

Le dihydrogène : production et piles à combustibles

Niveau ^{fin} ~~Le~~ ~~nécessaire~~

Pré requis :
- Cinétique
- Thermodynamique
- Electrochimie

Introduction :

H_2 le 1^{er} élément le $\oplus$ abondant ds l'Univers
ms st rest ds des étoiles
sur Terre : forme d'eau & hydrocarbure

→ très utile ds l'industrie et les piles
à combustible se démocratisent.

→ comme prod H_2 & comment fct ces piles ?
piles plusieurs modèles.

I) Usages et productions actuelles de l'hydrogène

1) Utilisation de l'hydrogène ds le secteur indus.

56,7 MT en 2008

→ Tableau 3.

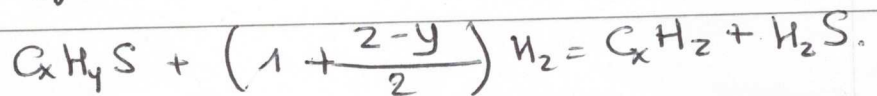
secteur du raffinage le $\oplus$ gros consommateur suffit de près par
prod ammoniac (engrais)

Comme le pétrole brut $\oplus$ en $\oplus$ lourd rapport $\frac{H}{C}$ $\oplus$ en $\oplus$ faible

→ pt Diesel ou essence de bonne qualité

⇒ il faut aug le rapport $\frac{H}{C}$

H sert aussi à éliminer les impuretés des carburants (abaisser la
teneur en soufre à moins de 10 ppm) et former H_2S



Secteur énergétique 1 à 2% piles à combustible
④ moteurs thermiques.

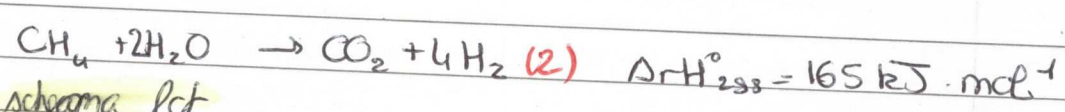
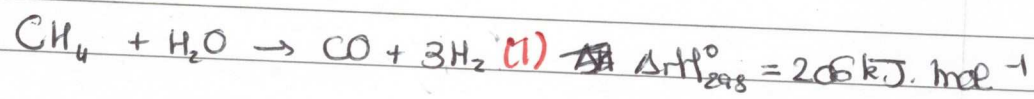
Si on veut couvrir 20% des besoins énergétiques mondiaux par le H_2 il faudrait multiplier la prod par 20.

Procédés actuels? $\rightarrow$ vaporeformage du gaz naturel
 $\rightarrow$ électrolyse de l'eau.

2) Vaporeformage du gaz naturel.

$\rightarrow$ principale procédé de fabrication H_2 par synthèse amoniacale
requière H_2 très pure ($< 5 \text{ ppm}$ en CO car catalyseur $Fe-K-Al_2O_3$ y ai très sensible)

réfléchir comment
exp les eq.



$\rightarrow$ schéma ppt

Dans vapo 1 $\approx$ 2

$T^\circ \oplus \oplus$ car endothermique

↑
brûleur à gaz qui consomment eux m du gaz naturel

Ds vapo 1 : l'air ajouté en q^{te} contrôlée car en brûlant une partie du méthane, il contribue au chauffage des gaz de réaction.

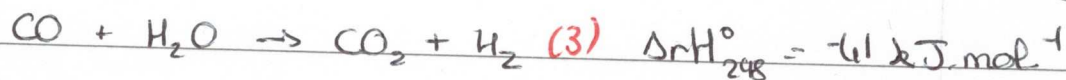
$\Rightarrow$ vapo 1 proche des conditions ATR (Autothermal Reforming)

Comme l' O_2 de l'air est alors totalement consommé, l'appoint d'azote qui est nécessaire à la synthèse amoniacale se fait en tête d'unité de vaporeformage

$\Rightarrow$ pas besoin de séparer O_2 / N_2 avant

Pr purifier H_2 qui contient 20 à 25% de CO

HT WGS High Temp. Water Gas Shift
LT WGS Low " " " "



↓ exothermique
⇒ basse T°

$$(1) + (3) = (2)$$

↳ "finir" la combustion

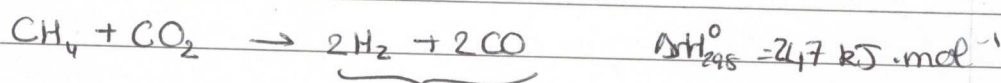
→ Figure 2: balance cinétique / thermique

⇒ $T_2 \sim 300 - 400^\circ\text{C}$ ac cata = FeCr

$T_1 \sim 180 - 200^\circ\text{C}$ ac cata CuZnO

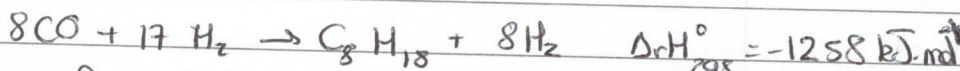
extract^o du CO_2 (schéma) ou autre solution

→ Reformage du méthane



nécessaire au procédé Fischer-Tropsch
(synthèse hydrocarbure)

par exemple octane.



exothermique favor à basse T° et P haute P°

3) Electrolyse de l'eau.

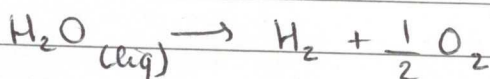
~ 5% de H_2 industriel

→ schéma de principe

Figure 1

Decembre p^o 343

Decembre 2006



$$(298^\circ) \quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$= 237,45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

reversible $E^\circ = \frac{\Delta_r G^\circ}{nF}$

$$n = 2$$

en milieu acide

$$E^\circ = 1,23 \text{ V}$$

for

Adiabatique:
 $\Delta_r S^\circ$

$$E_{th}^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{nF} = 1,48 \text{ V}$$

↳ potentiel de thermoneutralité

↳ ?

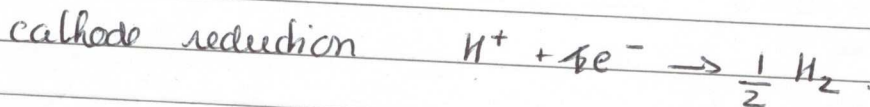
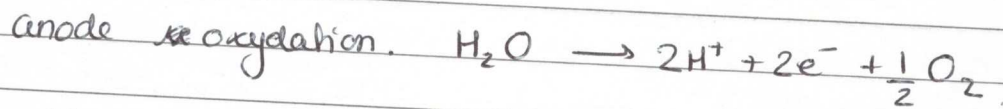
évoquer la surtension
+ courbe
courant pot
p_{exp} p₂ 1,23
n'est pas
utilisée

critère surtension

(4)

Calcul de rendement $\epsilon = 100 \times \frac{1,48}{E_{exp}}$

↳ pot réelem^t appliqué



jusqu'à récemment seul le procédé alcalin (électrolyte = KOH)
utilisé industriellement
~~Maintenant dev de~~

Figure 2 p afhypac.org

+ Figure 3.

Dev de l'électrolyse sur membrane acide
(utilisé des les sous-marins p^r O_2 (et rejete H_2))

Figure 3. palais découverte

mm react⁹

avantage :

- abs electrolyte liq.
- compacité
- simplicité du design & fct^t
- lim des problèmes de corrosion
- performance > alcalin

desav

- coût de la membrane
- électro catalyseur en matériaux nobles

Figure 5 afhypac.

→ D'autre techno non dev^t : Electrolyse à haute T°
p^r le temps

Electrolyse → react⁹ inverse → pile

H_2 = vecteur d'énergie pas sce

II) Les piles à combustibles.



combustible fossiles : imp sce énergie ms conversion en électrique
⇒ rendement faible (perte chaleur)

Une pile à combustible vise à transformer directement l'énergie chimique en énergie électrique de façon continue

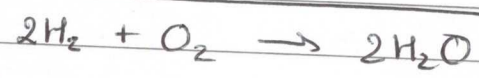
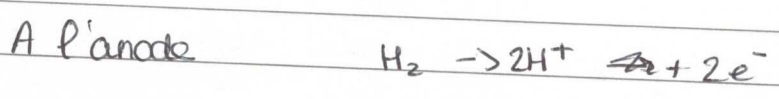
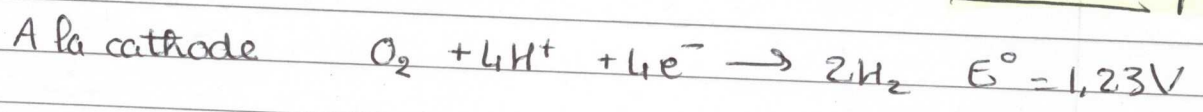
- historique ^{mettre en intro}
- 1760 H. Cavendish - caractérisant l'hydrogène
 - 1839 William Grove découvre accidentellement la pile à H_2
 - 1930 Bacon F.T repousse des travaux
 - 1960 dev p le programme spatial General Electric

modèle

1) Exemple de la pile O_2 / H_2

pas bon

monomère p 221 fig 11.12. Pile à combu Blumier p 11



$$R_{max} = \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ} \right) \approx 100\%$$

React° cathodique (red O_2) ⇒ utiliser° de cata tel que Ni, Ag ou oxydes de métaux de transit° ou métaux nobles (Pt) ⇒ cher

→ Pb stockage H_2 (explosif)

→ Moult dev ds le domaine 1 → PE FC

PEMFC

2) PEFC ou PEMFC Pile à combustible à membrane échangeuse de proton.

p 22 Bleunier

+ Figure 7 p 4249 4210 - d 3360

↳ empilement de cellule élémentaire = pile.

ensemble électrode membrane électrodes

Électrode: max la surface d'échange

- feutre ou papier carbone

+ pâte contenant carbone platine

Figure III.14 Bleunier

zone diffusionnelle: assure l'approvisionnement de la zone active en gaz. hydraté

zone active: lieu des react° chimiques.

↓ rôle critique ds les performance de la pile

- surface act max

- durée de vie longue

- conductivité électrolyt imp pr minimiser les pertes ohm.

- gde tolérance au CO (car empoisonnement des catal)

Travail maximal formé par une pile

$$W_e = n_e F E = -\Delta G.$$

Equation de Nernst

$$E = E_T^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p^0} \right)$$

dans qu'on les enlève.

E_T^0 = force électromotrice de la pile ds les condit° standards

$$E_T^0 \approx E_{T0}^0 + (T - T_0) \left(\frac{\Delta S^0}{2F} \right)$$

$$\begin{aligned} E^\circ &\approx 1,229 \rightarrow \text{pot standard à } T^\circ \\ T_0 &= 298,15 \text{ K} \\ \Delta S^\circ &\approx -164 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

$$E_T = 1,229 - 0,85 \times 10^{-3} (T - 298,15)$$

après qq simplifications et

$$P_{H_2} = \chi_{H_2} P_{\text{sys}} \quad P^\circ \text{ dans système.}$$

$$P_{O_2} = \chi_{O_2} P_{\text{sys}}$$

ac χ_i che dep de masse molaire $\times c^\circ$.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\chi_{H_2} \chi_{O_2}^{1/2} \right) + \frac{RT}{4F} \ln P_{\text{sys}}$$

ou la p^{te} à

On peut évaluer la tension réelle de la pile

$$V = E - \Delta V_{\text{perte}}$$

ΔV_{perte} :- dissipation par activation : lenteur de la réaction ayant lieu à la surface des électrode ΔV_{act}

- diss per ohmiques : due aux résistance des matériaux + résistance de l'électrolyte.

- diss par concentration : valeur c° à la surface des électrodes.

$$V = E - \Delta V_{\text{act}} - \Delta V_{\text{ohm}} - \Delta V_{\text{conc}} \quad \text{coef empiriq}$$

$$= E - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(\frac{j}{b} \right) - r_j - m \exp(nj)$$

coef transfert de charge
che du sys
résistance surfacique de la membrane

parhé à bien recevoir et mesurer

$$\eta = \eta_{th} \eta_v \eta_F \quad \text{---} \quad \text{Paradigme}$$

$$\eta_{th} = \frac{W_e}{(-\Delta H)} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

$$\eta_v = \frac{V(f)}{E}$$

$$\eta_F = \frac{\eta_{eap}}{\eta_e} \quad \text{nb } e^- \text{ exchange exp}$$

$$\eta_{\text{tot}} = \frac{-\cancel{FE} \Delta G}{\Delta H} \frac{V(j)}{E} \eta_F$$

$$= \frac{-n_e F \cancel{E}}{\Delta H} \frac{V(j)}{\cancel{E}} \eta_F$$

$$= \frac{-n_e F}{\Delta H} V(j) \eta_F$$

on trouve ainsi $\eta_{\text{tot}} = \frac{V(f)}{1,48} \eta_F$ ni eau produite sous forme liq

$$\eta_{\text{tot}} = \frac{V(j)}{1,25} \eta_F$$

forme gazeuse

si $V(j) = 0,7V$ et $\eta_F = 100\%$ eau liq

$$\eta_{\text{rot}} = 47,3\%$$

3) Autres types de pile a.c. et comparaison.

- Nature de l'électrolyte qui change.
- SOFC: pile à oxyde solide
 - on dev pt baisser la T°
 - ⊕ recup de la chaleur dégagée.
- MCFC pile carbonate fondue.
 - ↳ de Li ou K.
 - Rend η élevé
 - insensible au poison
 - coût matériaux
- PAFC acide phosphorique - électrolyte gélifiée.
 - ⊕ utilisé ds les appli commerciale
- PEMFC - assez parlé
- AFC alcaline
 - ⊕ ancienne
 - catalyse à la cathode
 - ⊖ chère.
- DMFC ~~ab~~ méthanol direct
 - objet de recherche

→ tableau p. 224. Miomandre ⊕ Blumier à combiner
 T° les 3 dernières ⊕ intéressante.

→ P. A. voine ce qu'on veut faire - on choisit.

Conclusion pb de H_2 stockage

Secteur prometteur

- prod H_2 énergie ⊕ consom. H_2O pas cool
- productⁿ H_2 par les bactéries prod CO_2 pas cool
- valorisatⁿ CH_4 top.
- pile à combustible à dev → (!) que toute la chaîne

→ état physico chimique

→ Δ = ou → ms choisir !!

→ ! chiffre significatif

→ $\circ \neq$ "zero"
↑

STANDARD