

# Production thermochimique de vecteurs énergétiques

Autor(en): **Beghi, G.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins, des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen = Bulletin de l'Association Suisse des Electriciens, de l'Association des Entreprises électriques suisses**

Band (Jahr): **77 (1986)**

Heft 9

PDF erstellt am: **06.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-904197>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Production thermochimique de vecteurs énergétiques

G. Beghi

**Les réactions thermochimiques permettent l'utilisation de la chaleur à haute température (800–1300 K). Un exemple typique est la réaction de décomposition de  $H_2O$ . Les résultats d'une installation pilote sont décrits et montrent la faisabilité technologique de cette méthode pour la production d'hydrogène. Des comparaisons sont faites sur les possibilités d'utilisation d'autres sources de chaleur à haute température, comme l'énergie solaire.**

**Thermochemische Reaktionen bei 800 bis 1300 K sind eine Möglichkeit, Wärme hoher Temperatur zu lagern und zu verwenden. Ein typisches Beispiel eines offenen Kreislaufes ist die Zersetzung von  $H_2O$ . Die Resultate einer Pilotanlage zur Zersetzung von  $H_2SO_4$  werden beschrieben und zeigen die Machbarkeit dieser Methode zur Herstellung von Wasserstoff. Vergleiche verschiedener Wärmequellen hoher Temperatur (z.B. Sonnenenergie) werden angestellt.**

Conférence présentée à la Journée ASE sur le «stockage de l'énergie à grande échelle», le 20 mars 1986, à Berne.

## Adresse de l'auteur

Dr G. Beghi, CEC Centre Commun de Recherche, Dépt. Energies non nucléaires, I-21010 Ispra (Varese).

## 1. Systèmes thermochimiques

Les possibilités de transport et de stockage d'énergie sont essentielles pour l'exploitation et l'utilisation optimale de toute source primaire d'énergie, en particulier pour l'utilisation de chaleur à haute température. Une attention particulière a été portée aux utilisations non électriques de sources de chaleur lorsque, dans le développement de l'énergie nucléaire, on a commencé à étudier la filière des réacteurs à haute température (HTGR, High temperature Gas cooled Reactor). Il s'en est suivi un développement important des études sur la thermochimie en rapport avec ce type de source de chaleur.

Le principe de base des systèmes thermochimiques ou réactions chimiques réversibles est simple: quand il y a disponibilité d'une source calorifique on en utilise l'énergie thermique dans une réaction chimique endothermique en absorbant la chaleur dans le système. Les produits qu'on obtient sont séparés, stockés et éventuellement transportés. Quand on veut utiliser la chaleur, au moment et à l'endroit voulus, on procède à la recombinaison des produits de réaction et l'on récupère la chaleur de réaction; un schéma de principe est donné dans la figure 1.

On appelle *cycle fermés* les systèmes dans lesquels on transporte, dans un

sens et dans l'autre, les produits des deux côtés de la réaction chimique. Les *cycles ouverts* sont les systèmes dans lesquels le transport de composés chimiques est fait sans canalisation de retour. Les réactions thermochimiques sont groupées en deux catégories:

- les réactions catalytiques qui sont normalement des réactions gaz/gaz,
- les réactions de dissociation thermique qui sont des réactions où un produit, solide ou liquide, est décomposé par action de la chaleur; dans la plupart des cas on obtient un gaz.

La condition primaire pour un système de stockage et de transport thermochimique est la réversibilité des réactions chimiques. Un des critères les plus importants pour la sélection des systèmes est la capacité de stockage d'énergie par unité de masse ou de volume. Il faut en outre considérer la cinétique, les catalyseurs, la possibilité des réactions secondaires et un grand nombre de caractéristiques des produits chimiques, qui doivent être non corrosifs, non toxiques, non inflammables, non détonnables, stockables facilement et, finalement, économiques.

## 2. Exemples

Les systèmes de transport et stockage thermochimique ont fait l'objet, ré-

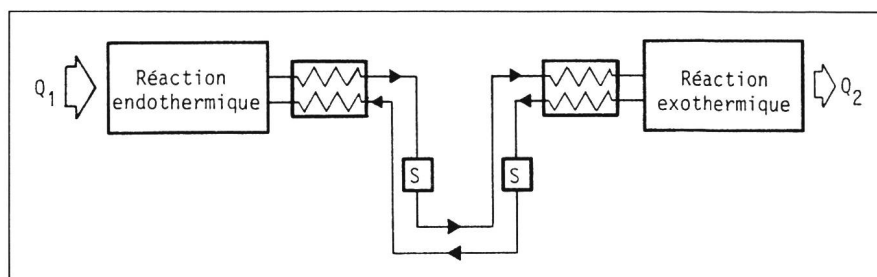


Fig. 1 Schéma général de transmission de chaleur par réactions thermochimiques réversibles

Système	Réaction chimique	Température, K	Caractéristiques spécifiques
EVA-ADAM [9] SO <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> [3; 8]	CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O = CO + 3 H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> = SO <sub>2</sub> + 1/2 O <sub>2</sub>	1200-900 1050-800	Installation pilote industrielle opérationnelle Rendement global 49%, stockage produits condensés et gaz
Oxydes métalliques [4; 5]	2 BaO <sub>2</sub> = 2 BaO + O <sub>2</sub>	> 1000	En utilisant O <sub>2</sub> de l'air, le circuit est ouvert; 28% d'énergie récupérée
Oxydes métalliques [6]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~ 2000	Stockage saisonnier, décomposition électrolytique
Méthanol [7]	CH <sub>3</sub> OH = CO + 2 H <sub>2</sub>	900-600	Stockage méthanol liquide et mélange gazeux; rendement global 31%, méthanol circulant 3,6 t/MWe
Bisulfate d'ammonium [7]	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> = NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O + SO <sub>3</sub>	750	Stockage ammoniac + eau en mélange liquide, SO <sub>3</sub> condensé liquide, séparation SO <sub>3</sub> en deux étages, avec Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Rendement global 34%, bisulfate circulant 3,8 t/MWe

comment, de nombreuses études et évaluations [1...3]. Quelques exemples sont mentionnés dans le tableau I. Les systèmes qui ont eu le développement le plus important sont

a) le système basé sur la décomposition de SO<sub>3</sub>, proposé par T.A. Chubb pour l'utilisation de la chaleur solaire. Les valeurs de plusieurs paramètres sont intéressantes comme par exemple la réversibilité chimique, le stockage, la disponibilité des matières premières, la connaissance des technologies nécessaires. Une étude détaillée pour le projet d'une installation de démonstration a été faite par la maison Lurgi, sous contrat du Centre Commun de Recherche (CCR) Ispra [8]. Le procédé a été défini pour une taille d'environ 2 MW comme puissance thermique d'entrée. L'évaluation du coût de cette installation pilote (état 1980) a donné un résultat global de 9,6 · 10<sup>6</sup> DM inclus le projet, les matériaux, la construction et les essais de réception;

b) le système EVA-ADAM, qui est le système sans doute le plus avancé [9; 10]. C'est le seul qui a atteint le stade de démonstration technologique de type industriel, à la Kenforschungsanlage Jülich (BRD).

D'autres systèmes plus ou moins avancés sont les systèmes acide sulfurique - eau, ammoniac - eau, hydrures métalliques - hydrogène, cyclohexane - benzène, etc.

### 3. Perspectives des systèmes thermochimiques à cycle fermé

Les conclusions des évaluations technico-économiques sont en général

peu encourageantes pour ces systèmes. Pour le stockage un exemple est donné par Zegers [11] en admettant comme seuil de compétitivité que l'investissement doit être inférieur à la quantité de pétrole économisée pour une durée de vie de 20 ans: on obtient comme ordre de grandeur environ 2 \$/lep (litre équivalent pétrole) pour un stockage saisonnier, et environ 50 \$/lep pour un stockage hebdomadaire. L'investissement pour le stockage seul, atteint approximativement les valeurs suivantes:

Aquifère	2-4 \$/lep
Dans le sol	2-4 \$/lep
Eau chaude (réservoir acier)	10-15 \$/lep
Chaleur latente	400 \$/lep
Réactions chimiques	50-400 \$/lep

Un aspect positif des systèmes thermochimiques est la possibilité d'un stockage de longue durée sans pertes thermiques, parce que les produits stockés se trouvent à la température ambiante. Mais les investissements nécessaires (produits chimiques et installations) sont tels que ces systèmes ne peuvent pas être compétitifs, surtout pour un petit nombre de cycles annuels. Par conséquent il n'y a pas encore d'applications de stockage et transport thermochimiques, et les réalisations industrielles et la commercialisation ne sont pas à portée de main.

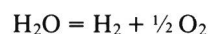
Cette conclusion est surtout valable pour le stockage «in situ», dans les centrales de puissance, et la transmission de chaleur à courte distance où les solutions compétitives sont les systèmes à chaleur sensible et la transmission thermique par eau chaude sous pression ou vapeur d'eau.

L'attention semble plutôt être concentrée sur des systèmes plus flexibles, comme les cycles ouverts, en par-

ticulier sur la réaction de décomposition de l'eau, ou système hydrogène.

### 4. Le système hydrogène

Le système hydrogène est basé sur la réaction



Une caractéristique particulière et intéressante de cette réaction est que l'eau et l'oxygène (air) sont tous deux des produits facilement disponibles qu'on ne doit ni stocker ni récupérer: le système forme donc un cycle ouvert où le seul produit à transporter est l'hydrogène et où il n'y a pas de transport de produits en retour. Cette caractéristique, en plus de la possibilité de stockage à grande échelle, que ce soit comme produit pur ou transformé en combustible hydrogéné, rendent le système hydrogène le plus flexible et le mieux adapté au transport et stockage d'énergie dans les grands systèmes énergétiques.

Le point à étudier est la réaction endothermique de décomposition de l'eau. Pour la décomposition thermique directe, on a besoin de températures très élevées, pour lesquelles la technologie nécessaire à des réalisations industrielles manque encore. La température de décomposition est plus faible (au-dessous de 1250 K) si l'on réalise la décomposition de l'eau par certaines réactions chimiques; c'est-à-dire par la décomposition thermochimique de l'eau. Des études sur cette méthode ont commencé au début des années 70, pour vérifier la faisabilité en vue d'une utilisation directe de la chaleur à haute température des réacteurs HTGR.

#### 4.1 Etat de la recherche

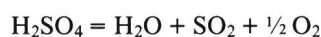
Dans une première phase les études se sont concentrées sur les calculs thermodynamiques pour définir des cycles thermochimiques possibles. Les produits chimiques utilisés dans les réactions ne sortent pas du procédé; la température maximale est supposée comprise entre 950 et 1250 K environ.

Un grand nombre de cycles a été proposé, dont les plus prometteurs ont été vérifiés expérimentalement [12...15]. On a défini un certain nombre de critères de sélection: conversion et cinétique dans les réactions chimiques, séparation des produits, limitation dans l'utilisation des solides, disponibilité et non-toxicité des produits chimiques, problèmes de corrosion, etc. Le critère le plus important est néanmoins le rendement global. La définition normalement acceptée pour ce rendement thermique global est celle de l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE): le rapport du pouvoir calorifique de 1 mol H<sub>2</sub> (285,9 kJ) sur l'énergie  $Q$  utilisée pour sa production:  $E = 285,9 / Q$ .

Le terme  $Q$  est l'énergie thermique primaire totale nécessaire à la production de toutes les énergies utilisées dans le procédé

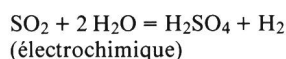
$$Q = \sum q_i + \sum W_i / \eta_i$$

Sur la base de tous ces critères, et avec des évaluations technico-économiques préliminaires, le nombre de cycles à l'étude a été réduit fortement. Passé à un stade plutôt technologique, les cycles sélectionnés se réduisent pratiquement à trois, dans les différents laboratoires actifs dans le domaine. Ils sont tous les trois de la «famille soufre», i.e. basés sur une même réaction chimique comme réaction à haute température, soit la décomposition de l'acide sulfurique:

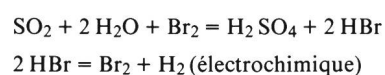


Le cycle est complété par différentes voies:

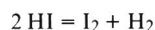
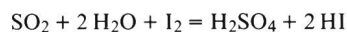
- oxydation électrochimique de SO<sub>2</sub> et production d'hydrogène (procédé Westinghouse ou Ispra-Mark 11)



- en utilisant le brome pour régénérer l'acide sulfurique (procédé Ispra-Mark 13)



- en utilisant le iode (procédé General Atomic ou Ispra-Mark 16)



Les cycles dans lesquels une des réactions est électrochimique sont appelés *cycles hybrides*.

#### 4.2 Démonstration de la faisabilité

Voici les résultats obtenus par le Centre Commun de Recherche (CCR)-Ispra, qui a consacré une douzaine d'années à la recherche sur la production thermochimique d'hydrogène [17]. Les deux cycles retenus comme les plus prometteurs sont les procédés Mark 11 et Mark 13, les deux étant des cycles hybrides. Les rendements globaux, comme définis auparavant, sont d'environ 36-40%.

La démonstration de la faisabilité chimique a été faite en 1978 avec un cycle complet du Mark 13 à échelle laboratoire, le premier au monde. Le circuit, construit en verre et quartz, à pression atmosphérique, avec une production de 100 l/h de H<sub>2</sub> a fonctionné en continu, pour un total de plusieurs centaines d'heures, sans problèmes et sans difficulté de contrôle.

Ensuite un schéma de procédé industriel a été défini sur la base de la technologie actuellement disponible. Le problème critique était la décomposition thermique de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, réaction commune à tous les cycles de la famille soufre. Pour la concentration de l'acide (environ 700 K), son évaporation et la décomposition de SO<sub>3</sub> en présence de vapeur de H<sub>2</sub>O (au moins 1000 K), il n'existe pas de matériaux métalliques capables de résister à la corrosion, la température et la pression. Des matériaux spéciaux commencent seulement à être envisagés, comme le carbure de silicium. Au début des années 80 on a essayé de modifier le procédé pour obtenir une réalisation immédiate d'au moins un prototype industriel. Il était nécessaire d'éviter les alliages métalliques pour les échangeurs de chaleur dans les sections les plus corrosives du procédé. Une solution a été le brevet du CCR dit *procédé Cristina* [18]. L'énergie thermique nécessaire à la concentration, l'évaporation et la décomposition de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est fournie par la chaleur sensible d'air chaud qui est mélangé au courant de l'acide; on évite ainsi les échangeurs de chaleur pour les conditions les plus agressives, ce qui permet d'utiliser, dans les réacteurs chimiques, des briques réfrac-

taires selon la technologie bien connue des fours. En contrepartie on a les investissements plus élevés à cause des dimensions d'appareils plus grandes, et une légère diminution du rendement global.

La démonstration de la faisabilité technologique a été faite sur la base du schéma modifié selon le concept Cristina avec les trois résultats suivants:

a) Essais de corrosion dans le mélange air-acide sulfurique-eau correspondant aux échangeurs de chaleur encore nécessaires. Comme alliages commerciaux, l'Incoloy 800 et l'acier inoxydable AISI 310 ont été choisis pour les domaines de température 1000-1200 K respectivement au-dessous de 1000 K [19]. Les essais de corrosion réalisés avec la décomposition de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans des tubes de 40 mm de diamètre interne et de 1,5 m de longueur, ont montré une bonne résistance des alliages après une année de fonctionnement continu (8500 h), soit une pénétration inférieure à 0,5 mm/a pour l'Incoloy 800 à 1200 K et inférieure à 0,3 mm pour l'AISI 310 à 1000 K. Ces résultats sont acceptables pour une installation pilote.

b) Projet détaillé de construction d'une installation pilote pour la décomposition de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, et le cycle complet Mark 11, avec les caractéristiques suivantes: température maximale 1200 K, pression 25 bar, production 10 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h; la quantité de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> décomposée est de 44 kg/h. Malgré plusieurs problèmes technologiques on a pu définir l'installation dans tous ses détails en utilisant exclusivement des matériaux commerciaux.

c) Construction d'une installation pilote et vérification expérimentale de la section à haute température pour la décomposition de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [20]. L'installation (fig. 2), complétée en 1983 et utilisée pour les expériences en 1984, a confirmé la faisabilité technologique d'une installation pilote de type industriel. Les données du projet ont été confirmées et les résultats disponibles sont utiles pour continuer vers un prototype industriel.

## 5. Perspectives pour l'hydrogène comme vecteur énergétique

Le système à cycle ouvert basé sur l'hydrogène (et son utilisation comme combustible) est le plus prometteur des systèmes à réactions chimiques réversibles. L'introduction effective de ce

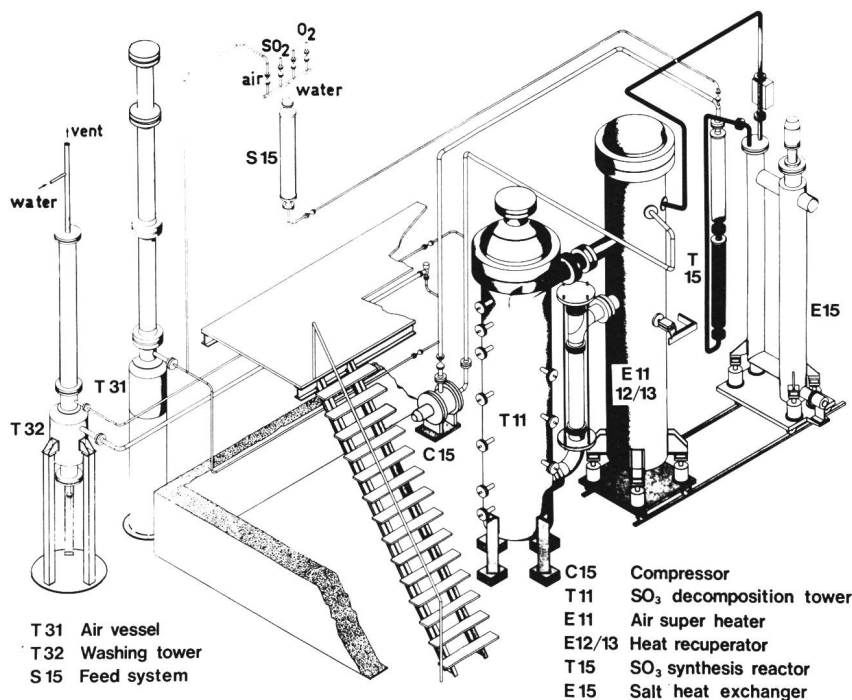


Fig. 2 Schéma du circuit pour la décomposition thermique de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique mélangé avec l'air est chauffée à 750 °C dans le récupérateur E12-13, en contre courant, surchauffée à 910 °C dans E11 et entre dans le réacteur de décomposition T11, où la SO<sub>3</sub> est décomposée en SO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. Le mélange gazeux passe dans le récupérateur de chaleur E12-13, dans le compresseur de circulation C15 pour maintenir la pression nominale de 25 bar et arrive ensuite dans le réacteur de synthèse T15 pour régénérer l'acide sulfurique.

vecteur d'énergie dans les systèmes pratiques est naturellement liée à la compétitivité économique. Tant que le pétrole et le gaz naturel seront disponibles à des prix raisonnables, l'introduction de nouveaux vecteurs énergétiques sera très difficile. Toutefois l'aspect protection de l'environnement va prendre une importance de plus en plus grande et conduira sans doute à une utilisation plus large de sources primaires alternatives, comme l'énergie nucléaire, et de vecteurs non-polluants.

Plusieurs évaluations économiques ont été faites par différents organismes déjà dans les phases préliminaires de la recherche. Il s'agit de calculs comparatifs, soit entre différents procédés thermochimiques pour leur sélection, soit avec les procédés d'électrolyse, conventionnelle ou avancée, qui est la méthode directement compétitive.

L'électrolyse a l'avantage d'être basée sur une technologie bien connue industriellement, mais avec une consommation assez élevée d'énergie électrique; grâce à la modularité elle présente une très grande flexibilité de dimensions sans toutefois profiter d'un facteur d'échelle pour les grandes réalisations. La thermochimie, au

contraire, en tant qu'installation chimique, se prête exclusivement aux grandes installations.

Le rendement de l'électrolyse, qui est d'environ 75% pour les technologies conventionnelles, pourrait arriver à environ 90% grâce à l'électrolyse avancée. Le rendement global, compte tenu du rendement de la production d'électricité (32 à 35%), se situe entre 25 et 31% et doit être comparé au rendement correspondant des procédés thermochimiques de 35 à 40%.

Selon différentes évaluations, les coûts de production thermochimique et électrolytique d'hydrogène se situent dans un intervalle étroit, de l'ordre de grandeur des erreurs et incertitudes. Une évaluation faite en 1984 par UHDE Services and Consulting GmbH, Dortmund indique un coût d'hydrogène électrolytique, dans des conditions favorables, d'environ 0,35 DM/Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub> [21]. Les hypothèses utilisées sont: tension 1,75 V, densité de courant 10 kA/m<sup>2</sup>, investissement unitaire environ 4000 DM/Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>h<sup>-1</sup>, capacité 500-800 Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/h, utilisation 8000 h/a, coût de l'électricité 0,06 DM/kWh, intérêt 5%/a sur 20 années.

Ce coût de production d'hydrogène doit être comparé au coût de l'hydro-

gène produit à partir de matières premières fossiles par les méthodes pratiquées aujourd'hui dans l'industrie:

	DM/GJ	DM/ Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>
Gaz naturel	21,80	0,234
Lignite	22,20	0,239
Hard-coal (charbon)	28,50	0,306
Naphte	30,00	0,323
Décomposition de l'eau	32,50	0,35

On voit que les différences ne sont pas très marquées. L'étude de P. Glynn [22] montre que la situation la plus favorable pour la décomposition de l'eau se trouve dans les pays où l'électricité est disponible à bon compte, soit en France et en Belgique. Tenant compte d'une augmentation de prix plus rapide pour les matières premières fossiles (fig. 3), les perspectives pour l'an 2000 [21] sont encourageantes. Les évaluations montrent la possibilité de pénétration de l'hydrogène, produit en particulier avec l'énergie nucléaire, dans le marché industriel (production d'ammoniac et Méthanol, raffineries de pétrole, applications spéciales). Les utilisations à court terme peuvent ouvrir à long terme le marché très important de l'énergie: au 21<sup>e</sup> siècle l'hydrogène peut être un vecteur énergétique compétitif, en alternative aux combustibles fossiles conventionnels. En effet l'hydrogène est polyvalent pour les utilisations (directe et indirecte), peut être produit en très grandes quantités par des sources primaires d'énergie pratiquement inépuisables, et les problèmes de pollution de l'environnement ne sont pas critiques ni pour sa production ni pour son utilisation.

## 6. Transport et stockage de l'hydrogène

Le stockage de l'hydrogène peut être fait, à petite ou moyenne échelle, comme hydrogène liquide ou sous forme d'hydruure métallique: une expérience assez complète est disponible pour ces technologies. Pour les systèmes énergétiques, donc à grande échelle, la seule solution est le stockage souterrain. La technologie de stockage souterrain de vecteurs énergétiques gazeux est connue et prouvée pour le «gaz de ville» (CO + H<sub>2</sub>) et pour le gaz naturel [23; 24]. Les cavités peuvent être de différente nature: aquifères, mines abandonnées, cavités dans des formations salines, etc.; la capacité de stockage

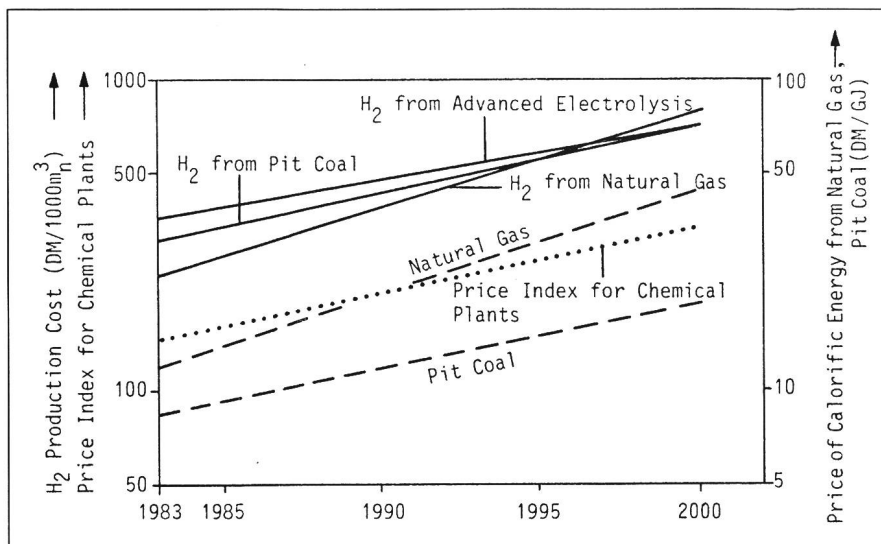


Fig. 3 Projections économiques à l'année 2000 [21]

Sur la base des données 1983, les hypothèses sont les suivantes:

- inflation 5%/a en général
- augmentation du prix du gaz naturel 8%/a
- indice du prix des installations chimiques (145% de 1983 par rapport à 1976) appliqué à l'électrolyse, avec augmentation annuelle de 5%
- amélioration de l'électrolyse à 1,60 V, 10 kA/m<sup>2</sup>
- prix de l'électricité nucléaire arrivant à 0,12 DM/kWh

des réservoirs existants en France va de 0,5 à 2,8 · 10<sup>9</sup> Nm<sup>3</sup>; les réservoirs naturels se trouvant à des profondeurs de 400 m jusqu'à 1400 m tandis que la pression de service varie entre 0,6 et 1,6 fois la pression hydrostatique. Un réservoir de 330 · 10<sup>6</sup> Nm<sup>3</sup> de gaz de ville avec 50% d'hydrogène a été en opération à Beynes (F) de 1957 à 1974. Les résultats de l'expérience, déjà assez longue, sont positifs du point de vue technique aussi bien que du point de vue économique.

La possibilité de transport d'hydrogène à grande échelle est une autre caractéristique positive: sous forme gazeuse, l'hydrogène peut être transporté en utilisant la technologie bien connue des «pipelines» [25], comme pour le gaz naturel. Des études ont été faites, au sujet des matériaux et des caractéristiques de fonctionnement (l'hydrogène a des propriétés assez différentes du gaz naturel); les conclusions ne montrent pas de difficultés, et les calculs économiques donnent un coût du transport unitaire d'énergie de 1,4 par rapport au coût pour le gaz naturel, i.e. encore intéressant, en tenant compte que le transport d'énergie par canalisation de gaz est un des plus économiques.

Pour la transmission à très longue distance, sans ou avec traversée de la mer, une autre technologie apparaît intéressante: des réactions réversibles

type cyclohexane-benzène. Le système comprend une réaction d'hydrogénation dans la station de production, une réaction de déhydrogénation au lieu d'arrivée et deux canalisations, allée et retour, pour deux composés liquides. Une des réactions possibles est l'hydrogénation du benzène



qui a été étudiée en particulier par C. Cacciola et al. [26]. La réaction de déhydrogénation est endothermique et il faut utiliser le 27% de l'hydrogène libéré pour fournir la chaleur nécessaire. Pour éviter des problèmes de points de solidification, les auteurs proposent aussi la réaction toluène + hydrogène = méthylcyclohexane. Ce système est utilisé par exemple, dans un projet de démonstration en Suisse pour l'alimentation d'un véhicule routier à hydrogène. Une évaluation de l'ordre de grandeur du coût de transmission a été faite dans le cas d'une longue distance à travers la mer [27]. En tenant compte des coûts du transport maritime, des coûts des réservoirs de stockage aux deux sites, des installations chimiques, des produits chimiques, le calcul pour une distance de 2500 miles marins (4630 km) donne un coût d'environ 0.03 \$ par Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>. Une certaine compensation du coût du transport est possible si l'on utilise les sites où la

production d'électricité est moins chère.

En résumant, les solutions aux problèmes de stockage et de transport d'hydrogène à large échelle semblent être disponibles à long terme du point de vue technique et économique.

## 7. Sources primaires de chaleur

L'exposé qui précède est basé sur l'utilisation de l'énergie nucléaire comme source de chaleur à haute température. D'autres énergies primaires peuvent entrer en ligne de compte. L'énergie solaire est l'exemple le plus évident. La technologie est celle des centrales à tour, avec concentration de l'énergie solaire dans des fours qui peuvent arriver à des températures très élevées. L'installation actuelle la plus importante est celle de Barstow, Californie: 12,5 MWe de puissance, avec 1800 héliostats, produisant de l'électricité depuis 1982 [28].

La possibilité de couplage de cycles thermochimiques pour la production d'hydrogène à des fours solaires a été étudiée en particulier aux Etats-Unis [29; 30]; l'attention est concentrée sur l'interface procédé chimique/four. Plusieurs solutions ont été définies; dans la décomposition de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et/ou SO<sub>3</sub> on va évalué le minimum du coût d'investissement pour quelques cas (température maximale 700 °C et 900 °C, puissance totale de chaleur 18 et 38 MW), en fonction du flux moyen de chaleur (entre 10 et 100 kW/m<sup>2</sup>). Le coût minimum se situe aux flux relativement réduits, parce que les héliostats sont beaucoup plus chers que le four-échangeur de chaleur; avec 237 \$/m<sup>2</sup> le champ d'héliostats coûte 82 et 85% de l'investissement total.

Des évaluations du coût de l'hydrogène produit par procédé thermochimique couplé à un four solaire ont été faites [31]; les résultats montrent des valeurs très élevées, entre 55 et 80 \$/GJ.

Une des difficultés majeures pour le couplage procédé/four solaire est la discontinuité de fonctionnement, qui est incompatible avec la bonne conduite d'un procédé chimique. Par ailleurs, les centrales solaires sont toujours limitées à quelques dizaines de MW. La conclusion est que les procédés thermochimiques développés en fonction des réacteurs HTGR ne sont pas appropriés aux fours solaires. D'autres critères de sélection doivent

être définis et des procédés probablement différents doivent être étudiés. Toutefois il est peu probable de trouver des procédés thermochimiques à base d'énergie solaire qui puissent être compétitifs.

Une source très différente peut être envisagée pour fournir de la chaleur à haute température, la fusion thermonucléaire. Des études de faisabilité de couplage avec un procédé thermochimique ont été faites [32]; une étude assez détaillée a été faite pour un réacteur de 3500 MW couplé aux trois cycles thermochimiques de la famille soufre mentionnés; les résultats sont prometteurs, comme faisabilité technologique et économique, mais il ne s'agit que d'hypothèses et d'études préliminaires.

En tenant compte de toutes les possibilités technologiques, on peut dire comme conclusion générale que le vecteur hydrogène, qui a peu de chances d'utilisation dans le système énergétique d'aujourd'hui, pourra jouer un rôle important dans le futur, surtout pour les caractéristiques très intéressantes du point de vue protection de l'environnement.

## Bibliographie

- [1] G. Wettermark (editor): International seminar on thermochemical energy storage, Stockholm, January 7...9, 1980. Stockholm, Swedish Council for Building Research, 1980.
- [2] E.G. Kovach (editor): Thermal energy storage. The report of a NATO science committee conference held at Turnberry/Scotland, 1st...5th March 1976. Brussels, Scientific Affairs Division, North Atlantic Treaty Organization.
- [3] E.W. Schmidt: Reversible chemische Reaktionen zur Wärmespeicherung. In: Rationelle Energienutzung durch Wärmespeicherung. Tagung, Stuttgart 1977. VDI-Berichte 288. Düsseldorf, VDI-Verlag, 1977; S. 115.
- [4] J.A. Simmons: Reversible oxidation of metal oxides for thermal energy storage. Joint Conference of the American Section of the International Solar Energy Society and Solar Energy Society of Canada 1976; p. 219.
- [5] R.G. Bowrey and J. Jutsen: Energy storage using the reversible oxidation of barium oxide. Solar Energy 21(1978)6, p. 523...525.
- [6] W. Durisch, R. Muelli and P. Kesselring: Aluminium: a possible medium to store electricity. International Workshop on Heat Transformation and Storage, Ispra/Italy, October 1985.
- [7] H.W. Prengle and C.-H. Sun: Operational chemical storage cycles for utilization of solar energy to produce heat or electric power. Solar Energy 18(1976)6, p. 561...567.
- [8] Feasibility study and preliminary layout of a minimum size demonstration plant for energy storage and transport by means of dissociation and synthesis of SO<sub>3</sub>. Report Lurgi under contract N.972-78-11 SISP D.Ispra/Italy, Joint Research Centre.
- [9] R. Harth, J. Range and U. Boltendahl: EVA-ADAM system: A method of energy transportation by reversible chemical reactions. In: G. Beghi (editor): Energy storage and transportation. Prospects for new technologies. Lectures of a course held at the Joint Research Centre, Ispra/Italy, October 22...26, 1979; Dordrecht a.o., D. Reidel Publishing Company, 1981, p. 358...374.
- [10] R. Harth a.o.: A thermo-chemical pipeline system for distribution of nuclear generated heat. IAEA-Technical Committee and Workshop on Nuclear Heat, Krakow, Poland, 5...9 December, 1983; Paper I.2-TC-483. Vienna, International Atomic Energy Agency (IAEA).
- [11] P. Zegers: Overview of the thermal storage work within the energy R and D programme of the European Community. In: G. Beghi (editor): Thermal energy storage. Lectures of a course held at the Joint Research Centre, Ispra/Italy, June 1...5, 1981; Dordrecht a.o., D. Reidel Publishing Company, 1982, p. 443...463.
- [12] R.L. Savage a.o.: A hydrogen energy carrier. Vol 1/2. NASA Grant NGT 44-005-114. 1973. N 74-11727 + 11728.
- [13] R.E. Chao: Thermochemical water decomposition processes. Industrial Engineering Chemistry/Product Research and Development 13(1974)-, p. 94.
- [14] C.E. Bamberger and D.M. Richardson: Hydrogen production from water by thermochemical cycles. Cryogenics 16(1976)4, p. 197...201.
- [15] G.E. Beghi: Review of thermochemical hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy 6(1981)6, p. 555...566.
- [16] G. Beghi: Status of thermochemical water splitting for hydrogen production. IAEA-TC-483/22 in nuclear heat application. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1984.
- [17] G. Beghi: A decade of research on thermochemical hydrogen at the Joint Research Centre Ispra/Italy. International Symposium on Hydrogen Systems, Beijing/China, 7...11 May, 1985.
- [18] A. Broggi and G. Beghi: Decomposition of sulphuric acid using hot air. A process applied to thermochemical cycles for hydrogen production. In: Energy to the 21st century, Proceedings of the 15th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Seattle/Washington, August 18...22, 1980; vol. 3, p. 2004...2007.
- [19] F. Coen-Porisini: Long-term corrosion tests of materials for thermal decomposition of sulphuric acid. International Journal of Hydrogen Energy 8(1983)10, p. 819...828.
- [20] A. Broggi a.o.: Decomposition of sulphuric acid by the Cristina process: a status report. World Hydrogen Energy Conference, Pasadena/USA, June 13...17, 1982.
- [21] L. Helmet a.o.: Comparing study about research project concerning the improvement of the electrolytic hydrogen production. CEC contract EHB-38-029-D (B) Report EUR 9500 EN (1984).
- [22] P. Glynn: Prospects for hydrogen from advanced water electrolysis. CEC contract EHB-40-031-E1R (N). Report EUR 10290 EN (1985).
- [23] M. Pottier: Underground storage of gaseous energy carriers. In: G. Beghi (editor): Energy storage and transportation. Prospects for new technologies. Lectures of a course held at the Joint Research Centre, Ispra/Italy, October 22...26, 1979; Dordrecht, a.o., D. Reidel Publishing Company, 1981; p. 13...33.
- [24] M. Pottier: Hydrogen production and storage. In: G. Beghi (editor): Thermal energy storage. Lectures of a course held at the Joint Research Centre, Ispra/Italy, June 1...5, 1981; Dordrecht a.o., D. Reidel Publishing Company, 1982; p. 115...144.
- [25] K.E. Cox and K.D. Williamson: Hydrogen: Its Technology and implications. Vol. II: Transmission and storage. Cleveland/Ohio, CRC Press, 1977.
- [26] G. Cacciola a.o.: Cyclohexane as a liquid phase carrier in hydrogen storage and transport. International Journal of Hydrogen Energy 9(1984)5, p. 411...419.
- [27] G. Giacomazzi: Internal technical note. Ispra/Italy, Joint Research Centre, 1985.
- [28] W. Durisch and P. Kesselring: Solarthermische und photovoltaische Stromerzeugung. Bull. SEV/VSE 77(1986)6, S. 298...305.
- [29] A.F. Hildebrandt and K.A. Rose: Receiver design considerations for solar central receiver hydrogen production. Solar Energy 35(1985)2, p. 199...206.
- [30] J.E. Funk and C. England: Solar thermochemical hydrogen: the heat source-process interface. International Journal of Hydrogen Energy 10(1985)6, p. 353.
- [31] E. Bilgen and R.K. Joels: An assessment of solar hydrogen production using the Mark 13 hybrid process. International Journal of Hydrogen Energy 10(1985)3, p. 143.
- [32] R.W. Werner (editor): Synfuels from fusion: Using the tandem mirror reactor and a thermo-chemical cycle to produce hydrogen. Livermore/California, Lawrence Livermore Laboratory, 1982; UCID-19609.