supérieures).

Un coût de 170 \$/kW pour l'électrolyseur pourrait permettre la compétitivité du procédé, mais le coût de production d'hydrogène dépendra plutôt des sources d'énergie électrique. Nous observons une linéarité entre le coût de production d'hydrogène et le coût du kWh électrique. Un paramètre clé pour la compétitivité de l'EHT est le prix de l'électricité (ou son coût de production, si l'on pouvait en bénéficier à travers des modèles de développement spécifiques).

L'effet de taille peut faire diminuer le coût de production de l'hydrogène de l'ordre de seulement 3 % si l'on triple la capacité de production de l'installation. Il n'existe pas d'effet de taille comme dans les industries chimiques classiques, mais plutôt une proportionnalité entre l'investissement et la capacité de production de l'usine en raison de la mise en œuvre d'équipements « surfaciques » (électrolyseur, échangeurs à plaques).

Rappelons que la valeur de rendement électrogène a toujours été fixée à 39%. Ainsi, les résultats obtenus pour le rendement du procédé restent quasi-identiques pour tous les cas étudiés. Ce rendement est d'environ 39% par rapport au PCS (Eq. 98). Si l'énergie de vaporisation était fournie électriquement, le procédé perdrait 3 points de rendement par rapport aux valeurs citées et le surcoût serait de 16% de la valeur présentée pour le cas de référence. Cela est calculé en négligeant les pertes d'énergie thermique dans le courant d'oxygène en sortie de l'usine, qu'éventuellement conduiraient à une augmentation supplémentaire de 8%.

V.4 Conclusion

Nous avons validé l'utilisation de diverses sources d'énergie thermique qui permettraient de produire de la vapeur à basse ou moyenne température pour le procédé EHT. Ainsi, nous avons envisagé des sources nucléaires et non nucléaires sans observer une grande influence sur le coût de production de l'hydrogène. Les résultats confirment aussi qu'un paramètre clé pour réduire le coût de production est le coût de l'énergie électrique (qui contribue pour plus de 70% au coût de production d'hydrogène), en toute logique pour un procédé d'électrolyse. Les autres paramètres importants sont la durée de vie des cellules d'électrolyse et leur coût. Pour le premier, une durée de vie minimale de 3 ans pourrait être un objectif de R&D pour rendre compétitif ce procédé par rapport à ceux utilisés actuellement. Cette durée est liée au mode opératoire des cellules qui a une grande influence vu la dégradation des cellules en fonction du temps. La forte diminution du coût des cellules conduirait à une réduction du coût de production d'hydrogène mais son impact serait limité à conduire le coût de production d'hydrogène à une valeur proche de celle de la consommation électrique.

Conclusion générale et perspectives

Dans les années à venir, la production massive d'hydrogène devra se réaliser en respectant les contraintes environnementales visant la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Pour ce dernier point, les procédés d'électrolyse de l'eau sont fortement prometteurs car leurs émissions sont principalement liées aux besoins électriques pour réaliser la réaction. Sur le même axe, le procédé d'Electrolyse à Haute Température (EHT) permettrait d'économiser encore plus d'énergie compte tenu de l'apport de l'énergie thermique dans le besoin d'énergie totale. Cependant, les études sur la compétitivité et les diverses sources d'énergie thermiques utilisables dans ce procédé ne sont pas nombreuses et sont focalisées sur les sources à haute température. Ce travail a cherché donc à répondre à cette problématique.

Le procédé d'EHT présente des avantages énergétiques pour la production d'hydrogène, mais aussi une flexibilité concernant les sources d'énergie thermique utilisables pour produire la vapeur nécessaire au procédé. Ainsi, après avoir étudié le potentiel de différentes sources d'énergie thermique, pour la production massive d'hydrogène par le procédé EHT, celles qui ont été retenues dans ce travail sont l'incinération de biomasse, de déchets ménagers et les réacteurs nucléaires European Pressurised Reactor (EPR) et Sodium Fast Reactor (SFR). Dans le contexte français environ 74 TWh sous forme de vapeur pourraient être générés annuellement par l'incinération de la biomasse et environ 11 TWh par celle des déchets ménagers actuellement non valorisés. Les réacteurs nucléaires fonctionnant à basse et à moyenne température présentent des puissances thermiques importantes (environ 3 GW thermiques par réacteur), ce qui les rend très prometteurs pour la production de vapeur pour le procédé EHT.

Pour chacune des sources retenues, les techniques de production de vapeur sont proposées. Les niveaux de température et de pression de la vapeur d'eau productible ont été examinés, ainsi que le coût de l'énergie thermique (lié à l'enthalpie de l'eau au coût de la vapeur produite) et le potentiel de production de vapeur. Ces résultats nous ont permis d'étudier l'impact de ces sources sur le couplage avec le procédé d'EHT.

Dans le cas des unités d'incinération de biomasse et de déchets ménagers, la taille des unités dimensionnées correspond à celle des incinérateurs construits actuellement. Le dimensionnement de ces usines (et par conséquent le coût de production de l'énergie thermique) a été déterminé en fonction du débit d'hydrogène demandé à l'usine d'EHT. Cette taille permettrait de produire entre 1 et 2 kg d'hydrogène par seconde (en supposant la conversion totale de l'eau en hydrogène) et correspondant à un contexte de production massive d'hydrogène.

L'utilisation de réacteurs nucléaires EPR et SFR pour produire de la vapeur d'eau conduirait à une production d'hydrogène plus importante que celle réalisée par les unités d'incinération. Plusieurs idées originales pour produire la vapeur sont présentées dans ce travail. Une première proposition consiste à utiliser directement de la vapeur circulant dans le circuit secondaire d'un EPR. La basse température de la vapeur produite dans le circuit secondaire de ce réacteur favorise cette technique de vaporisation. Un soutirage partiel de vapeur pourrait conduire à une production importante d'hydrogène d'environ 5 kg/s. Dédier un des quatre générateurs de vapeur du réacteur à la production de vapeur pour le procédé EHT permettrait potentiellement de produire jusqu'à 50 kg/s d'hydrogène.

Nous avons proposé des nouvelles techniques de production de vapeur dans le cas du réacteur SFR. Celles-ci sont : primo, le soutirage direct de la vapeur d'eau du circuit tertiaire du réacteur, secundo, le soutirage d'une partie de la vapeur de ce même circuit pour produire de la vapeur dans un nouvel échangeur, tertio, l'utilisation d'un générateur de vapeur où la totalité de la vapeur du circuit tertiaire est utilisée pour vaporiser l'eau à électrolyser (conduisant à une faible perte de température (3K) de la vapeur du circuit tertiaire). La première technique permettrait d'atteindre des productions d'hydrogène allant jusqu'à 7,7 kg/s et une perte de rendement du réacteur égale à 1,6%. Les autres techniques proposées permettent des productions inférieures d'hydrogène, la dernière d'entre elles étant la plus modeste, avec des productions d'hydrogène égales à 0,5 kg/s, ce qui nous semble faible par rapport aux résultats obtenus par soutirage direct.

Les caractéristiques de la vapeur pour chaque source retenue (énergie thermique) ont été utilisées pour dimensionner les échangeurs de chaleur du procédé EHT alimentés en vapeur. Ensuite, le dimensionnement des autres échangeurs, des compresseurs, des pompes, des électrolyseurs et des séparateurs ballons a été réalisé. D'autre part, le dimensionnement des unités d'incinération (biomasse et déchets ménagers) et la perte de rendement électrogène des réacteurs nucléaires ont été déterminés en fonction du débit d'hydrogène souhaité, permettant ainsi de calculer le coût de l'énergie thermique.

Finalement, l'évaluation technico-économique du procédé a été réalisée en considérant les caractéristiques de la vapeur produite, le coût de l'énergie thermique et les autres équipements nécessaires pour convertir la vapeur produite par les différentes sources en hydrogène par Electrolyse Haute Température. Nous avons aussi proposé le schéma de procédé, la méthodologie de dimensionnement et le chiffrage économique des échangeurs, des pompes, du compresseur, des séparateurs ballons et de l'électrolyseur. Etant donné que ce dernier présente une importance capitale pour le procédé, la modélisation de son comportement électrique et thermique a été réalisée à l'aide d'un code de calcul développé en FORTRAN (ceci a permis l'étude de différents types d'électrolyseurs). A notre connaissance, aucune évaluation technico-économique de l'EHT n'a été réalisée en considérant une modélisation détaillée du comportement des électrolyseurs.

Nos résultats valident l'utilisation de diverses sources d'énergie thermique qui permettraient de produire de la vapeur à basse ou moyenne température pour le procédé EHT. Les caractéristiques de l'énergie thermique produite par ces sources (température, pression et coût) n'influent pas fortement sur l'optimum opératoire de la cellule. Les températures optimales pour le fonctionnement de l'électrolyseur ' T_{inelec} ' varient peu comparativement aux variations des températures de la vapeur d'eau produite pour chacune des sources. On constate néanmoins qu'augmenter la température de la source conduit à une température d'électrolyse légèrement supérieure et à réduire ainsi le coût de production. L'influence du coût de l'énergie thermique sur le coût de production d'hydrogène présente un impact plus important que les caractéristiques de la vapeur produite. Même si la température de la source est élevée (cas des déchets ménagers), conduisant a priori à un coût de production moindre, lorsque le coût du MWh thermique est important, le coût de production d'hydrogène augmente.

Les résultats confirment aussi qu'un paramètre clé pour réduire le coût de production est le coût de l'énergie électrique (qui contribue pour plus de 70% au coût de production d'hydrogène), en toute logique pour un procédé d'électrolyse. Les autres paramètres importants sont la durée de vie des cellules d'électrolyse et leur coût. Pour le premier, une durée de vie minimale de 3 ans pourrait être un objectif de R&D pour rendre compétitif ce procédé par rapport à ceux utilisés actuellement. Cette

durée est liée au mode opératoire des cellules qui a une grande influence vu la dégradation des cellules en fonction du temps. La forte diminution du coût des cellules conduirait à une réduction du coût de production d'hydrogène mais son impact serait limitée à quelques pourcents selon notre modèle.

L'étude du comportement de modules de cellules de l'électrolyseur devra être réalisée à l'avenir, compte tenu de la différence existant entre le comportement de celui-ci et celui des cellules individuelles. D'autre part, le travail présenté ici élargit les perspectives sur l'intégration de modèles technico-économiques plus détaillés et l'étude des couplages de l'EHT avec d'autres sources d'énergie thermique, conduisant alors à de nouveaux horizons dans la valorisation d'énergie à partir de ressources non fossiles. En même temps, les études concernant la sécurité des couplages et le détail technique de la production de vapeur par les sources étudiées ici seront très utiles.

Annexes

A. 1 Conductivité Electrique des matériaux utilisés dans les cellules SOEC

Dans ce chapitre nous présentons les équations de conductivité de divers matériaux utilisés dans la fabrication de cellules d'électrolyse. Ces équations seront utilisées pour déterminer la surtension des cellules dues à la résistance ohmique des matériaux dont elles sont construites.

- Equations de conductivité électrique d'une cathode mise en place par différentes techniques, basées sur le travail de [105] :

$$\sigma = -0,6471 \times T(^{\circ}\text{C}) + 1354,9 \quad (\text{s/cm}) \text{ Powder Technique} \quad (\text{A.1. 1})$$

$$\sigma = -0,2606 \times T(^{\circ}\text{C}) + 536,43 \quad (\text{s/cm}) \text{ Electrolytic Technique} \quad (\text{A.1. 2})$$

$$\sigma = -0,1597 \times T(^{\circ}\text{C}) + 295,92 \quad (\text{s/cm}) \text{ Solid State Technique} \quad (\text{A.1. 3})$$

- Conductivité électrique d'une anode en LaSrMnO [108] (figure Fig.A.1.1) et son équation (A.1.4).

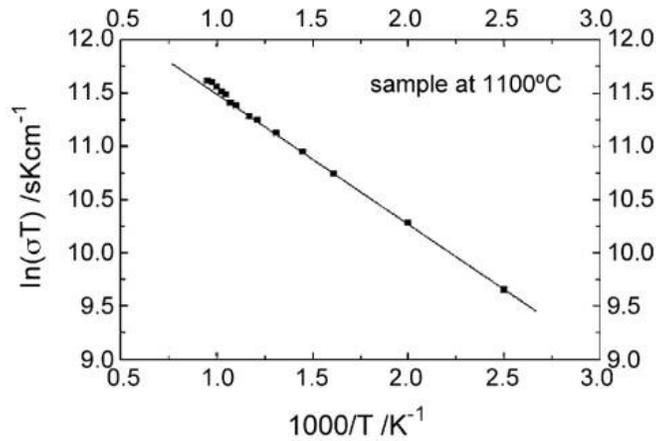


Fig.A.2.1. Conductivité électrique d'une anode en LaSrMnO [108].

$$\ln(\sigma T) = -1,2487 \times \frac{10000}{T(K)} + 12,768 \quad [\text{sK} / \text{cm}] \quad (\text{A.1.4})$$

- Conductivité électrique d'un électrolyte en YSZ (figure Fig.A.1.2) et son équation (A.1.5) [98].

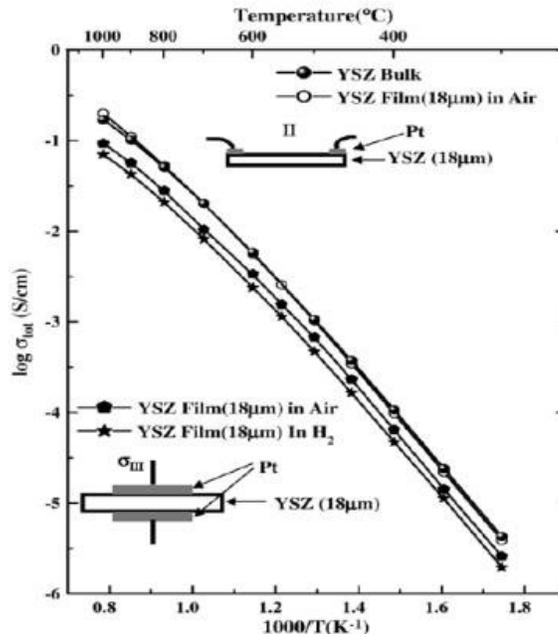


Fig.A.1.2. Conductivité électrique d'un électrolyte en YSZ [98]

$$\log(\sigma) = -1,3138 \times \left(\frac{1000}{T(K)} \right)^2 - 1,6016 \times \frac{1000}{T(K)} + 1,3080 \quad [s/cm] \quad (A.1.5)$$

- Conductivité électrique d'un interconnecteur en acier F17TNb100h1 (figure Fig.A.1.3) et son équation (A.1.6) [110].

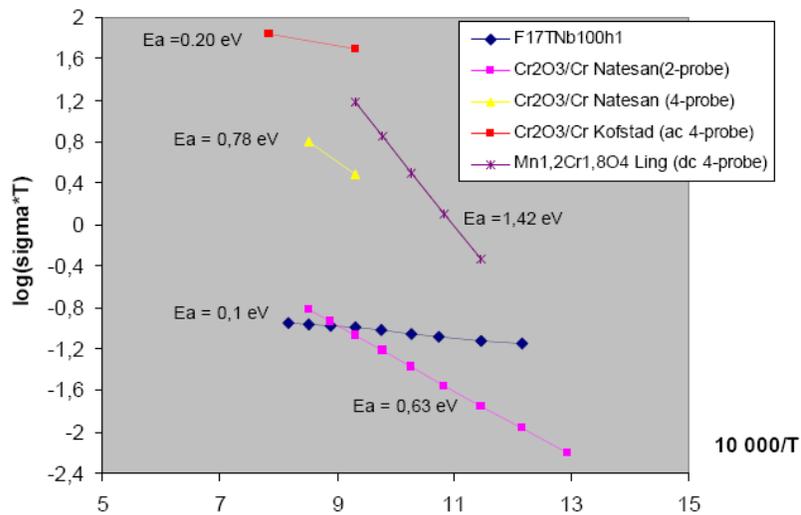


Fig.A.1.3. Conductivité électrique d'un électrolyte en YSZ [110]

$$\log(\sigma T) = -0,0559 \times \frac{10000}{T(K)} + 0,4813 \quad [m\Omega K/cm] \quad (A.1.6)$$

A. 2 Enthalpie de réaction, diffusion des espèces dans les électrodes, surtensions d'activation et autres équations.

Détermination de l'enthalpie de réaction d'électrolyse à partir des enthalpies standards

Dans un premier temps, l'enthalpie de réaction, l'enthalpie libre de Gibbs et l'entropie de réaction dans les conditions standard sont estimées à l'aide des équations (A.2.1) – (A.2.3).

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{f-H_2}^\circ + \frac{1}{2}\Delta H_{f-O_2}^\circ - \Delta H_{f-H_2O}^\circ \quad (A.2.1)$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_{f-H_2}^\circ + \frac{1}{2}\Delta G_{f-O_2}^\circ - \Delta G_{f-H_2O}^\circ \quad (A.2.2)$$

$$\Delta S_r^\circ = (\Delta H_r^\circ - \Delta G_r^\circ) / T^\circ \quad (A.2.3)$$

Ensuite, en faisant appel aux coefficients des chaleurs spécifiques des gaz qui réagissent dans la cellule, exprimés par les équations (A.2.4) – (A.2.7), à partir des données du tableau Tableau.A.2.1, nous déterminons l'enthalpie de réaction (A.2.8) et l'entropie (A.2.9) aux conditions opératoires fixées dans la cellule.

$$\Delta A_{Cp} = A_{Cp_{H_2}} + \frac{1}{2}A_{Cp_{O_2}} - A_{Cp_{H_2O}} \quad (A.2.4)$$

$$\Delta B_{Cp} = B_{Cp_{H_2}} + \frac{1}{2}B_{Cp_{O_2}} - B_{Cp_{H_2O}} \quad (A.2.5)$$

$$\Delta C_{Cp} = C_{Cp_{H_2}} + \frac{1}{2}C_{Cp_{O_2}} - C_{Cp_{H_2O}} \quad (A.2.6)$$

$$\Delta D_{Cp} = D_{Cp_{H_2}} + \frac{1}{2}D_{Cp_{O_2}} - D_{Cp_{H_2O}} \quad (A.2.7)$$

$$\Delta H_r = \Delta H_r^\circ + R \left[\Delta A_{Cp} (T - T^\circ) + \frac{\Delta B_{Cp}}{2} (T^2 - T^{\circ 2}) + \frac{\Delta C_{Cp}}{3} (T^3 - T^{\circ 3}) - \frac{\Delta D_{Cp}}{(T - T^\circ)} \right] \quad (A.2.8)$$

$$\Delta S_r = \Delta S_r^\circ + R \left[\Delta A_{Cp} \log(T / T^\circ) + \Delta B_{Cp} (T - T^\circ) + \frac{\Delta C_{Cp}}{2} (T^2 - T^{\circ 2}) - \frac{\Delta D_{Cp}}{(T^2 - T^{\circ 2})} \right] \quad (A.2.9)$$

Tableau.A.2.1. Valeurs des enthalpies, enthalpies libres de Gibbs standard et coefficients de chaleur spécifique des gaz qui réagissent dans une cellule d'électrolyse.

Gaz	Enthalpie de formation standard J/mol	Enthalpie libre de formation standard J/mol	Coefficients de la chaleur spécifique [134] $C_{p_i} / R = A + BT + CT^2 + DT^2$			
			A	B	C	D
Eau (état gazeux)	-241 808	-228 572	3,470	1,450x10 ⁻³	0,000	0,121x10 ⁵
Hydrogène	0	0	3,249	0,422x10 ⁻³	0,000	0,083x10 ⁵
Oxygène	0	0	3,639	0,560x10 ⁻³	0,000	-0,227x10 ⁵

Détermination du deuxième terme de l'équation de Nernst (gaz réels)

La deuxième expression du facteur FS (A.2.10), prend en compte les coefficients de fugacité [118] :

$$FS = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{y_{H_2}^{int} \hat{\phi}_{H_2} y_{O_2}^{int} (\phi_{O_2} P)^{0,5}}{y_{H_2O}^{int} \hat{\phi}_{H_2O}} \right) \quad (A.2.10)$$

Les équations du Viriel utilisent les données de propriétés critiques des gaz (V_c – Volume critique, T_c – Température critique, P_c – Pression critique, Z_c – facteur de compressibilité critique). Compte tenu du fait que dans la cathode nous avons un mélange d'hydrogène-eau, le calcul des propriétés de mélange est aussi nécessaire. Nous l'avons effectué à l'aide des équations (A.2.11) – (A.2.15).

$$\bar{\omega}_{H_2O-H_2} = \frac{\bar{\omega}_{H_2O} + \bar{\omega}_{H_2}}{2} \quad (A.2.11)$$

$$V_{c,H_2O-H_2} = \left(\frac{V_{c,H_2O}^{1/3} + V_{c,H_2}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (A.2.12)$$

$$Z_{c,H_2O-H_2} = \frac{Z_{c,H_2O} + Z_{c,H_2}}{2} \quad (A.2.13)$$

$$T_{c,H_2O-H_2} = (T_{c,H_2O} T_{c,H_2})^{0,5} (1 - k_{H_2O-H_2}) \quad (A.2.14)$$

où $k_{H_2O-H_2}$ prend une valeur nulle vu l'absence de données expérimentales sur les interactions moléculaires expérimentales pour ces gaz.

$$P_{c,H_2O-H_2} = \frac{Z_{c,H_2O-H_2} RT_{c,H_2O-H_2}}{V_{c,H_2O-H_2}} \quad (A.2.15)$$

Ensuite, à l'aide des équations (A.2.16) à (A.2.18), où ω est le facteur acentrique de Pitzer, nous calculons le premier coefficient B de l'équation du Viriel pour l'oxygène, l'hydrogène, la vapeur d'eau et le mélange hydrogène-eau.

$$B_i = \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} (B_i^\circ + \omega_i B_i') \quad (A.2.16)$$

où

$$B_i^\circ = 0,083 - \frac{0,422}{T_{r,i}^{1,6}} \quad (A.2.17)$$

$$B'_i = 0,139 - \frac{0,172}{T_{r,i}^{4,2}} \quad (\text{A.2.18})$$

Finalement, nous calculons les coefficients de fugacité de l'hydrogène, l'oxygène et la vapeur d'eau à l'aide des équations (A.2.19) – (A.2.21).

$$\hat{\phi}_{H_2O} = \exp\left[\frac{P}{RT} \left(B_{H_2O} + (y_{H_2O}^{\text{int}})^2 \times (2B_{H_2O-H_2} - B_{H_2} - B_{H_2O}) \right)\right] \quad (\text{A.2.19})$$

$$\hat{\phi}_{H_2} = \exp\left[\frac{P}{RT} \left(B_{H_2} + (y_{H_2}^{\text{int}})^2 \times (2B_{H_2O-H_2} - B_{H_2} - B_{H_2O}) \right)\right] \quad (\text{A.2.20})$$

$$\phi_{O_2} = \exp\left[\frac{P}{RT} (B_{O_2})\right] \quad (\text{A.2.21})$$

La comparaison des valeurs du facteur FS calculés supposant des gaz parfaits et gaz réels sont présentés dans les figures Fig.A.2.1 et Fig.A.2.2. Nous observons que la différence en tension peut être négligée. Les valeurs du tableau Tableau.A.2.2 confirment la très faible influence des coefficients de fugacité dans l'intervalle de pressions et de températures étudiés.

Tableau.A.2.2. Tensions calculés sous l'hypothèse de gaz parfaits et gaz réels.

Pression (MPa)	Tension total (V)		Différence (V)
	sans fugacités	avec fugacités	
0,1	1,217	1,217	0,000
0,5	1,243	1,243	<-0,001
1,0	1,257	1,258	-0,001
2,0	1,271	1,274	-0,003
4,0	1,286	1,292	-0,006
6,0	1,295	1,303	-0,009

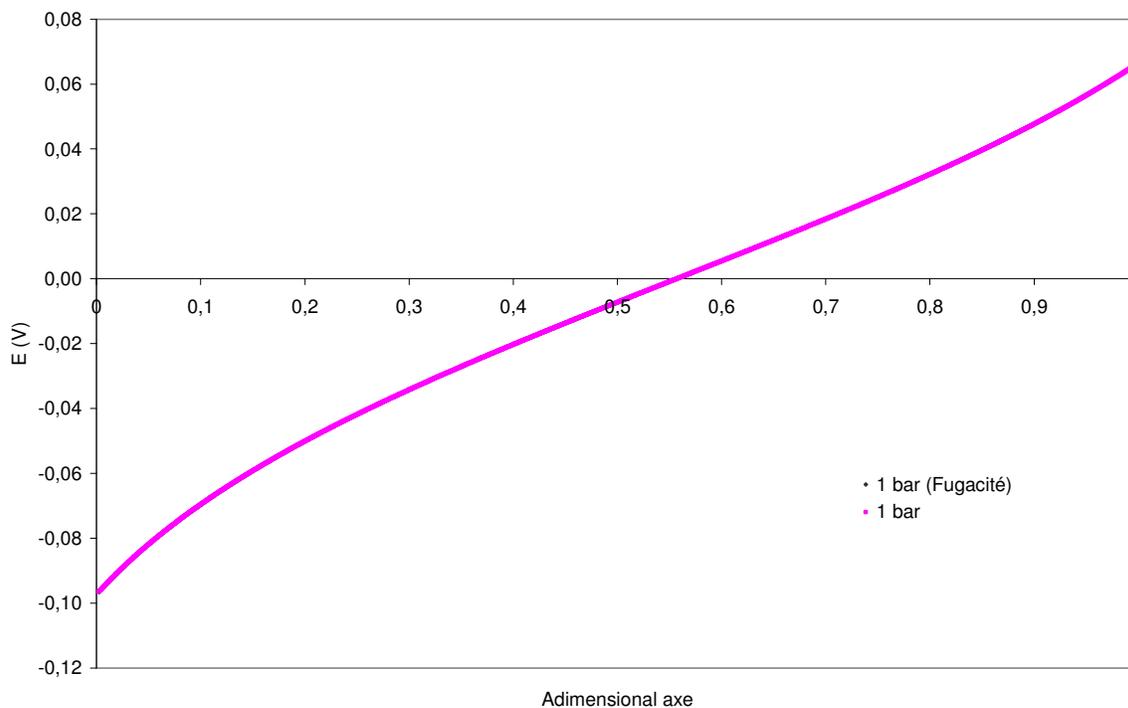


Fig.A.2.1. Valeur du facteur FS à 0,1 MPa, 1023 K et une densité de courant de 5000 A/m² (cellule cathode - support).

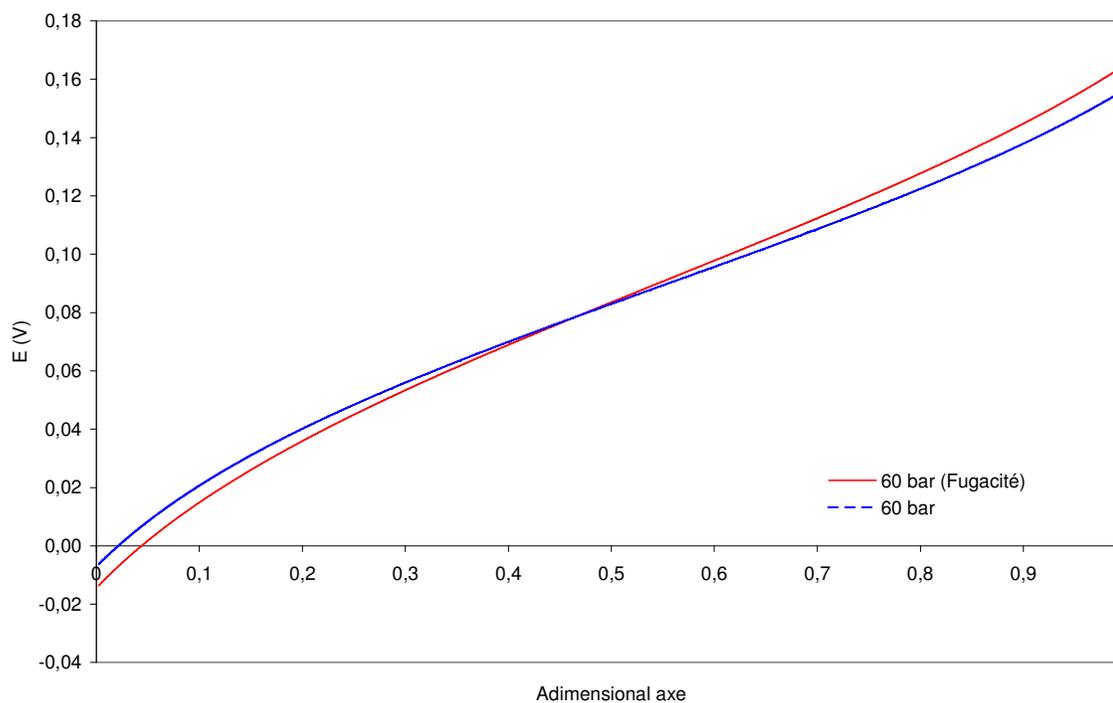


Fig.A.2.2. Valeur du facteur FS à 6,0 MPa, 1023 K et une densité de courant de 5000 A/m² (cellule cathode - support).

Détermination du coefficient de Diffusion binaire et de Knudsen

Le coefficient de diffusion binaire entre l'hydrogène et l'eau est estimé à l'aide de l'équation (A.2.22) [146] aux conditions de température et de pression opératoires à l'intérieur de la cellule.

$$D_{H_2-H_2O} = \frac{0.001895T^{3/2}[(M_{H_2} + M_{H_2O})(M_{H_2}M_{H_2O})]^{1/2}}{P\sigma_{H_2-H_2O}^2\Omega_D} \quad (\text{A.2.22})$$

Dans cette équation, la pression est exprimée (en bar), la température (K), les valeurs du coefficient de collision intégrale (Ω_D) et du diamètre de collision effective (σ) (tirés de [146]) et les poids moléculaires des gaz présents dans le mélange (M_i). Le code de calcul développé en FORTRAN permet de lire les valeurs du coefficient de collision intégrale et du diamètre de collision effective pour les conditions de température et de pression imposées aux cellules à partir d'un fichier contenant les potentiels de Lennard-Jones¹⁰ écrits dans des fichiers de données [125].

D'autre part, les coefficients de diffusion de Knudsen sont estimés à l'aide de l'équation (A.2.23) pour chaque gaz du mélange hydrogène-eau [122]. Cette équation utilise les valeurs du rayon moyen des pores de l'électrode (\bar{r}), la température, la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et le ratio entre les valeurs de porosité et de tortuosité de l'électrode (ψ).

$$D_{a-Knudsen} = \psi\bar{r} \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi PM_i}} \quad (\text{A.2.23})$$

¹⁰ Potentiel de Lennard Jones : représentation mathématique du phénomène d'attraction et de répulsion entre molécules

A. 3 Méthode DTLM.

Définition des caractéristiques géométriques des échangeurs :

Longueur des plaques (m)	1,0
Diamètre hydraulique enter plaques de l'échangeur (m)	$6,0 \times 10^{-3}$
Section transversale de passage (m ²)	$3,0 \times 10^{-3}$

La procédure de détermination de la surface des échangeurs est la suivante :

- 0) Donner une valeur initiale à la surface.
- 1) Calculer Re, Pr, Nu, U

Nombre de Reynolds (A.3.1)

$$Re = \frac{2,0 \dot{m}_i}{\frac{\# \text{plaques}}{2,0} \mu_i}$$

Nombre de Prandtl (A.3.2)

$$Pr = 1000,0 * \frac{C_{p_i} \mu_i}{\lambda_i}$$

Nombre de Nusselt (A.3.3)

$$Nu = 0,254 Re^{0,638} Pr^{0,333}$$

Facteur de frottement (A.3.4)

$$f = 0,557 Re^{-0,211}$$

Coefficient de transfert (en W/m².°C) (A.3.5)

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2}} \quad \text{dont} \quad h_1 = \frac{Nu_1 \lambda_i}{Dh} \quad h_2 = \frac{Nu_2 \lambda_i}{Dh}$$

2) Calculer DTLM =
$$\frac{(T_{1,out} - T_{2,in}) - (T_{1,in} - T_{2,out})}{\ln \left[\frac{T_{1,out} - T_{2,in}}{T_{1,in} - T_{2,out}} \right]}$$
 (A.3.6)

3) Calculer la surface par
$$S_g = \frac{Q}{U \cdot DTLM}$$
 (A.3.7)

- 4) Comparer les valeurs de surface calculées et la valeur initiale.
Si la surface calculée est différente de celle établie initialement, cette deuxième prendra la valeur de la surface calculée et la séquence continue à partir de l'étape 2.

A. 4 Méthode Pré-estime de Chauvel.

Diverses techniques sont utilisées pour déterminer les investissements des unités de production. Parmi celles-ci, on trouve les méthodes globales, les méthodes à facteurs multiplicatifs constants et les méthodes à facteurs multiplicatifs variables. Le degré de complexité et de précision croît selon la méthode choisie, car en plus de prendre en compte le coût de base d'un équipement, peu à peu sont inclus les coûts inhérents à l'installation, la taille, les matériaux, etc. Afin de fournir les résultats les plus pertinents possibles (où l'estimation des investissements est de l'ordre de $\pm 30\%$), nous avons choisi les méthodes des facteurs multiplicatifs [82]. En fonction des équipements, les facteurs utilisés dans l'estimation des investissements peuvent être constants ou variables. Cela est fonction des informations recueillies auprès des fournisseurs et dans le travail de Paul-Joseph J. [83]. Dans ce travail, la méthode décrite est appliquée pour l'estimation des investissements des échangeurs de chaleur, des pompes et du compresseur. L'investissement relatif aux séparateurs, aux transformateurs, aux redresseurs et à l'électrolyseur est calculé directement sans utiliser de facteurs multiplicatifs.

Facteurs multiplicatifs des échangeurs de chaleur

Les facteurs qui sont constants pour toute température opératoire, puissance thermique et taille des échangeurs dans la fonction utilisée pour estimer le coût total d'investissement des échangeurs sont :

$$f_{mater_{HX,i}}=5.3 \quad f_{g_{HX,i}}=3.22$$

A partir de valeurs commerciales ou de données empiriques relatives aux coûts des échangeurs de chaleur et de leur installation, des facteurs variables nécessaires à l'estimation du coût total d'investissement sont évalués. Ils ont été représentés par des fonctions qui dépendent soit de la température moyenne, soit de la température maximale, soit de la puissance thermique de l'équipement (figure Fig.A.4.1).

$$f_{c_{HX,i}} = 5 \times 10^{-5} T_{moyenne} + 1,0381 \quad (A.4.1)$$

$$f_{temp_{HX,i}} = 0,0004 T_{max} + 0,8606 \quad (A.4.2)$$

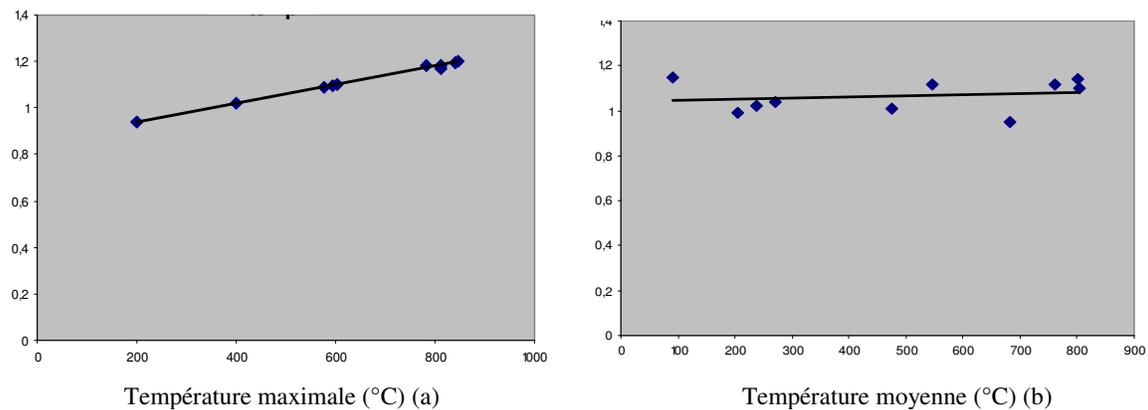


Fig.A.4.1. Facteurs correctifs de température de fonctionnement (*ftemp*) (a) et de correction globale (*fc*) (b) pour les échangeurs de chaleur [82,83].

Facteurs multiplicatifs des pompes

Les facteurs nécessaires pour estimer le coût total d'investissement des pompes sont constants quelles que soient la température opératoire et la puissance électrique des pompes :

$$f_{mater} = 1,2 \quad f_g = 2,97 \quad f_c = 1,16$$

Facteurs multiplicatifs du compresseur

Les facteurs nécessaires pour estimer le coût total d'investissement du compresseur qui sont constants quelles que soient la température opératoire, la puissance électrique et la taille du compresseur sont :

$$f_{mater} = 1,7 \quad f_g = 2,72$$

A partir de valeurs commerciales ou de données empiriques relatives aux coûts d'investissement de compresseurs et de leur installation, le seul facteur variable utilisé a été déterminé. Il dépend de la puissance électrique de l'équipement (figure Fig.A.4.2) :

$$f_c = 1,2102 P_{\text{pompe}}^{-0,0091} \quad (\text{W}) \quad (\text{A.4.3})$$

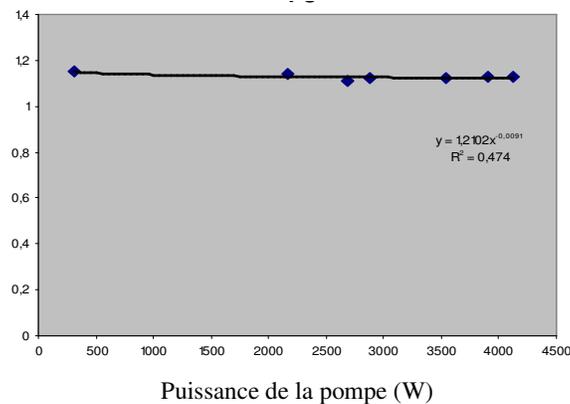


Fig.A.4.2. Facteur correctif globale (f_c) pour les pompes [82,83].

Coût d'investissement des séparateurs ballons (flashes)

Les coûts d'investissement des séparateurs ballons (ou « flashes ») ont été calculés en fonction du débit massique du mélange eau hydrogène introduit dans l'équipement (figure Fig.A.4.3).

$$C_{flash,i} = 674697 \times (\dot{m}_i)^{0,4009} \quad (\text{A.4.4})$$

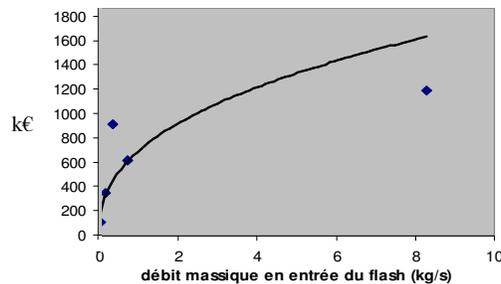


Fig.A.4.3. Coût d'investissement des séparateurs ballons [83].

Références bibliographiques

- [1] Greenhouse Gas Bulletin No. 3: 23. Global Atmosphere Watch World meteorological organization. November 2007.
- [2] Priddle R. Beyond Kyoto: Energy dynamics and climate stabilization. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. OECD/IEA 2002.
- [3] Peters M., Benson CS., Cerling T., Curry J., Enzel Y., Finley J., Gillespie A., Glantz M., Soreghan L. GSA Position Statement. Global Climate Change. USA. October 2006
- [4] Mandil C., Birol F. Les biocarburants. Revue n° 425. AIE/IEA 2006.
- [5] Hidrogeno y pilas de combustible. 2004
www.ucm.es/info/fisatom/docencia/Masterfisica/Aplicaciones/Hidrogeno%20y%20Pilas%20de%20combustible.ppt
- [6] Hydrogen fact sheet. New York State Energy Research and Development Authority. USA 2005.
<http://www.getenergysmart.org/Files/HydrogenEducation/6HydrogenProductionSteamMethaneReforming.pdf>
- [7] Greenhouse Gases, Company responsibility. Praxair. USA 2009.
<http://www.praxair.com/praxair.nsf/AllContent/789A782307AD06D58525702D0070EB13?OpenDocument&URLMenuBranch=26F00CDBE3B2A079852570490063515E>
- [8] Debais L. Production et consommation d'hydrogène aujourd'hui. Mémento de l'Hydrogène FICHE 1.3. Association Française de l'Hydrogène. Février 2008.
- [9] Kreuter W. Electrolysis: The important energy transformer in a world of sustainable energy. Linde Process engineering and Contracting Division. 2006.
- [10] Hu W., CAO X., Wang F., Zhang Y. A novel cathode for alkaline water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, 1997;22(6):621-623.
- [11] Giilzow E. Alkaline fuel cells: a critical view. Journal of Power Sources, 1996;61(1):99-104.
- [12] Production d'Hydrogène par électrolyse de l'eau. Mémento de l'Hydrogène - Fiche 3.2.1 Association Française de l'Hydrogène. Révision du 30/10/04.
- [13] Floch P-H., Gabriel S., Mansilla C., Werkoff F. On the production of hydrogen via alkaline electrolysis during off-peak periods. International Journal of Hydrogen Energy, 2007;32:4641 – 4647.
- [14] Hopwood JM. The Next Generation of CANDU Technologies: Profiling the Potential for Hydrogen Fuel. ING CANDU & Pre-Project Engineering Environment & Energy Conference, 29-30 January 2001.

- [15] Kruger P. Appropriate technologies for large-scale production of electricity and hydrogen fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008;33:5881-5886.
- [16] Utgikar V., Thiesen T. Life cycle assessment of high temperature electrolysis for hydrogen production via nuclear energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006;31(7):939-944.
- [17] Lattin WC., Vivek P., Utgikar V. Global warming potential of the sulfur-iodine process using life cycle assessment methodology. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009;34(2):737-744.
- [18] Lewis MA., Masin JG., O'Hare PA. Evaluation of alternative thermochemical cycles. Part I: The methodology. *International Journal of Hydrogen Energy*, In Press, Corrected Proof.
- [19] Kubo S., Kasahara S., Okuda H., Terada A., Tanaka N., Inaba Y., Ohashi H., Inagaki Y., Onuki K., Hino R. A pilot test plan of the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process *Nuclear Engineering and Design*, 2004;233(1-3):355-362.
- [20] Elder R., Allen R. Nuclear heat for hydrogen production: Coupling a very high/high temperature reactor to a hydrogen production plant. *Progress in Nuclear Energy*, In Press, Corrected Proof.
- [21] Kubo S., Shimizu S., Nakajima H., Onuki K., Higashi S., Akino N. Construction of apparatus with thermochemical hydrogen production process. In: *Proceedings of the 11th Canadian Hydrogen Conference*, Victoria, Canada 2001.
- [22] Nomura M., Kasahara S., Onuki K. Estimation of thermal efficiency to produce hydrogen from water through IS process, 153c. In: *Proceedings of the AIChE spring National meeting*, April 3, New Orleans, LA 2003.
- [23] Pickard PS., Gelbard F., Moore B., Vernon M., Parma E. Sandia National Laboratories (SNL). Sulfur-Iodine Thermochemical Cycle. *Annual Progress Report DOE Hydrogen Program*, 2007
- [24] Doenitz W., Hermeking H., Kitzmann I., Koch A., Roettenbacher R., Schaefer W., Schmidberger R., Schumacher J., Vonzuelow H. High temperature water vapor electrolysis (HOT ELLY). Final Report Dornier-Werke G.m.b.H., Friedrichshafen (Germany, F.R.) 1980.
- [25] Environmental management – life cycle assessment –principles and guidelines. *International Organization for Standardization*. Bern, Switzerland: ISO 14040; 1995.
- [26] Hartvigsen J., Swank D., Schade C., Bordia R. Large area cell for hybrid hydrogen co-generation process. *US DOE Hydrogen Program*, FY Progress report 2005.
- [27] Milestone for H₂ Production by High-Temperature Electrolysis. *Green Car Congress* 2005. <http://bioage.typepad.com/photos/uncategorized/hteschematic.png>
- [28] Rivera-Tinoco R., Mansilla C., Bouallou C., Werkoff F. On the Possibilities of Producing Hydrogen by High Temperature Electrolysis of Water Steam Supplied from Biomass or Waste Incineration Units. *International Journal of Green Energy*, 2008;5(5):388-404.

- [29] Holladay JD., Hu J., King DL., Wang Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 2009;139(4): 244-260.
- [30] Herring JS., O'Brien JE., Stoots CM., Hawkes GL., Hartvigsen JJ., Shahnam M. Progress in high-temperature electrolysis for hydrogen production using planar SOFC technology. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007;32(4):440-450.
- [31] O'Brien JE., Stoots CM., Hartvigsen JJ., Herring JS. Performance of planar high-temperature electrolysis stacks for hydrogen production from nuclear energy. *International Topical Meeting on Nuclear Reactor Thermal Hydraulics No11*, 2007;158(2):118-131. Avignon, FRANCE (02/10/2005)
- [32] McKellar MG., O'Brien JE., Herring JS. Commercial Scale performance predictions for High Temperature Electrolysis plants three advanced reactor types. DOE/INL-EXT 07 13575.
- [33] Sigurvinsson J., Mansilla C., Lovera P., Werkoff F. Can high temperature steam electrolysis function with geothermal heat? *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007;32(9):1174-1182.
- [34] Salon International de l'Agriculture 2005. Ministère de l'agriculture, de l'alimentation, de la pêche et de la ruralité. France, 2005.
- [35] Plan de développement rural national. Ministère de l'agriculture et de la pêche. France, Septembre 2005.
- [36] Programme nationale Bois-Energie 2000-2006, Rapport d'activités 2000-2004. ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie). France, 2005.
- [37] ITEBE (Institut des bioénergies), <http://www.itebe.org/portail/affiche.asp?num=359&arbo=1> date de consultation : 10/10/2008.
- [38] Ballerini D., Alazard Toux N. Les Biocarburants. Etat de lieux, perspectives et enjeux du développement. IFP Publications. Editions Technip. 2006. France.
- [39] Colloque : La valorisation de la biomasse, une nouvelle dynamique pour l'agriculture française. Ministère de l'agriculture et de la pêche. Palais de Luxembourg, France, Avril 2006.
- [40] Actes du séminaire : Biomasse, de nouveaux marchés ! Direction des énergies renouvelables des réseaux et des marchés énergétiques. ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie). France, Octobre 2005.
- [41] Cours d'Introduction aux générateurs de vapeur. Institut Polytechnique National- Mexique.
- [42] Zbogar A., Frandsen F., Jensen PA., Glarborg P. Shedding of ash deposits. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2009;35(1):31-56.

- [43] Eriksson O., Finnveden G., Ekvall T., Björklund A. Life cycle assessment of fuels for district heating: A comparison of waste incineration, biomass- and natural gas combustion. *Energy Policy*, 2007;35:1346-1362.
- [44] Finnveden G., Johansson J., Lind P., Moberg Å. Life cycle assessment of energy from solid waste—part 1: general methodology and results. *Journal of Cleaner Production*, 2005;13(3):213-229.
- [45] ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie). Les déchets en chiffres. France, Septembre 2006.
- [46] ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie). La composition des ordures ménagères en France. France, n° 2894, 1999.
- [47] ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie). Traitement thermique des déchets ménagers, bilan des 42 opérations françaises aidées par l'ADEME. France, 2002.
- [48] Déchets, énergie, environnement : étude prospective du potentiel de déchets mobilisables à des fins énergétiques en France à l'horizon. Club d'Ingénierie Prospective Energie-Environnement. France 1996.
- [49] Robert-Bobée I., (2006) INSEE première N° 1089, France.
- [50] Industrie du ciment en France. 2005. <http://www.sfc.fr/Donnees/mater/ciments/cadcim.htm>
- [51] Bastier R., Bocan A. Gilbert B., Regnault G. Fours de cimenterie : Ateliers de cuisson du clinker. Techniques de l'Ingénieur. www.techniques-ingenieur.fr.
- [52] Houdková L., Boráň J., Ucekaj V., Elsäßer T., Stehlík P. Thermal processing of sewage sludge – II. *Applied Thermal Engineering*, 2008;28(16):2083-2088.
- [53] Stasta P., Boran J., Bebar L., Stehlik P., Oral J. Thermal processing of sewage sludge. *Applied Thermal Engineering*, 2006;26(13):1420-1426.
- [54] Yildiz B., Kazimi MS. Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technologies. *International Journal of Hydrogen Energy* 2006;31:77-92.
- [55] Harvego EA., Reza SMM., Richards M., Shenoy A. An evaluation of reactor cooling and coupled hydrogen production processes using the modular helium reactor. *Nuclear Engineering and Design* 2006; 236:1481-1489.
- [56] Vervondern K., Von Lensa W. Past and present research in Europe on the production of nuclear hydrogen with HTGR. *Progress in Nuclear Energy* 2005; 47(1-4):472-483.
- [57] Onufriev V. Data processing technologies and diagnostics for water chemistry in nuclear power plants. IAEA. IAEA-TECDOC-1505 DAWAC. 2006.

- [58] IAEA (International Atomic Energy Agency). Operational and decommissioning experience with fast reactors. Vienna, IAEA.TECDOC-1405. 2004.
- [59] EDF, Palier W-1300, Centrale de Nogent, Tranches 1-2, Région d'équipement Paris. Electricité de France. France. 1986.
- [60] L'EPR. AREVA. Brochure d'information. France. 2006. http://www.aveva-np.com/common/liblocal/docs/Brochure/BROCHURE_EPR_US_2.pdf
- [61] Zrodnikov AV., Toshinsky GI., Komlev OG., Dragunov YG., Stepanov VS., Klimov NN., Kopytov IL., Krushelnitsky VN. Nuclear power development in market conditions with use of multi-purpose modular fast reactors SVBR-75/100. Nuclear Eng. and Design, 2006;236:1490-1502.
- [62] Srinivasan G., Suresh Kumar KV., Rajendran B., Ramalingam PV. The Fast Breeder Test Reactor—Design and operating experiences. Nuclear Eng. and Design, 2006;236:796-811.
- [63] Haubensack D. Cycles de conversion d'énergie pour le RNR-Na. CEA/DEN/CAD/DER/SESI/LCSI/NT/DR 8 08/02/08. Diffusion restreinte CEA. 2008.
- [64] Tucek K., Carlsson J., Wider H. Comparison of sodium and lead-cooled fast reactors regarding reactor physics aspects, severe safety and economical issues. Nuc. Eng. and Design, 2006;236:1589-1598.
- [65] Rivera-Tinoco R., Bouallou C., Mansilla C., Werkoff F. Economic study of water steam production by biomass or domestic waste incineration. Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6), Copenhagen, 16-20 September 2007
- [66] Cordero T., Marquez F., Rodríguez-Mirasol J., Rodríguez J. Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. Fuel, 2001;23(11):1567-1571.
- [67] Analyse des coûts de gestion des déchets municipaux, Hypothèses de calcul – SOFRES conseil. ADEME/AMF. France, Avril 1998.
- [68] Jannelli E., Minutillo M. Simulation of the flue gas cleaning system of an RDF incineration power plant. Waste Management, 2007;27(5):684-690.
- [69] ITEBE - Le prix du Bois. Ministère de l'économie des finances et de l'industrie et les fournisseurs de combustibles. France 2007.
- [70] Werkoff F., Avril S., Mansilla C., Sigurvinnson J. Processes of hydrogen production, coupled with nuclear reactors: Economic perspectives. European Nuclear Conference. France, December 2005 Paper n° 227.
- [71] Comité des Constructeurs Français d'Automobiles. France. <http://www.ccfa.fr/tab/fu4.htm>.

[72] Quirion P. Déchets ménagers : vers le tout-incinération Alternatives économiques n° 144, janvier 1997.

[73] Rapport sur la récupération de l'énergie issue du traitement des déchets, France.
<http://www.ecologie.gouv.fr/IMG/pdf/010731-rapport-prevot-dechets-energie.pdf>

[74] Bourdon F. Étude de la potentialité de l'incinération des déchets ménagers pour la production d'hydrogène par électrolyse haute température. CEA/LTED - Faculté des sciences de Rouen, IUP Génie des systèmes industriels. Master pro « Maîtrise de l'énergie », France. Rapport de stage Août 2006.

[75] ELECNUC - Les centrales nucléaires dans le monde. Draft using the IAEA's PRIS database – CEA 2002-2007, France.

[76] The Economics of a European Hydrogen Automotive Infrastructure, Final report. E4Tech 2005.

[77] Forsberg C. Futures for hydrogen produced using nuclear energy. Progress in Nuclear Energy 2005; 47(1-4):484-495.

[78] Shin Y., Park W., Chang J., Park J. Evaluation of the high temperature electrolysis of steam to produce hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy, 2007;32:1486-1491.

[79] Le Duigou A., Lovera P. Electrolyse à Haute Température : Schémas de procédés de référence et schéma-usine pour l'EHT. CEA/DEN/DANS/DPC/SCP/06-DO-62. Document interne. Novembre 2006

[80] Sigurvinsson J. The production of hydrogen by high temperature electrolysis and alkaline electrolysis in a context of sustainable development. Université Joseph Fourier - CEA. Rapport du Diplôme de Recherche Technologique, 2005.

[81] Stoots CM., O'Brien JE., McKellar MG., Hawkes GL., Herring SJ. Engineering Process Model For High-Temperature Electrolysis System Performance Evaluation. AIChE 2005 Annual Meeting. November 2005.

[82] Chauvel A., Fournier G. et Raimbault C. Manuel d'évaluation économique des procédés, Publications de l'Institut Français du Pétrole, Editions Technip. 2001. France.

[83] Paul-Joseph J. Evaluation économique du procédé EHT complément de dimensionnement du procédé. CEA/DEN/DTN/STPA/LPC/2007/030 19/06/2007.

[84] Carles P., Le Duigou A., Lovera P., Rodriguez G., Gilardi T., Paul-Joseph J., Barbier D., Hausensack D. Première étude du couplage d'un réacteur nucléaire à un électrolyseur à haute température. CEA – 2007, RT DPC / DIR 07-001

- [85] Fujiwara S., Kasai S., Yamauchi H., Yamada K., Makino S., Matsunaga K., Yoshino M., Kameda T., Ogawa T., Momma S., Hoashi E. Hydrogen production by high temperature electrolysis with nuclear reactor. *Progress in Nuclear Energy*, 2008;50(2-6):422-426.
- [86] Herring JS., O'Brien JE., Stoots SM., Hartvigsen JJ., Petri MC., Carter JD., Bischoff BL. Overview of High-Temperature Electrolysis for Hydrogen Production. INL/CON-07-12192, USA, June 2007.
- [87] Rivera Tinoco R. Reporte de practica 7° Semestre - Givaudan. Escuela Superior de Ingenieria Quimica e Industrias Extractivas. Mexico 2003.
- [88] Jensen SH. Durability of Solid Oxide Electrolysis Cells for Hydrogen Production. Department of Solid State Chemistry and Fuel Cells 2008 Risø-1608 (EN)
- [89] Ni M., Leung MKH., Leung DYC. A modeling study on concentration overpotentials of a reversible solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources* 2006;163:460-466.
- [90] Ni M., Leung MKH., Leung DYC. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008;33(9):2337-2354.
- [91] Hino R., Haga K., Aita H., Sekita K. R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam. *Nucl Eng Des*, 2004;233:363-75.
- [92] Balachov II., Crouch-Baker S., Hornbostel M., McKubre M., Sanjurjo A., Tanzella F. Modular system for hydrogen generation and oxygen recovery. US DOE Hydrogen Program, FY Progress report 2005.
- [93] Ni M., Leung MKH., Leung DYC. Parametric study of solid oxide steam electrolyser for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*; 2007; 32, 2305-2313.
- [94] Udagawa J., Aguiar P., Brandon NP. Hydrogen production through steam electrolysis: Model-based steady state performance of a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell. *Journal of Power Sources*, 2007; 166, 127-136.
- [95] Noren DA., Hoffman MA. Clarifying the Butler–Volmer equation and related approximations for calculating activation losses in solid oxide fuel cell models. *Journal of Power Sources*, 2005;152:175-181.
- [96] Hao Y., Shao ZP., Mederos J., Lai W., Goodwin DG., Haile SM. Recent advances in single-chamber fuel cells: experiment and modelling. *Solid State Ionics*, 2006;177(19–25):2013–21.
- [97] Ni M., Leung MKH., Leung DYC. An electrochemical model of solid oxide steam electrolyzer for hydrogen production. *Chem. Eng. Technol.*, 2006;29(5):636-642.
- [98] Li PW., Chyu MK. Simulation of the chemical/electrochemical reactions and heat/mass transfer for a tubular SOFC in a stack. *Journal of Power Sources*, 2003;124:487-498.

- [99] Lovera P. Electrolyse à haute température : Modélisation préliminaire. CEA, NT DPC / SCP 04-094-A. Novembre 2004.
- [100] Pratihari SK., Sharma AD., Basu RN., Maiti HS. Preparation of nickel coated YSZ powder for application as an anode for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2004;129:138-142.
- [101] Han M., Tang X., Yin H., Peng S. Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs. *Journal of Power Sources*, 2007;165:757-763.
- [102] Kwon OH., Choi GM. Electrical conductivity of thick film YSZ. *Solid State Ionics*, 2006;177:3057-3062.
- [103] Yu JH., Park GW., Lee S., Woo SK. Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni-YSZ cermet for SOFC anode. *Journal of Power Sources*, 2007;163:926-932.
- [104] Pratihari SK., Sharma AD., Basu RN., Maiti HS. Preparation of nickel coated YSZ powder for application as an anode for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2004;129:138-142.
- [105] Kim SD., Moon H., Hyun SH., Moon J., Kim J., Lee HW. Performance and durability of Ni-coated YSZ anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2006;177:931-938.
- [106] Han KR., Jeong Y., Lee H., Kim CS. Fabrication of NiO/YSZ anode material for SOFC via mixed NiO precursors. *Materials Letters*, 2007;61:1242-1245.
- [107] Rahman AHME., Kim JH., Lee KH., Lee BT. Microstructure characterization and electrical conductivity of electroless nano Ni coated 8YSZ cermets. *Surface and Coatings Technology*, 2008;10:2182-2188.
- [108] Li GJ., Sun Z., Zhao H., Chen C., Ren R. Effect of temperature on the porosity, microstructure, and properties of porous La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ cathode materials. *Ceramics International*, 2007;33:1503-1507.
- [109] Canales-Vazquez J., Ruiz-Morales JC., Marrero-Lopez D., Pena-Martinez J., Nunez P., Gomez-Romero P. Fe-substituted (La,Sr)TiO₃ as potential electrodes for symmetrical fuel cells (SFCs). *Journal of Power Sources*, 2007;171:552-557.
- [110] Ambhorn-chandra S. Utilisation d'aciers inoxydables ferritiques comme interconnecteurs dans les SOFC. Communication confidentielle CEA.
- [111] Pratihari SK., Basu RN., Mazumdar S., Maiti HS. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VI), Proceedings vol. 99-19, Electrochemical Society, 1999, p. 513.
- [112] Wen G., Guo ZX., Davies CKL. *Scr. Mater*, 2000;43:307.

- [113] Hojda R., Quadackers W. Improved product Crofer 22 APU. ThyssenKrupp techforum July 2005.
- [114] Yildiz B. Material Challenges in High Temperature Processes for Hydrogen Production. GCEP-MIT Fission Energy Workshop. November 2007.
- [115] Yu B, Zhang WQ., Chen J., Xu JM., Wang SR. Advance in highly efficient hydrogen production by high temperature steam electrolysis. *Chemistry and Materials Science* 2008;51(4):289-304.
- [116] Udagawa J., Aguiar P., Brandon N.P. Hydrogen production through steam electrolysis: Control strategies for a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell. *Journal of Power Sources*, 2008;180(1):354-364.
- [117] Shi Y., Cai N., Li C., Bao C., Croiset E., Qian J., Hu Q., Wang S. Modeling of an anode-supported Ni-YSZNi-ScSZScSZLSM-ScSZ multiple layers SOFC cell: Part I. Experiments, model development and validation. *Journal of Power Sources*, 2007;172(1):235-245.
- [118] Fuel Cell Handbook (Seventh Edition). EG&G Technical Services, Inc. U.S. Department of Energy. November 2004.
- [119] Part Number: Aspen Physical Property System 11.1. Aspen Technology, Inc USA. September 2001.
- [120] Qi Y., Huang B., Luo J. Dynamic modeling of a finite volume of solid oxide fuel cell: The effect of transport dynamics. *Chemical Engineering Science*, 2006;61:6057-6076.
- [121] Ji Y., Yuan K., Chunga JN., Chen YC. Effects of transport scale on heat/mass transfer and performance optimization for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2006;161:380-391.
- [122] Suwanwarangkul R., Croiset E., Fowler MW., Douglas PL., Entchev E., Douglas MA. Performance comparison of Fick's, dusty-gas and Stefan-Maxwell models to predict the concentration overpotential of a SOFC anode. *Journal of Power Sources*, 2003;122:9-18.
- [123] Hernandez-Racheco E., Singh D., Hutton PN., Patel N., Mann MD. A macro-level model for determining the performance characteristics of solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2004;138(1-2):174-186.
- [124] Chan SH., Khor KA., Xia ZT. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of component thickness. *Journal of Power Sources*, 2001; 93(1-2):130-140.
- [125] Khaleel MA., Lin Z., Singh P., Surdoval W., Collin D. A finite element analysis modeling tool for solid oxide fuel cell development: coupled electrochemistry, thermal and flow analysis in MARC(R). *Journal of Power Sources*, 2004;130(1-2):136-148.

- [126] Beale SB. Calculation procedure for mass transfer in fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2004;128:185-192.
- [127] Shi Y., Cai N., Li C. Numerical modeling of an anode-supported SOFC button cell considering anodic surface diffusion. *Journal of Power Sources*, 2007;164:639-648.
- [128] Baurens P. Convertisseurs électrochimiques. Description et notions sur les phénomènes principaux. Cours d'électrochimie –ENC 2007.
- [129] Ni M., Leung MKH., Leung DYC., Micro-scale modelling analyses for advanced design of solid oxide steam electrolyser to enhance hydrogen production. In: *Proceedings of the 5th International conference-hydrogen economy and hydrogen treatment of materials (HTM-2007)*, 21–25 May, 2007, Donetsk, Ukraine, p. 199–05.
- [130] CSIRO MMT Brochures - Technologies Hydrogen Economy Technologies. 2009. <http://www.cmit.csiro.au/brochures/tech/hydrogen/>
- [131] Manuel Technique du Greth. Pertes de pression et transfert de chaleur dans les échangeurs à plaques en simple phase. Document Confidentiel.
- [132] Mansilla C., Sigurvinsson J., Bontemps A., Maréchal A., Werkoff F. Heat management for hydrogen production by high temperature steam electrolysis. *Energy*, 2007;32(4):423-430.
- [133] Perry, S. Heat Exchangers, *Chemical Engineering Handbook*. Seventh Edition, Mc Graw Hill. Pages 11-52. 1997.
- [134] Smith JM., van Ness HC., Abott MM. *Introduccion a la termodinamica en ingenieria Quimica*. 5a Edicion. 1997, 289-294.
- [135] Thijssen J. The impact of scale-up and production volume on SOFC manufacturing cost. DOE/NETL, 2007.
- [136] Cyriac Guillaumin C., Plihon D. *Appréciation de l'euro ou baisse du dollar ? Quelques éléments d'analyse*. CEPN, Université Paris 13. France 2008.
- [137] Mansilla C. *Contribution à l'optimisation technico-économique de systèmes énergétiques*. Ecole Centrale des Arts et Manufactures. Thèse pour obtenir le grade de Docteur en Génie Industriel. France 2006.
- [138] Belohlav Z., Zamonsny P., Herink T. The kinetic model of thermal cracking for olefins production. *Chemical Engineering and Processing*, 2003;42:261-473.
- [139] Simpson R., Abakarov A., Teixeira A. Variable retort temperature optimization using adaptive random search techniques. *Food Control*, 2008;19(11):1023-1032.

- [140] Salcedo R., Gonçalves M J., Fayo de Azevedo S. An improved random-search algorithm for non-linear optimization. *Computers & Chemical Engineering*, 1990;14(10):1111-1126.
- [141] Arnaud G., Dumas M. Manuel d'utilisation de Vizir (algorithmes génétiques). Rapport CEA DM2S SFME/LETR/RT/04-013/A. France 2004
- [142] Brisse A., Schefold J., Zahid M. High temperature water electrolysis in solid oxide cells *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008;33(20):5375-5382.
- [143] DGEMP-DIDEME. Coûts de référence de la production électrique. Secrétariat d'Etat à l'Industrie – Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie, France 2003.
- [144] Coûts prévisionnels de production de l'électricité. OCDE, Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA). ISBN: 9789264008298, 2005
- [145] Flamanville 3, Plaquette EPR EDF. 2006
- [146] McCabe W., Smith J., Harriot P. Operaciones unitarias en Ingenieria Quimica. Capitulo 17 551-588, Apéndice 19, 1175-1176. Mexico 2001.

Etude technico-économique de la production d'hydrogène à partir de l'Electrolyse Haute Température pour différentes sources d'énergie thermique.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier les différents éléments techniques et économiques pour la production massive d'hydrogène par le procédé d'Electrolyse Haute Température (EHT) et la possibilité d'utiliser différentes sources d'énergie thermique pour évaporer l'eau nécessaire au procédé. Parmi les sources d'énergie thermique envisagées, nous avons retenu les unités d'incinération de biomasse et de déchets ménagers, les réacteurs nucléaires à « Eau Pressurisée » (European Pressurised Reactor - EPR) et au sodium liquide (Sodium Fast Reactor - SFR). Pour chacune de ces sources, nous avons développé une étude technique concernant la production de la vapeur et ses caractéristiques. Ensuite, nous présentons la description du formalisme permettant le dimensionnement, l'évaluation économique et la modélisation des équipements constituant le procédé EHT, en particulier l'électrolyseur constitué par les cellules d'électrolyse à oxydes solides (anglais - SOEC). Le couplage des sources d'énergie thermiques avec le procédé EHT est réalisé et le coût de production d'hydrogène est déterminé pour chacune de ces sources. Finalement, sont examinées successivement les influences du débit d'hydrogène produit, de la densité de courant imposée aux cellules, leur coût de production et leur durée de vie, du coût de l'électricité et des coûts de maintenance sur la compétitivité du procédé.

Notre étude montre que le coût de production du kilogramme d'hydrogène est principalement influencé par le coût d'énergie thermique inhérent aux sources d'énergie, alors qu'il est moins influencé par la température de la vapeur produite. Il s'avère que le coût de l'électricité nécessaire au fonctionnement du procédé et la durée de vie des électrolyseurs constituent des paramètres clés pour rendre le procédé compétitif. En effet, l'électricité représente une contribution de plus de 70% dans le coût total de production d'hydrogène. La durée de vie maximale de l'électrolyseur de 3 ans au lieu de 1 an actuellement, permettrait de diminuer de 34% le coût de production d'hydrogène, mais des améliorations sur la durée de vie de 5 ans voire 10 ans ne permettraient que des réductions sur le coût de production d'environ 8%.

Mots clés : électrolyse, hydrogène, technico-économie, procédé, nucléaire, biomasse, déchets, incinération.

Techno-economic study of hydrogen production by high temperature electrolysis and coupling with different thermal energy sources

Abstract

This work focuses on the techno-economic study of massive hydrogen production by the High Temperature Electrolysis (HTE) process and also deals with the possibility of producing the steam needed in the process by using different thermal energy sources. Among several sources, those retained in this study are the biomass and domestic waste incineration units, as well as two nuclear reactors (European Pressurised water Reactor – EPR and Sodium Fast Reactor – SFR). Firstly, the technical evaluation of the steam production by each of these sources was carried out. Then, the design and modelling of the equipments composing the process, specially the electrolyzers (Solid Oxides Electrolysis Cells), are presented. Finally, the hydrogen production cost for each energy sources coupled with the HTE process is calculated. Moreover, several sensibility studies were performed in order to determine the process key parameter and to evaluate the influence of the unit size effect, the electric energy cost, maintenance, the cells current density, their investment cost and their lifespan on the hydrogen production cost.

Our results show that the thermal energy cost is much more influent on the hydrogen production cost than the steam temperature at the outlet stream of the thermal source. It seems also that the key parameters for this process are the electric energy cost and the cells lifespan. The first one contributes for more than 70% of the hydrogen production cost. From several cell lifespan values, it seems that a 3 year value, rather than 1 year, could lead to a hydrogen production cost reduced on 34%. However, longer lifespan values going from 5 to 10 years would only lead to a 8% reduction on the hydrogen production cost.

Keywords: electrolysis, hydrogen, techno-economics, nuclear, biomass, domestic waste, incineration.

Laboratoire d'accueil : Centre Energétique et Procédés – Mines ParisTech
60, Bd Saint Michel – F – 75272 Paris Cedex 06.
Thèse présentée par : RIVERA TINOCO, Rodrigo, le 30 Mars 2009.
Discipline : Génie de procédés.