



Mai
2020

PRODUCTION D'HYDROGENE SOUS PRESSION SANS COMPRESSEUR PAR ELECTROLYSE FRACTIONNEE

APRED 2017 - HySPSC

SYNTHESE



En partenariat avec :

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par le caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

Ce document est diffusé par l'ADEME
20, avenue du Grésillé
BP 90406 | 49004 Angers Cedex 01

Numéro de contrat : 1794C0018

Appel à projet de recherche : APRED 2017

Coordination technique - ADEME : Loïc ANTOINE

Direction/Service : DETI/SI



SOMMAIRE

1. Éléments de contexte	4
2. Procédé	4
3. Architecture et dimensionnement d'un électrolyseur-compresseur pour une application station-service 5kg/j 350 bar	5
3.1. Données client cible.....	5
3.2. Architecture du système.....	5
3.3. Dimensionnement pression.....	6
3.4. Approche économique.....	6
3.5. Conclusions sur l'architecture et dimensionnement du système.....	6
4. Etude de scale-up des cœurs électrochimiques.....	7
4.1. Etude de conception	7
4.2. Expérimentation sur paillasse et maquettes	7
4.3. Limites de l'architecture unipolaire.....	7
5. Développement de composants haute pression	8
5.1. Capacité sous pression	8
5.2. Clapet autoclave à 350 bar.....	8
5.3. Composants de décompression	8
6. Conclusion et Perspectives	9
Index des tableaux et figures	10
Sigles et acronymes.....	10



1. Eléments de contexte

Plusieurs challenges accompagnent la montée en puissance des applications hydrogène en particulier pour la mobilité. Produire l'hydrogène par des voies décarbonées, par exemple l'électrolyse de l'eau en est un. Un second objectif est d'associer un stockage à cette production. L'hydrogène gazeux qui est un formidable vecteur énergétique a cependant une densité énergétique faible : il convient donc de le comprimer pour disposer de la plus grande quantité d'énergie possible dans un volume donné.

ERGOSUP, PME innovante de la Drôme, développe des équipements de production d'hydrogène décarboné par électrolyse de l'eau, et directement à très haute pression, de façon à s'affranchir des compresseurs mécaniques et des coûts associés. Ces très hautes pressions sont atteintes grâce à la mise en œuvre du concept d'« électrolyse fractionnée » qui permet de découpler les 2 productions gazeuses d'oxygène et d'hydrogène. En 2019 ERGOSUP a développé un premier produit HyRISLab fonctionnant à 100 bar et destiné aux laboratoires et petits industriels.

Le projet HySPSC – Hydrogène Sous Pression Sans Compresseur - porté par ERGOSUP vise à contribuer à la montée en puissance de la technologie selon 2 axes : une montée en capacité et une montée en pression, la cible étant à terme la disposition d'un module décentralisé de 10 kg/j d'hydrogène à 350 bar.

Le présent projet a été orienté autour de trois items :

- Architecture et dimensionnement d'un électrolyseur-compresseur de 5 kg/j pour une utilisation « mobilité – petite station-service » (remplissage de 5 réservoirs de Kangoo électrique à prolongateur d'autonomie hydrogène),
- Une réflexion sur l'évolution du design des Cœurs Electrochimiques (CEC) nécessaire pour permettre une montée en capacité et en pression de la technologie d'ERGOSUP,
- Le développement de composants sous pression nécessaire à la mise en œuvre du procédé et de l'hydrogène.

2. Procédé

Le procédé de production d'hydrogène développé par ERGOSUP consiste à découpler la réaction d'électrolyse de l'eau en deux étapes. Ce découplage est rendu possible grâce à l'utilisation d'un médiateur redox, qui, dans le cadre de ce projet, est le couple Zn^{2+}/Zn (procédé ZHYNCELEC).

Ces réactions ont lieu dans le cœur électrochimique (CEC) : il s'agit de la capacité porteuse de la pression contenant les électrodes et l'électrolyte, dans laquelle se réalise les 2 étapes de production gazeuse.

Lors de la première étape (« phase de dépôt »), les ions zinc présents dans l'électrolyte sont électrolysés sous forme de zinc métallique à la cathode, un dégagement d'oxygène à l'anode ayant lieu en parallèle. Lors de la seconde étape (« phase d'attaque »), le zinc métallique est redissout, ce qui s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène. La pression thermodynamique d'équilibre étant très élevée et le CEC fermé, cette génération s'accompagne d'une montée en pression, qui permet lorsque la pression souhaitée est atteinte, de déverser le gaz vers l'application ou généralement vers une capacité de stockage sous pression.

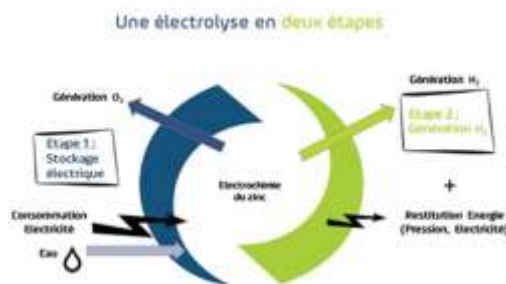


Figure 1 : Représentation schématique du procédé ZHYNCELEC.

Ce type d'électrolyseur de type électrolyseur/compresseur fonctionne par batch, selon un cycle alternant des étapes d'électrolyse et de génération d'hydrogène. Il faut noter que le zinc ne joue qu'un rôle de vecteur intermédiaire, alternant des états métallique et ionique.

3. Architecture et dimensionnement d'un électrolyseur-compresseur pour une application station-service 5kg/j 350 bar

Une réflexion sur une première optimisation de l'architecture et du dimensionnement d'un tel système électrolyseur/compresseur a été menée, en visant à titre d'exemple une application correspondant à un besoin de 5kg/j d'hydrogène à 350 bar.

3.1. Données client cible

Les données client retenues sont les suivantes :

Tableau 1 : Données d'entrée « client ».

Volume total des bouteilles clients	224 L (soit 5,4 kg à 350 bar)
Pression finale des bouteilles clients	350 bar
Pression initiale des bouteilles clients avant remplissage	1 bar
Durée de fonctionnement de l'électrolyseur par jour	24h/24h

3.2. Architecture du système

L'étude a visé à rechercher une configuration permettant de tendre vers un fonctionnement continu, malgré le fonctionnement cyclique du procédé.

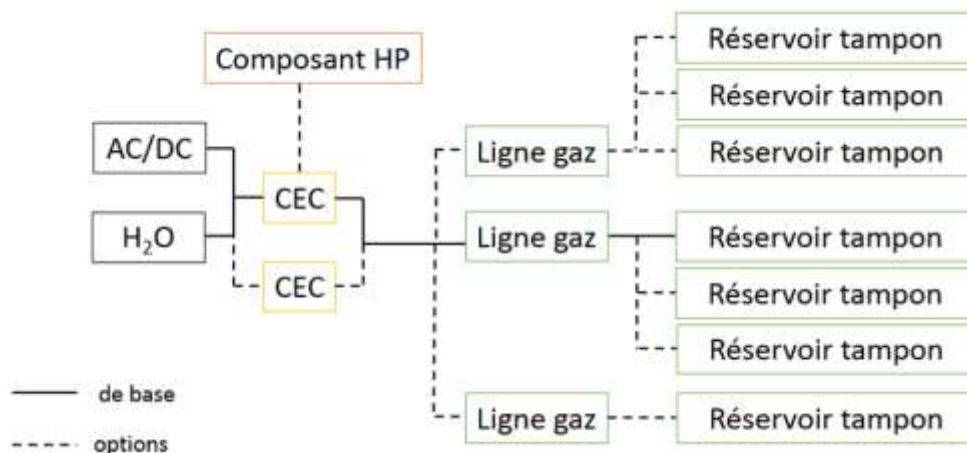


Figure 2 : Architecture du système étudié.

Différentes configurations ont été évaluées avec :

- 1 ou 2 CEC fonctionnant en alternance,
- 1 ou plusieurs réservoirs tampons,
- 1 ou plusieurs lignes gaz,
- 1 composant haute pression ou non



3.3. Dimensionnement pression

Lors de l'étape de production d'hydrogène, l'intégralité du CEC subit la montée en pression. Cela signifie que l'électrolyte liquide atteint également la pression maximale du système. La solubilité de l'hydrogène augmentant avec la pression, une partie du gaz est fixée dans l'électrolyte, ce qui nécessite un dispositif et une procédure particuliers pour le valoriser. Un optimum est à rechercher à la fois sur le dimensionnement du CEC, sur les dispositifs de valorisation et leur impact sur le cycle et donc sur la pression procédé.

Plusieurs modèles ont été développés dans le cadre de l'étude.

Un modèle permet de calculer les différentes composantes de la production hydrogène, incluant le phénomène de solubilité dans l'électrolyte en fonction de la pression.

Un second modèle a été développé pour dimensionner la taille et les performances du système. En fonction des performances de l'électrolyseur et du besoin client, il permet de prévoir les caractéristiques des composants (CEC, réservoirs tampon, composant HP...).

Les différents cas ont été modélisés selon la pression de production et la mise en œuvre des dispositifs de valorisation.

3.4. Approche économique

Une évaluation économique des différentes options a été réalisée, en distinguant les différents sous-ensembles du système hydrogène :

- CEC
- Ligne gaz
- Alimentation électrique
- Châssis et habillage
- Utilités
- Composant HP
- Réservoirs tampons.

Les configurations suivantes ont été évaluées :

- Gestion de remplissage avec des réservoirs tampons
- Utilisation d'un compensateur.

3.5. Conclusions sur l'architecture et dimensionnement du système

L'étude a montré que pour des systèmes de petite taille (~3kg/j), une configuration « 1 CEC + 1 composant HP + 1 réservoir 550 bar » semblait le plus simple et le plus efficace. Elle permet de s'affranchir de la gestion de remplissage de plusieurs réservoirs tampons, et de la gestion des mouvements d'électrolyte.

Pour les systèmes de taille supérieure (>10 kg/j) l'utilisation de 2modules CEC avec mutualisation des fonctions connexes apparait comme le meilleur compromis.

4. Etude de scale-up des cœurs électrochimiques

Le premier produit HyRIS développé est un produit de démonstration de petite capacité 100 g/j d'hydrogène.

Pour assurer une montée en capacité (et en pression), il est nécessaire de mettre en œuvre de nouveaux designs de CEC permettant d'accroître les surfaces d'électrodes tout en conservant la maîtrise des paramètres électrochimiques. Les objectifs de cette nouvelle conception sont multiples : compacité du système, faisabilité de la fabrication, CAPEX optimisé...

Par ailleurs cette réflexion ne peut pas être indépendante des matériaux d'électrodes utilisés qui impactent à la fois les performances électrochimiques et l'aptitude à la fabrication.

Les matériaux d'électrodes retenus sont l'aluminium comme cathode et le plomb et les matériaux avancés pour l'anode.

4.1. Etude de conception

L'étude géométrique confrontée à l'étude de faisabilité de fabrication et au modèle de fonctionnement électrochimique a conduit à présélectionner plusieurs conceptions, l'ensemble restant dans une capacité sous pression tubulaire :

- Electrodes tubulaires coaxiales
- Electrodes spirales
- Electrodes à alvéoles.

A noter que dans tous les cas, la capacité porteuse de la pression est tubulaire et que la configuration électrochimique est unipolaire.

4.2. Expérimentation sur paillasse et maquettes

Différents essais, représentatifs de couples géométrie/matériaux d'électrodes ont été réalisés sur paillasse et maquettes, à la pression atmosphérique.

Ils ont conduit à retenir une conception bicathode tubulaire avec une anode en plomb, et même de réaliser un premier scale-up. Cette conception sera mise en œuvre sur un nouveau produit en 2020.

4.3. Limites de l'architecture unipolaire

Le premier avantage de la configuration unipolaire est la simplicité de fonctionnement électrochimique. Le second avantage qui est propre à notre configuration est la simplification de conception. La structure porteuse, qui est à la fois conductrice électronique et thermique, peut servir d'électrode et permettre un refroidissement du système. Le design du réacteur est ainsi simplifié.

Les études et essais réalisés montrent que la capacité maximale atteignable en unipolaire est probablement de l'ordre de 1 kg/j d'hydrogène par module. Au-delà, à la fois les limites de déploiement de surface, d'échange thermique et de connexion électrique obligent à envisager d'autres configurations.



5. Développement de composants haute pression

La mise en œuvre du procédé ERGOSUP nécessite d'identifier ou de développer des solutions techniques répondant à un ensemble de contraintes multiples et exigeantes : haute pression, milieu acidifié, sous hydrogène, sous courant électrique de puissance.

Dans le cadre du présent projet différentes avancées ont été réalisées concernant des composants haute pression.

5.1. Capacité sous pression

Une étude technique de la conception d'une enceinte parfaitement étanche et résistante à la pression, contenant de l'électrolyte acide a été réalisée. L'étude a intégré les contraintes suivantes :

- Réglementaire : répondre aux exigences de la directive européenne des équipements sous pression (2014/68/UE),
- Sécurité et analyse de risques,
- Economique.

Les caractéristiques fonctionnelles sont les suivantes :

Tableau 2 : Caractéristiques de l'enceinte sous pression.

Pression de service	350 bar
Pression de calcul	400 bar
Températures	30 à 50°C
Fluide	Eau + acide sulfurique 25%
Nombre de cycles de compression / décompression par jour (de la pression atmosphérique à la pression de service)	4
Présence de brides	Aux 2 extrémités

Une conception a été définie apportant les solutions d'ouverture/fermeture, les solutions d'étanchéité, et les solutions de protection du matériau d'enceinte de la corrosion. Elle sera mise en œuvre sur un nouveau produit en 2020.

5.2. Clapet autoclave à 350 bar

La conception du CEC nécessite le montage d'un clapet auto clave pour fermer la capacité pendant la phase d'attaque du zinc et la production d'hydrogène. Pour préserver la pureté de l'électrolyte un clapet et un siège en polymère haute résistance ont été développés.

Différents diamètres ont été étudiés (diamètre 42 mm et diamètre 64 mm).



Figure 2 : Clapet autoclave 350 bar 42 mm.

5.3. Composants de décompression

La production d'hydrogène gazeux sous pression par le procédé breveté ERGOSUP impose à l'électrolyseur de passer par des phases de compression et de décompression.

La phase de décompression nécessite la maîtrise en continue des paramètres (débit / rampe de décompression / vitesse du gaz etc...).

En l'état, aucun dispositif passif du commerce ne permet de maîtriser cette rampe de décompression (détendeur, déverseur, vannes etc). Seul un montage piloté (électriquement ou pneumatiquement) et monitoré peut réaliser cette fonction.

Dans le cadre du projet, une étude puis un prototype de déverseur dit « automatique » permettant d'assurer de manière totalement passive cette phase de décompression ont été menés. Ce dispositif ajuste en permanence sa pression d'ouverture, grâce à un jeu de ressorts (et donc sans actionneur piloté), en fonction de la pression en amont (pression de l'électrolyseur). Le dispositif de déverseur automatique développé a été testé et éprouvé par ERGOSUP sur ses installations d'essais



Figure 3 : Photo du déverseur développé.

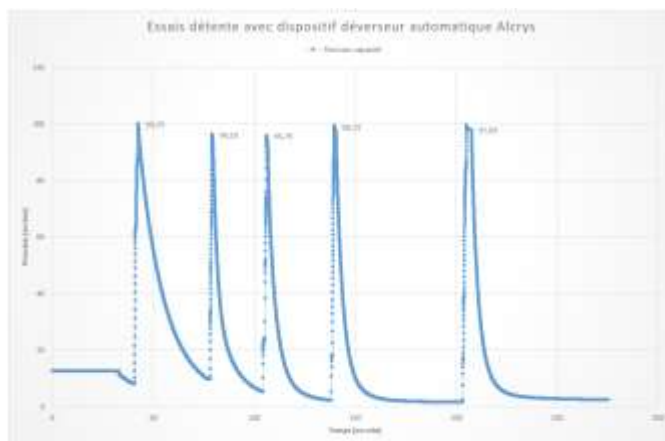


Figure 4 : Présentation d'essais successifs de décompression pilotée par le déverseur automatique

Les essais de décompression, pilotés par le déverseur automatique, sont très probants et permettent d'assurer une rampe de décompression maîtrisée (environ 10 bar/min, en partant de 100 bar, et jusqu'à la pression atmosphérique).

6. Conclusion et Perspectives

Pour ERGOSUP, le projet HySPSC a permis de développer des briques contribuant à une montée en capacité et en pression de ses électrolyseurs-compresseurs intégrés dans des petites unités de production d'hydrogène sous pression pour diverses applications.

Concrètement, la modélisation d'une petite chaîne de production d'hydrogène a permis de définir les bases d'une ligne simplifiée de remplissage de réservoir à 350 bar, basée sur l'électrolyse fractionnée à base de zinc.

ERGOSUP a exploré plusieurs designs de cellules électrochimique en vue d'un scale-up : des expérimentations à différentes échelles et à pression atmosphérique ont été menées qui ont conduit à la sélection d'un design unipolaire.

Parmi les résultats de HySPSC, il faut également noter les développements de composants de montée en pression, indispensables à la mise en œuvre de la technologie, tels qu'un clapet autoclave 350 bar et un déverseur permettant la décompression contrôlée d'une enceinte en hydrogène. Ces dispositifs seront intégrés en fonction des besoins de pression dans les électrolyseurs-compresseurs d'ERGOSUP.



INDEX DES TABLEAUX ET FIGURES

TABLEAUX

Tableau 1 : Données d'entrée « client ».....	5
Tableau 2 : Caractéristiques de l'enceinte sous pression.....	8

FIGURES

Figure 1 : Représentation schématique du procédé ZHYNCELEC.....	4
Figure 2 : Clapet autoclave 350 bar 42 mm.....	8
Figure 3 : Photo du déverseur développé.....	9
Figure 4 : Présentation d'essais successifs de décompression pilotée par le déverseur automatique.....	9

SIGLES ET ACRONYMES

BP	Basse Pression, souvent pression atmosphérique
CAPEX	Dépenses d'investissement
CEC	Cœur ElectroChimique, réacteur sous pression dans lequel se déroulent les deux étapes du procédé
H₂	Molécule de dihydrogène, plus communément, hydrogène
HP	Haute Pression
ZHYNCELEC	Nom donné au procédé d'électrolyse fractionné à partir d'un sel de zinc développé par ERGOSUP

L'ADEME EN BREF

À l'ADEME - l'Agence de la transition écologique - nous sommes résolument engagés dans la lutte contre le réchauffement climatique et la dégradation des ressources.

Sur tous les fronts, nous mobilisons les citoyens, les acteurs économiques et les territoires, leur donnons les moyens de progresser vers une société économe en ressources, plus sobre en carbone, plus juste et harmonieuse.

Dans tous les domaines - énergie, économie circulaire, alimentation, mobilité, qualité de l'air, adaptation au changement climatique, sols... - nous conseillons, facilitons et aidons au financement de nombreux projets, de la recherche jusqu'au partage des solutions.

À tous les niveaux, nous mettons nos capacités d'expertise et de prospective au service des politiques publiques.

L'ADEME est un établissement public sous la tutelle du ministère de la Transition écologique et du ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation.

LES COLLECTIONS DE L'ADEME



FAITS ET CHIFFRES

L'ADEME référent : Elle fournit des analyses objectives à partir d'indicateurs chiffrés régulièrement mis à jour.



CLÉS POUR AGIR

L'ADEME facilitateur : Elle élabore des guides pratiques pour aider les acteurs à mettre en œuvre leurs projets de façon méthodique et/ou en conformité avec la réglementation.



ILS L'ONT FAIT

L'ADEME catalyseur : Les acteurs témoignent de leurs expériences et partagent leur savoir-faire.



EXPERTISES

L'ADEME expert : Elle rend compte des résultats de recherches, études et réalisations collectives menées sous son regard.



HORIZONS

L'ADEME tournée vers l'avenir : Elle propose une vision prospective et réaliste des enjeux de la transition énergétique et écologique, pour un futur désirable à construire ensemble.

PRODUCTION D'HYDROGENE SOUS PRESSION SANS COMPRESSEUR PAR ELECTROLYSE FRACTIONNEE

Produire de l'hydrogène directement à haute pression à partir d'eau et d'électricité est le défi que s'est lancé ERGOSUP. Dans le cadre du projet HySPSC (Hydrogène Sous Pression Sans Compresseur), la PME innovante de la Drome a repensé la chaîne hydrogène à déployer pour une application petite station-service (3 kg/jour à 350 bar) en tenant compte des spécificités de son procédé d'électrolyse fractionné. Il en ressort une chaîne de production-stockage simplifiée du fait notamment de l'absence de compresseur mécanique.

ERGOSUP a également étudié différentes géométries et designs pour un électrolyseur-compresseur, solutions qui ont été testées et validées sur différentes maquettes à basse pression. Et pour la mise en œuvre de la technologie haute pression ZHYNCELEC, différents composants haute pression ont été développés comme par exemple un clapet autoclave fonctionnant à 350bar et un système de décompression pilotée.

Essentiel à retenir

Comment le procédé d'électrolyse fractionnée développée par ERGOSUP permet de repenser la chaîne de production d'hydrogène pour une application petite mobilité ?

Le projet HySPSC (Hydrogène Sous Pression Sans Compresseur) a permis d'explorer plusieurs designs d'électrolyseur-compresseur et des composants permettant de générer et de valoriser l'hydrogène produit directement sous pression sans utiliser de compresseur mécanique.



www.ademe.fr

