

L'hydrogène, un candidat virtuel dans la lutte contre la pollution et l'effet de serre

par C. GLEITZER*

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral,
Unité Associée au CNRS n° 158
Université de Nancy I, B.P. 239,
54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France

RÉSUMÉ

Cet article fait le point sur la filière hydrogène, de sa production à son utilisation en passant par le stockage-distribution.

En production, seule l'électrolyse de l'eau pourrait, dès maintenant, produire de l'hydrogène à grande échelle, et le rendement tend vers les 4 kWh/m³H₂. En matière de stockage sur véhicule mobile, l'hydrogène liquide prend le pas sur les hydrures. Dans les transports, l'Airbus à hydrogène est pour bientôt, tandis que les voitures à hydrogène l'emportent sur les voitures électriques ; le prix de revient kilométrique des voitures à hydrogène est comparé à celui des voitures à essence. Enfin les questions de sécurité, la possibilité d'une sidérurgie à l'hydrogène, et les grands projets en cours sont commentés. Il y a

* Conseiller scientifique de l'Association Lorraine pour la Promotion de l'Hydrogène et de ses Applications, Hôtel de Région, METZ.

NOTE SUR L'AUTEUR

C. GLEITZER est directeur de recherche au CNRS.

Ses travaux ont porté notamment sur l'hydrogène en sidérurgie.

De 1980 à 1984 il a été responsable de la Recherche Coopérative sur Programme Vecteur Hydrogène, formation du CNRS qui regroupait plus de 50 équipes françaises ou étrangères travaillant dans ce domaine.

Auteur de «L'hydrogène vecteur d'énergie : évolution et perspectives», paru dans Le Courrier du CNRS, juin 1983.

Membre du Comité d'Organisation, et du Comité des Programmes de la 9^{ème} Conférence Mondiale sur l'Hydrogène, Paris La Défense 21-24 juin 1992.

certainement un besoin d'information et d'éducation sur les dangers réels de l'hydrogène.

* * *

Les scientifiques ont, entre autres, pour mission de préparer des solutions de rechange pour pallier une déficience du système technico-économique actuel. C'est le cas avec le «dossier hydrogène» qui se constitue pour remplacer notre civilisation actuelle basée sur les hydrocarbures, et qui, comme chacun sait, pose des problèmes croissants de pollution et d'effet de serre. Car l'hydrogène est un combustible très attractif : c'est le carburant le moins polluant, et de loin, et en plus il ne donne évidemment pas de dioxyde de carbone, principal responsable de l'effet de serre.

Il est donc utile de faire le point sur la question de savoir dans quelle mesure l'hydrogène peut, techniquement, remplacer les hydrocarbures (ou le charbon) et ce qui limite actuellement sa pénétration. Pour cela il faut passer en revue la filière logique (figure 1) qui va de la production d'hydrogène à son utilisation, via le transport et stockage, compte tenu des problèmes de sécurité, qui sont réels mais généralement exagérés.

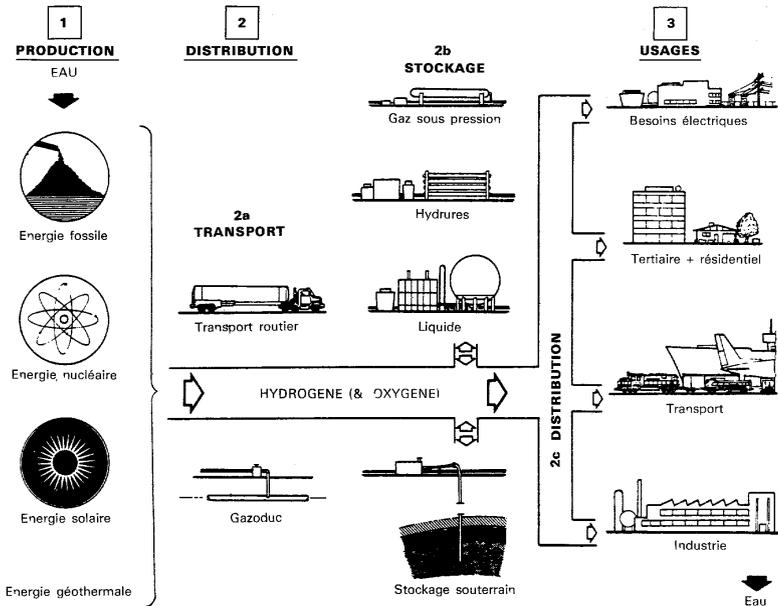


Figure 1 : Schéma du système énergétique basé sur l'hydrogène.

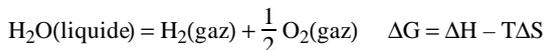
PRODUCTION

Les progrès de l'électrolyse classique

L'électrolyse de l'eau reste la méthode industriellement la mieux placée pour assurer une production massive d'hydrogène, compte tenu de l'expérience accumulée, en France notamment, où un électrolyseur de 10 MW a été construit à Wazier, près de Douai, pour les besoins des fusées Ariane.

Bien que classique, ce procédé s'améliore lentement, avec deux objectifs principaux : un meilleur rendement et une bonne fiabilité compatible avec un coût d'investissement minimum.

D'un point de vue thermodynamique, il y a avantage à élever la température, car dans l'expression de l'enthalpie libre de la réaction :



le terme entropique $T\Delta S$ varie plus vite que le terme enthalpique ΔH quand la température augmente.

Du point de vue cinétique, on a aussi avantage à élever la température pour diminuer les surtensions aux électrodes et, à la limite, se passer de catalyseur. Cependant la température est pratiquement limitée à 120-140°C par la corrosion des matériaux par l'électrolyte (KOH 5-6N).

Néanmoins, en jouant sur la qualité des électrodes (par exemple Nickel de Raney), du diaphragme et autres dispositifs annexes, on assiste à une lente amélioration du rendement, qui, à l'échelle pilote (quelque MW) est passé de 5 à moins de 4 kWh par m³H₂. Les autres améliorations recherchées sont la compacité, liée en partie à la densité de courant, la souplesse de fonctionnement et, pour certains usages, la pureté de l'hydrogène, qui titre couramment 99,9 %.

Les méthodes futuristes

Elles sont nombreuses mais butent sur des difficultés techniques ou économiques. On se contentera donc ici de les énumérer brièvement.

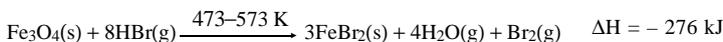
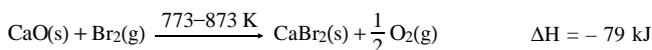
Il y a d'abord les méthodes *d'électrolyse avancée* :

– électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (800-1000°C) avec une céramique conductrice des ions O²⁻ (en l'occurrence la zircone stabilisée) comme électrolyte ; on obtient ainsi des rendements de

l'ordre de 3 kWh/m³H₂. Un pilote de 3,5 MW a été conçu, mais pas encore réalisé [1],

– électrolyse avec électrolyte polymère solide (membrane d'acide perfluorosulfonique) ce qui permet une densité de courant élevée (2A/cm²), minimisant les investissements ; autres avantages attendus : plus grande sûreté (pas d'électrolyte caustique), gaz plus pur, moindre corrosion. Cependant la fiabilité, notamment aux électrodes, reste à tester, et un pilote est en développement à Grenoble [2].

Les cycles thermochimiques sont basés sur une série de réactions dont le bilan est la dissociation de l'eau, comme par exemple le cycle UT3, conçu au Japon pour fonctionner avec une source de chaleur solaire, et pour produire 2000 m³H₂/h avec un rendement thermique de 20 % [3].



Certains cycles comportent une étape électrochimique. Beaucoup posent des problèmes de corrosion et de pertes de réactifs (or le brome par exemple ci-dessus est très agressif vis-à-vis des matériaux... et des hommes).

Autres méthodes

La *thermolyse*, qui utilise l'énergie solaire concentrée, nécessite des températures très élevées (> 1600 K) et pose donc des problèmes de trempe pour éviter la recombinaison. La *photolyse* directe n'est pas possible car l'eau est transparente au rayonnement solaire efficace, d'où la photoélectrolyse où l'énergie, absorbée par un semi-conducteur éclairé par la lumière solaire, est transmise à un électrolyte convenable.

L'oxydation partielle des combustibles fossiles est une méthode importante qui est utilisée à grande échelle avec le gaz naturel («réformage»), le naphta et le charbon. Mais dans ce dernier cas l'hydrogène, présent à 60 % dans le gaz de cokerie, est un sous-produit

généralement brûlé sans extraction. Il est clair que la gazéification du charbon ne pose plus de problème technique pour préparer de l'hydrogène, qui peut être séparé des autres constituants par des procédés éprouvés. Cependant le réformage du gaz naturel est plus économique actuellement ; par contre la gazéification du charbon est compétitive avec l'électrolyse conventionnelle [4]. Le problème majeur des combustibles fossiles est qu'ils amènent du dioxyde de carbone CO_2 comme sous-produit, contribuant ainsi à l'effet de serre.

STOCKAGE, TRANSPORT, DISTRIBUTION

En passant du gaz naturel à l'hydrogène, la plupart des méthodes applicables au premier conviennent au second, à quelques réserves près :

- l'hydrogène a une moindre énergie spécifique (par unité de volume),
- la fragilisation des matériaux par l'hydrogène est un problème qui a reçu beaucoup d'attention et a trouvé des solutions dans la plupart des cas.

D'ailleurs un gazoduc transporte l'hydrogène (sous 16 bars) dans la Ruhr sur 200 kilomètres depuis 52 ans, et une conduite, munie d'une double paroi sous vide, transporte l'hydrogène liquide sur une centaine de mètres au Centre Kennedy de la NASA.

Quelles solutions pour les véhicules à hydrogène ?

Le poids et l'encombrement du réservoir sont des handicaps que l'hydrogène partage avec l'électricité. On connaît au moins 4 formules :

1 - Les hydrures : c'est la forme la plus sûre, donnant d'ailleurs plus de sécurité que l'essence. En effet les hydrures, par exemple ceux de fer-titane, ne se décomposent qu'à la demande, c'est-à-dire par chauffage. Leur inconvénient majeur c'est le poids (tableau 1) et par conséquent le rayon d'action du véhicule ainsi équipé. Une solide expérience a été accumulée en Allemagne par Daimler-Benz, qui a fait rouler 5 berlines et 5 camionnettes dans Berlin pendant 2 ans (figure 2). Le handicap du poids est moindre pour un bus à hydrure ; en tout cas il n'est pas plus lourd qu'un tramway et a sur lui de nombreux avantages.

2 - Le méthylcyclohexane : c'est la forme hydrogénée du toluène :



L'avantage c'est que l'hydrogène est stocké dans une combinaison liquide donc aussi pratique que l'essence. Cette formule est à l'étude

en Suisse, pour des bus ou des camions seulement, car la dissociation du méthylcyclohexane nécessite une petite usine chimique, qui reste à miniaturiser.

3 - *L'hydrogène liquide* est la formule la plus séduisante pour le couple poids/rayon d'action (tableau 1). Les problèmes sont : l'isolement thermique, les pertes par évaporation dans un local clos (garage), et le prix de revient. La firme BMW semble avoir partiellement résolu ces problèmes. En France la Société Européenne de Propulsion a aussi acquis une solide expérience de l'hydrogène liquide dans le cadre du programme Ariane.

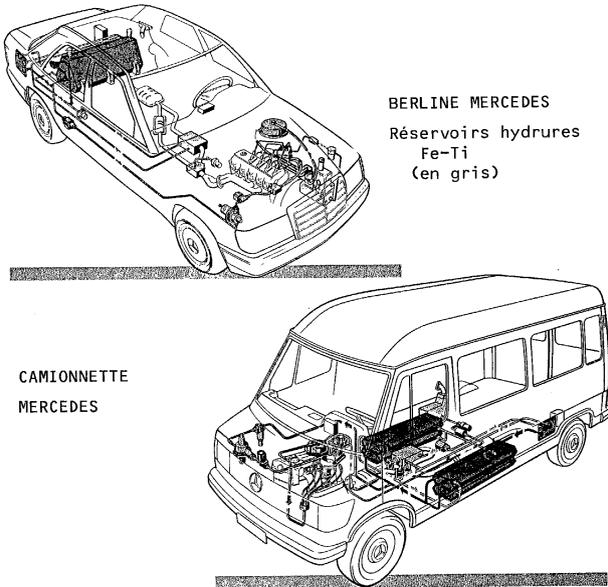


Figure 2 : Véhicules à hydrures.

Modèle	MERCEDES 280 TE	CAMIONNETTE 310	BMW 745 i
Puissance	120 kW	75 kW	122 kW
Stockage	Hydruure Fe-Ti	Hydruure Fe-Ti	Hydrog. Liquide
Réservoir (vide)	280 kg	560 kg	75 kg
Essence équivalente (l)	11	22	40
Rayon d'action (en ville)	150 km	120 km	400 km

Tableau 1

4 - Le gaz comprimé est la solution la moins novatrice, sauf si grâce à des matériaux nouveaux on arrive à augmenter substantiellement la pression ; pour le moment celle-ci est limitée à 20 MPa environ, et les conteneurs en acier sont lourds ; on songe donc à des matériaux composites.

UTILISATION

Les avantages attendus avec l'hydrogène sont principalement : très faible pollution et peu de contribution à l'effet de serre, avec aussi une moindre dépendance énergétique vis-à-vis des sources actuelles d'hydrocarbures (sans compter leur épuisement à terme). En contrepartie il faut considérer les questions de prix et de sécurité. On passe naturellement ici sous silence les utilisations actuelles dans l'industrie chimique et la pétrochimie.

Dans les transports

Vers un Airbus A340 à hydrogène

C'est en tout cas dans l'aviation et l'aéronautique que les avantages de l'hydrogène sont les plus sensibles. Il est en effet irremplaçable dans les fusées ARIANE par exemple, où le couple H₂-O₂ a la meilleure impulsion spécifique (poussée/poids). Mais déjà l'avion subsonique devrait passer, un jour pas si lointain (avant 10 ans), du kérosène à l'hydrogène liquide, car à l'altitude de croisière d'un tel avion (10 000 m) le volume compte moins que le poids. Or le tableau suivant fait la comparaison, pour l'avion LOCKHEED L1011 (figure 3), entre les 2 modes d'alimentation.

Caractéristique	Kérosène	Hydrogène liquide
Charge utile (272 passagers + 726 kg)	25,4 tonnes	25,4 T
Poids total	62,15 tonnes	21,16 T
Volume du carburant	83 m ³	313 m ³
Rayon	6300 km	6300 km
Vitesse	0,82 Mach	0,82 M
Consommation spécifique	0,67 kg/h.kg	0,22 kg/h.kg

Tableau 2

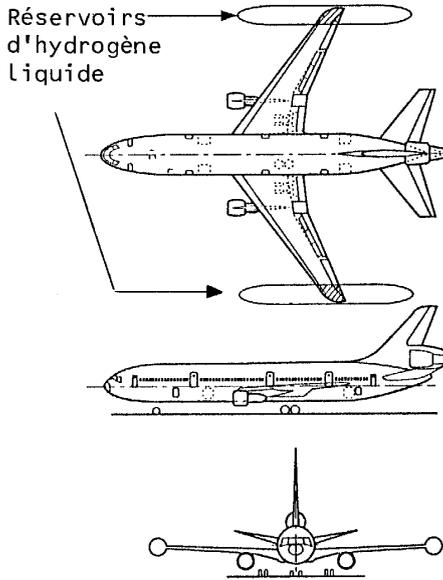


Figure 3 : L'avion Lockheed.

Il s'y ajoute naturellement la pollution et l'effet de serre dus au kérosène et minimisés avec l'hydrogène. C'est pourquoi la firme allemande MBB (Munich) a annoncé en 1989, au salon du Bourget, son intention de développer un AIRBUS A340 à hydrogène, de 1850 km de rayon d'action, et où l'hydrogène liquide serait stocké dans la soute et dans des réservoirs placés en bout d'aile [5]. Plus tard viendra l'avion hypersonique où les avantages de l'hydrogène sont encore plus flagrants.

La voiture à hydrogène, une question de prix

Qu'elle soit à hydrures ou à hydrogène liquide, la voiture à hydrogène ne pose plus de problèmes techniques sérieux [6]. Elle a même pour le moteur un avantage non négligeable car l'hydrogène brûle mieux que les hydrocarbures, sans donner de dépôt de carbone ni de radicaux acides corrosifs, et en plus il ne dissout pas le film d'huile de lubrification des cylindres ; donc un moteur à hydrogène dure nettement plus longtemps et nécessite moins d'entretien ; rappelons qu'il pollue infiniment moins (il produit cependant des oxydes d'azote, minimisés par une alimentation en mélange pauvre rendue possible par les larges limites d'inflammabilité de l'hydrogène).

Reste le problème du prix. Il a été soigneusement étudié récemment par DE LUCHI [7] dans le contexte économique américain, et adapté aux spécifications françaises par GLEITZER [8]. Une voiture type R25 TS aurait le prix de revient kilométrique suivant (prix 1990) :

- version essence : 2,355 F (2,49 F avec le surcoût pollution),
- version hydrogène liquide : 2,725 F,
- version hydrogène ex-hydrures : 2,785 F.

Ceci suppose que l'hydrogène est à 1,10 F/m³ (avec de l'électricité à 0,20 F/kWh). On voit que la voiture à hydrogène a un prix de revient kilométrique supérieur de ~ 10 % seulement ; néanmoins si on répercute cette différence sur le carburant, cela veut dire que l'essence doit être à plus de 8 F. le litre pour que l'hydrogène soit compétitif.

Par contre, vis-à-vis de la voiture électrique, l'hydrogène est compétitif, principalement à cause de la durée de vie trop faible des batteries actuelles (leur temps de recharge est aussi bien long). De même le bus à hydrures est avantageux par rapport au trolleybus ou au tramway [9], et il évite les rails ou les caténaires.

Enfin l'hydrogène est susceptible de produire du courant directement (en court-circuitant le cycle de Carnot et son rendement médiocre) dans une pile à combustible dont le rendement peut couramment dépasser 50 %. De nombreux travaux dans ce sens permettent d'espérer des résultats dans ce domaine qui progresse lentement.

Vers une sidérurgie à l'hydrogène ?

La sidérurgie produit à elle seule 10 % du dioxyde de carbone anthropogénique. Depuis la prise de conscience de l'effet de serre, elle est donc amenée à envisager des filières autres que celle du haut fourneau [10].

Dans un premier temps on s'efforcera de doubler les ferrailles récupérées, qui représentent aujourd'hui en France environ 40 % du fer produit. Il suffirait en principe de les refondre au four électrique. Mais elles contiennent des éléments d'alliage difficiles à contrôler, et pour certains emplois nobles il vaut mieux utiliser du minerai. On pourra alors injecter de l'hydrogène au haut-fourneau, ou mieux faire de la «préduction» à l'hydrogène ; ce terme (impropre mais consacré) désigne la réduction du minerai jusqu'au métal qui, mélangé à la gangue siliceuse, doit être refondu et carburé au four électrique ; cette sidérurgie sans dioxyde de carbone a déjà fonctionné à l'échelle pilote.

Et la sécurité ?

Depuis l'accident du zeppelin Hindenburg, qui a brûlé en 1937, l'hydrogène a une mauvaise image, largement injustifiée. Car s'il est indiscutable qu'il s'enflamme (ou explose) plus facilement dans l'air que le gaz naturel, il est en contre-partie tellement plus léger que l'air, qu'il s'évacue spontanément, sauf évidemment dans un espace confiné. Rappelons cependant que le gaz de ville des années 50 et 60 renfermait 50 % d'hydrogène, et arrivait cependant dans toutes les cuisines (il était d'ailleurs bien plus dangereux par ses 10 % d'oxyde de carbone). De plus :

- sous forme d'hydrures, l'hydrogène ne présente aucun danger, car ceux-ci sont stables à l'air ou dans l'eau. Un véhicule à hydrure est plus sûr qu'un véhicule à essence,
- sous forme liquide, il peut évidemment brûler la peau. Par contre si, dans un accident, il se répandait sur la chaussée, il se volatiliserait très rapidement, en absorbant de la chaleur, et s'évacuerait spontanément, alors que les vapeurs d'essence stagnent au niveau du sol et s'enflamment près d'un point chaud ou d'une étincelle. C'est pourquoi d'après des tests réalisés aux États-Unis [7], un véhicule à hydrogène liquide serait moins dangereux que son homologue à essence.

Vu l'importance de l'enjeu, il serait donc souhaitable qu'un effort d'éducation soit fait pour que le grand public prenne mieux conscience de ces aspects. Il serait bien regrettable de se priver de la solution hydrogène à cause d'une appréhension injustifiée.

LES GRANDS PROJETS

Le projet Euro-Québec (figure 4)

Une trentaine de firmes européennes ou canadiennes, avec notamment l'Air Liquide et l'Institut Français du Pétrole, ont lancé en 1988 le projet de faire de l'hydrogène au Canada, à partir de 100 MW d'électricité d'origine hydroélectrique, et de l'amener à Hambourg par des «méthaniers» (en fait hydrogène liquide, à 20 K, ou méthylcyclohexane, c'est-à-dire du toluène hydrogéné, à température ambiante).

Il servirait à alimenter un avion subsonique et des bus en hydrogène liquide ; on pourrait aussi faire de la cogénération (turbine à gaz, pile à combustible) ou, à défaut, l'injecter dans le gaz naturel. Avec de l'électricité à 0,15 F/kWh, l'hydrogène liquide coûterait ~ 1,05 F/kWh, rendu à Hambourg, donc très cher, mais le projet considère qu'en l'an

2000 les hydrocarbures subiront une «taxe dioxyde de carbone» qui rendra l'hydrogène compétitif. Actuellement ce projet est dans une phase intermédiaire, à l'échelle pilote, et a reçu environ 30 millions d'ECUs de la CEE, du Québec et de l'industrie [11].

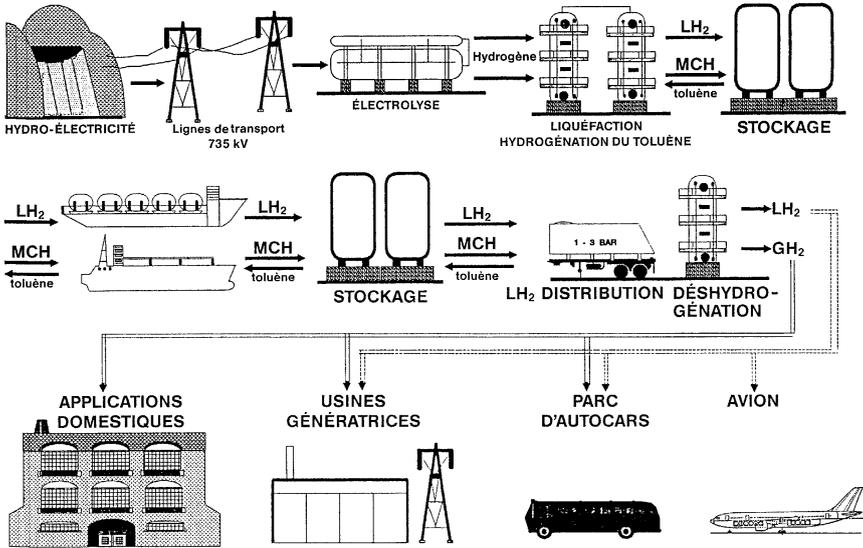


Figure 4 : Le projet Euro-Québec.

Le projet HYSOLAR

Cet hydrogène d'origine solaire est expérimenté à l'échelle de quelques centaines de kW, en Bavière et à Stuttgart (dans ce cas en collaboration avec l'Arabie Saoudite).

Il s'agit de cellules photovoltaïques au silicium qui alimentent une chaîne complète en aval : électrolyse, purification, stockage, pile à combustible, liquéfaction, et dans laquelle toutes les techniques actuelles disponibles sont testées. La difficulté est d'adapter cette filière à un ensoleillement naturellement variable (de 0 à 1,1 kWh/m² en Bavière) ; le rendement global est de l'ordre de 8 % ; de telles réalisations coûtent environ 100 millions DM [12].

CONCLUSION

En somme la civilisation de l'hydrogène existe dans les cartons des ingénieurs. A quand le passage à l'acte ? C'est surtout une question de prix car l'hydrogène, à environ 0,3 F/kWh en France (avec de l'électricité heures creuses à 0,2 F/kWh), est cher comparé au gaz naturel. Donc tout dépend du poids que l'on met sur la pollution (y compris l'effet de serre). C'est pourquoi l'hydrogène est une solution seulement virtuelle actuellement car peu de pays sont prêts à payer le prix fort pour éviter un désastre écologique éventuel.

Il faut ajouter qu'un effort devrait être fait auprès du grand public pour dédramatiser l'hydrogène qui est associé, de façon simpliste et abusive, à explosion, alors que, nous l'avons dit, un véhicule à hydrure est plus sûr qu'un véhicule à essence.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. QUANDT & R. STREICHER, *Int. J. Hydrogen Energy* 11 (1986) 309.
- [2] P. MILLET, R. DURAND & M. PINERI, *ibid* 15 (1990) 245.
- [3] H. KAMEYAMA, K. YOSHIDA & J. FUNK, 9^{ème} Conférence Mondiale Énergie Hydrogène, Paris 1992.
- [4] M. STEINBERG & H. CHENG, *Int. J. Hydrogen Energy* 14 (1989) 797.
- [5] R. PRICE, *ibid* 16 (1991) 557.
- [6] C. WINTER, *id.* 12 (1987) 521.
- [7] M. DE LUCHI, *id.* 14 (1989) 81.
- [8] G. GLEITZER, Rapport ALPHEA, Metz, mars 1990.
- [9] R. DE WANDEL, Rapport Hydrogen Appliances, Hamme, janvier 1990.
- [10] J.P. BIRAT (Institut de Recherche de la Sidérurgie), mai 1992.
- [11] J. GRETZ, B. DROLET, D. KLUYSKENS, F. SANDMANN & O. ULLMANN, 9^{ème} Conférence Mondiale Énergie Hydrogène, Paris 1992.
- [12] C. WINTER & M. FUCHS, *Int. J. Hydrogen Energy* 16 (1991) 723.