Commission des Communautés européennes

énergie

STOCKAGE ET TRANSPORT D'ENERGIE PAR REACTIONS CHIMIQUES REVERSIBLES

G. BEGHI
COMMISSION DES COMMUNAUTES EUROPEENNES
CENTRE COMMUN DE RECHERCHE
ETABLISSEMENT D'ISPRA
I-21020 ISPRA (VARESE)

Direction générale Science, Recherche et Développement
Centre Commun de Recherche

1987

EUR 10876 FR

Publié par
COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES

Direction générale
Télécommunications, Industrie de l'Information et Innovation

Bâtiment Jean Monnet
LUXEMBOURG

AVERTISSEMENT

Ni la Commission des Communautés européennes, ni aucune autre personne agissant au nom de la Commission, n'est responsable de l'usage qui pourrait être fait des informations ci-après

© CECA — CEE — CEEA, Bruxelles-Luxembourg, 1987

RESUME

Une des possibilités de stocker et de transporter la chaleur à haute température est l'utilisation de réactions thermochimiques, avec ou sans catalyseurs (800 K jusqu'à plus de 1300 K).

On distingue les circuits fermés et les circuits ouverts. Quelques systèmes réversibles sont décrits comme le système SO_2 - SO_3.
Un exemple typique de circuit ouvert est la réaction de décomposition de H_2O.

Les résultats d'une installation pilote pour la réaction de décomposition de H_2SO_4 sont décrits et montrent la faisabilité technologique de cette méthode pour la production d'hydrogène.

Des comparaisons techno-économiques sont faites sur les possibilités d'utilisation d'autres sources de chaleur haute température, comme l'énergie solaire.

ABSTRACT

Energy storage and transport by reversible chemical reactions.

Reversible thermochemical reactions are one of the possibilities to store and transport high temperature heat (800° K up to 1300° K).

There are open cycles and closed cycles. Some reversible systems are described, as the SO_2 - SO_3 system.
A typical example of open cycle is the reaction for water decomposition.

Results of a pilot plant to verify the decomposition of sulfuric acid are described; the technological feasibility of this method for hydrogen production is shown.

The possibility to use other high temperature sources, as solar energy is discussed.

TABLE DE MATIERES

1. Système énergétique et chaleur à haute température 1

2. Méthodes thermochimiques 3

3. Quelques exemples 6

4. Perspectives pour les systèmes thermochimiques à cycle fermé 12

5 - Le système hydrogène 14

6 - Perspectives pour l'hydrogène comme vecteur énergétique 20

7 - Transport et stockage d'hydrogène 24

8 - Sources primaires de chaleur 25

Conclusions 27

1. Système énergétique et chaleur à haute température

Les possibilités de transport et de stockage d'énergie sont essentielles pour l'exploitation et l'utilisation optimale de toute source primaire d'énergie. Pour pouvoir en évaluer toutes les caractéristiques, dans les différentes conditions, il est utile de definir le schema d'un système énergétique, qui doit considérer:

- la source primaire et ses propriétés
- l'utilisation, qui peut être comme électricité ou comme chaleur, et pour laquelle il faut maximiser le rendement
- le stockage qui permet un meilleur contrôle et une meilleure exploitation du système
- la distance entre production et utilisation d'énergie

Un schéma théorique, de caractère générale, est reporté dans la Fig. 1. Une classification des utilisations est faite en quatre catégories, selon les distances:

- utilisation de l'énergie (électricité ou chaleur) "in situ"
- utilisation à des distances assez courtes du site de production (50 km comme ordre de grandeur)
- utilisation à distance moyenne (de l'ordre de plusieures centaines de km)
- utilisation à long distance, milliers de km, y compris des trajets par mer.

Le schéma de principe est valable pour le cas général avec l'utilisation de l'énergie comme électricité ou chaleur; des stockages sont aussi considerés, soit dans les sites de production soit dans les reseaux.

On limitera ici les considérations à l'utilisation d'énergie thermique, en particulier à l'exploitation de sources de chaleur à haute température avec des méthodes thermochimiques. Les aspects les plus importants sont

- le transport, en tant que chaleur, pour augmenter les possibilités de distribution à un nombre plus élevé d'utilisateurs
- le stockage, surtout couplé à la production, pour permettre un fonctionnement continu, soit pour des raisons economiques, soit pour réduire les inconvénients des discontinuités des sources.

La trasformation de la chaleur en électricité, qui est une des possibilités, n'est pas particulièrement prise en considération ici. L'attention aux problèmes de l'utilisation

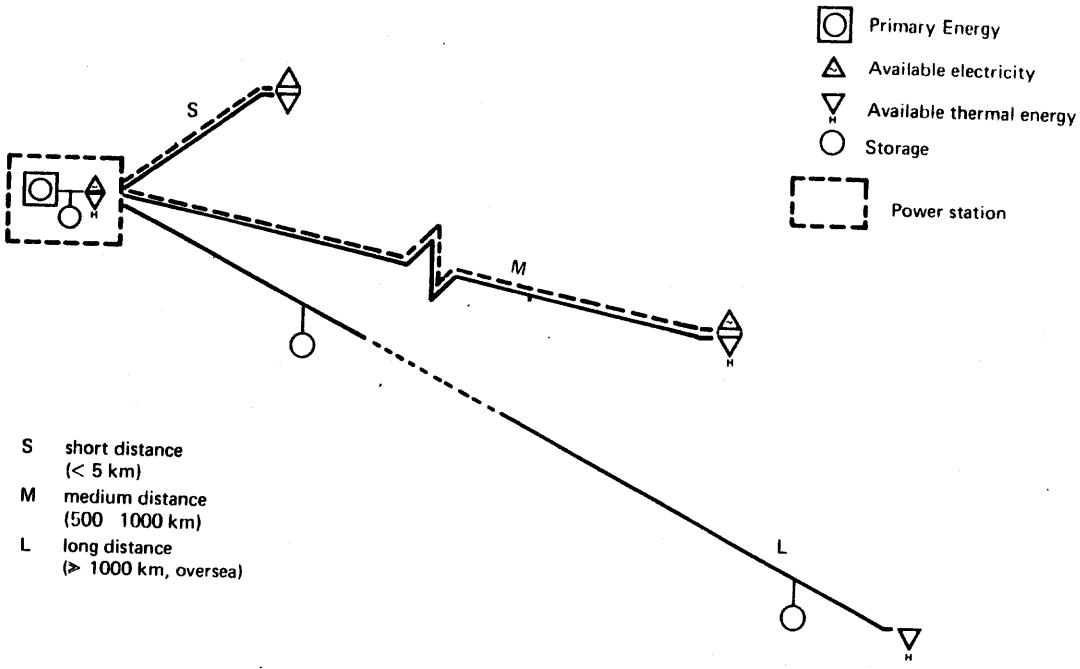

Fig. 1 Schéma général du système énergétique avec transport et stockage d'énergie

non-eléctrique de sources de chaleur est apparue quand, 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). Même si ce type de réacteur n'a pas encore eu le developpement commerciale des réacteurs à eau, des réalisations ont été faites avec succès en Allemagne Occidentale.

Dès le début des travaux sur les HTGRs, on mis en évidence l'intérêt d'une telle source d'énergie disponible en tant que chaleur à haute température: de 800-900 K jusqu'à 1200 K. Un développement important des études sur la thermochimie a été fait en se référant à ce type de source de chaleur. Des conditions différentes ont été considerées quand on s'est interessé à d'autres sources, comme l'énergie solaire, qui permettent aussi de rendre disponible la chaleur à differents niveaux de température.

2. Méthodes thermochimiques

2.1 Stockage de la chaleur

Les principaux moyens de stockage et de transport de la chaleur font appel à trois procédés de base:

a) la chaleur sensible, par échauffement d'un corps, normalement solide ou liquide.

b) la chaleur latente de changement de phase. La caractéristique principale est de stocker l'énergie à un niveau thermique donné et de la restituer à température constante.

c) la chaleur d'une réaction chimique. On utilise les énergies des liaisons chimiques mises en jeu dans des réactions réversibles.

Le stockage par réaction chimique réversible est caractérisé par le stockage de produits chimiques à température ambiante et par conséquence, en comparaison avec les deux autres méthodes, sans (ou presque) pertes d'énergie pour des temps illimités.

La classification des stockages d'énergie thermique, en plus du type de procédé, peut être faite soit par l'état physique des produits en jeu (solide, liquide, gazeux) soit pour le niveau des températures (basse, moyenne, haute). On prend ici en considération seulement le domaine de haute température, c.à.d. à partir de 800-900 K (plus que 500° C) jusqu'à environ 1300 K.

2.2 Définition de méthode thermochimique

Le principe la de base des réactions chimiques reversibles, ou systèmes thermochimiques, est simple:en cas de disponibilité d'une source calorifique on en utilise l'énergie thermique dans une réaction chimique endothermique, en absorbant de la chaleur dans le système. Les produits que l'on obtient sont separés, stockés et éventuellement transportés. Quand en veut utiliser la

chaleur, au moment et à l'entroit voulus, on procède à la récombinaison des produits de réaction et on récupère la chaleur de réaction. Un schéma de principe est indiqué à la Fig. 2.
On appelle "circuits fermés" les systèmes dans lesquels on transporte, dans un sens et dans l'autre, les produits des deux côtés de la réaction chimique. Les "circuits ouverts" sont les systèmes dans lesquels le transport de composés chimiques se fait sans canalisation de retour. Les réactions thermochimiques sont groupées en deux catégories: les réactions catalytiques et les réactions de dissociation thermique.

- les réactions catalytiques sont normalement des réactions gaz/gaz et le catalyseur permet des vitesses de réaction intéressantes soit pour la réaction endothermique que exothermique. L'énergie thermique, contenue dans l'énergie chimique de liaison, est liberée seulement par la réaction inverse avec le catalyseur approprié; les produits sont stables à basse température et peuvent être transportés sur de longues distances: il s'agit des "caloducs chimiques" (chemical heat pipes).
- les réactions de dissociation thermique sont des réactions dans les quelles un produit, solide ou liquide, est décomposé par action de la chaleur; dans la plupart des cas on obtient un gaz. La réaction inverse se produit spontanément quand on change la pression ou la température; les produits de réaction doivent être stockés séparément.

2.3 Caractérisation et critères de sélection

Pour le choix des meilleurs systèmes pour le stockage et le transport thermochimique, la condition primaire est la <u>réversibilité</u> des réactions chimiques. Un des critères les plus importants pour la sélection des systèmes est la <u>capacité de stockage</u> d'énergie par unité de masse ou de

Schéma général de transmission de chaleur par réactions thermochimiques reversibles

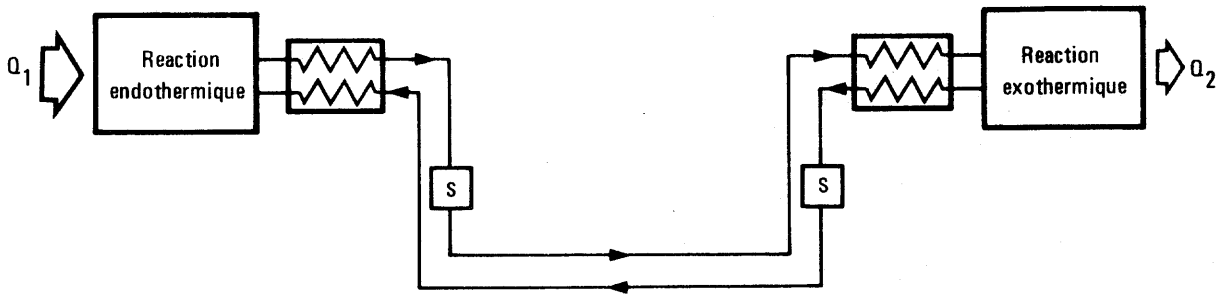

Fig. 2 Schéma de principe de transport d'énergie par réactions chimiques réversibles

volume. En ordre d'importance, il faut tout de suite considérer la cinétique, pour avoir des vitesses de réaction élevées. Pour les systèmes gazeux, il est important d'avoir un catalyseur éfficace pour contrôler la réaction et pouvoir la bloquer quand les produits sortent du réacteur.
La possibilité des réactions secondaires, parallèles à la réaction principale, doit être verifiée et évitée.
Une série d'autres paramètres de caractère pratique doit également être prise en considération pour une sélection des candidats prometteurs: les produits chimiques doivent être non-corrosifs, non-toxiques, non-inflammables, non-détonables, stockables facilement, et "last but not least", économiques.

3. Quelques exemples

Les systèmes de transport et de stockage thermochimique ont déjà fait l'objet, ces derniers temps, de nombreuses études et évaluations: des séminaires spécialisés ont été organisés pour discuter les perspectives possibles, et la littérature est assez abondante. (1-3)
Il n'est pas l'objet de ce rapport de présenter une liste exhaustive de tous les systèmes pris en considération et de toutes les classifications faites. On mentionne ici quelques exemples, avec des indications très sommaires, pour donner une idée des solutions technologiques possibles.

3.1 Oxidation réversible d'oxides métalliques

Des avantages spécifiques rendent intéressantes, du point de vue théorique, les réactions réversibles de décomposition d'oxides métalliques comme moyen pour le stockage thermique (4). La capacité de stockage d'énergie par unité de volume peut être beaucoup plus élevée que dans le cas du stockage par chaleur sensible ou latente. Le réactant gazeux, l'oxygène, est contenu dans l'air: dans la réaction endothermique, l'oxygène liberé peut être déchargé dans l'atmosphère; pour la réaction inverse, exothermique, on peut utiliser l'oxygène de l'air. Néanmoins, pour plusieurs oxides on trouve dans la littérature, pour les réactions dans un sens ou dans l'autre, des résultats expérimentaux négatifs en vue de leur utilisation pour des systèmes de stockage thermique.

Une confirmation sur la faisabilité pratique du système BaO/BaO_2 a été publiée (5). L'oxide et le peroxide de barium sont solides aux températures envisagées; le procédé pourrait être réalisé avec un lit fluidisé de particules d'oxide, dans lequel on pourrait faire passer de l'air chauffée à 800° C (si on utilise l'air comme réactant et moyen de transfer thermique). Si pour le stockage les matériaux sont maintenus à température ambiente, pour utiliser la chaleur stockée il faut préalablement chauffer les réactants à 700°, avec une perte thermique; l'énergie récuperée est le 28 % de l'énergie stockée à 700° C.

L'avantage est que cette énergie disponible à haute température peut être stockée sans isolement, contrairement aux autres systèmes du type sels fondus.

Plusieurs autres problèmes devraient être résolus, avant de définir des solutions technologiques pratiques. Un exemple est le problème de la contamination de l'oxide avec CO_2 et humidité.

Un autre système proposé (6) est l'oxide d'aluminium; on pourrait avoir un stockage saisonnier en décomposant par exemple, Al_2O_3 par voie eléctrolytique avec l'excès de la production eléctrique en été, et en récupérant l'énergie d'oxidation avec la combustion de Al dans l'air, à environ 2000° C.

3.2 Système méthanol

Le système méthanol est basé sur la réaction suivante:

$$CH_3\,OH_{(g)} = CO_{(g)} + 2H_2\,(g)$$

Les réactions, dans les deux sens, sont connues dans la technologie industrielle et les données théoriques et pratiques sont disponibles dans la littérature; l'approvisionnement des produits chimiques ne pose aucun problème et les réactants ne sont pas corrosifs. Des schémas du procédé ont été définis et évalués. Un flow-sheet détaillé a été presenté par l'Université de Houston (7); on utilise une pression elevée (300 bars) pour arriver à un taux de conversion de 75 % dans la réaction inverse. La réaction de décomposition est complète, avec un taux de conversion de 0.992 à 900 K et 0.996 à 950 K; à 800 K il est de 0.96, toujours à 300 bars. Pour le fonctionnement discontinu, le stockage est fait avec le méthanol liquide, à température ambiente, et le mélange gazeux CO + H_2 sous pression, à température ambiente (stockage souterrain dans l'exemple susmentionné). La température pour la réaction de décomposition est d'environ 700° C, (950 K), et la chaleur est utilisée à 320° C (600 K). L'exemple donné en (7) montre un rendement en chaleur (rapport de la chaleur dans la vapeur produite sur la chaleur primaire) de 87 %, mais le rendement globale, en tenant compte de toutes les énergies produites et utilisées pour pompes, compresseurs, turbines etc., est d'environ 31 %; la quantité de méthanol en circulation est de 3,6 ton/MWe. De point de vue des matériaux de construction, il n'y a pas de problèmes critique de corrosion dans les réacteurs chimiques et pour le stockage. Le système méthanol peut être considéré comme un exemple de faisabilité technologique, même si, du point de vue théorique, d'autres systèmes ont des caractéristiques meilleures.

3.3 Système bisulfate d'ammonium

La réaction du bisulfate d'Ammonium

$$NH_4H\ SO_4 = NH_3 + H_2O + SO_3$$

a des caractéristiques interéssantes. La séparation de SO_3 de H_2O+NH_3 peut être faite par des sulfates métalliques; on a envisagé une réaction en deux étapes avec Na_2SO_4.

La séparation d'ammoniaque et eau peut être evitée, en refroidissant les deux gaz et en les condensant dans un mélange liquide. L'autre composant gazeux, SO_3, peut être condensé et stocké comme liquide. Quand on veut utiliser la chaleur de la réaction inverse, les deux produits liquides sont introduits dans un réacteur ou on a la formation de NH_4HSO_4 liquide. Les produits des deux côtés de la réaction réversible peuvent être stockés comme liquide. Selon un schéma de procédé défini en (7), le rendement en chaleur (rapport de la chaleur dans la vapeur produite sur la chaleur primaire) est de 62 %; le rendement global, en tenant compte de toutes les énergies necéssaires et produites, est de 34 %, avec un quantité de bisulfate d'ammonium en circulation d'environ 3,8 t/MWe.
Le système est prometteur du point de vue des réactions chimiques, des séparations, de l'absence de catalyseurs, de l'utilisation de liquides; néanmoins l'intérêt doit être confirmé aussi pour le génie chimique et les calculs technico-économiques.

3.4 Système hydroxyde de calcium

La réaction de décomposition de l'hydroxyde de calcium

$$Ca\ (OH)_2 = CaO + H_2O$$

est parmi les systèmes considérés prometteurs pour l'utilisation de produits bon marché à densité énergétique élevée. Les problèmes à étudier sont, parmi d'autres, les conditions pour une bonne stabilité au cyclage thermique, les réalisations pratiques pour l'échange thermique, l'optimalisation du schéma du procédé.

3.5 Système SO_2/SO_3

Parmi les différendes réactions possibles et suggérées pour le principe de stockage thermochimique, une des plus représentatives et étudiées est la décomposition thermique de l'anhydride sulfurique:

$$SO_3 = SO_2 + 1/2\ O_2$$

proposée par T.A. Chubb pour l'utilisation de la chaleur solaire. Les valeurs de plusieurs paramètres sont interéssantes comme par exemple la réversibilité chimique, le stockage comme produit gazeux pour un seul

des composants, la disponibilité des matières premières, la connaissance des technologies necéssaires. Les réactions de dissociation et de recombinaison sont des réactions catalytiques. La recombinaison avec ses catalyseurs est un procédé connu dans l'industrie chimique de l'acide sulfurique, pour la décomposition il y a déjà plusieures études pour définir les meilleurs catalyseurs. Des schémas complèts pour le système de stockage et le transport ont été développés et étudiés. Une étude détaillée pour le projet d'une installation de démonstration a été faite par LURGI, sous contrat du CCR Ispra (8). Le procédé a été défini pour une puissance thermique d'entrée d'environ 2 MW; le schéma de principe est reporté à la Fig. 3. Chaque unité a été étudiée en détail, en tenant compte d'une optimalisation technico-économique. Dans la période de charge SO_3 est décomposé, avec catalyseur, à une température de 850° C et sous une pression de 6 bar. On a considéré une conversion de 50 % de SO_3; le SO_3 non décomposé est condensé, les produits gazeux sont stockés dans un réservoir et transportés dans le réacteur pour la réaction inverse si necéssaire.

SO_3/SO_2 - System

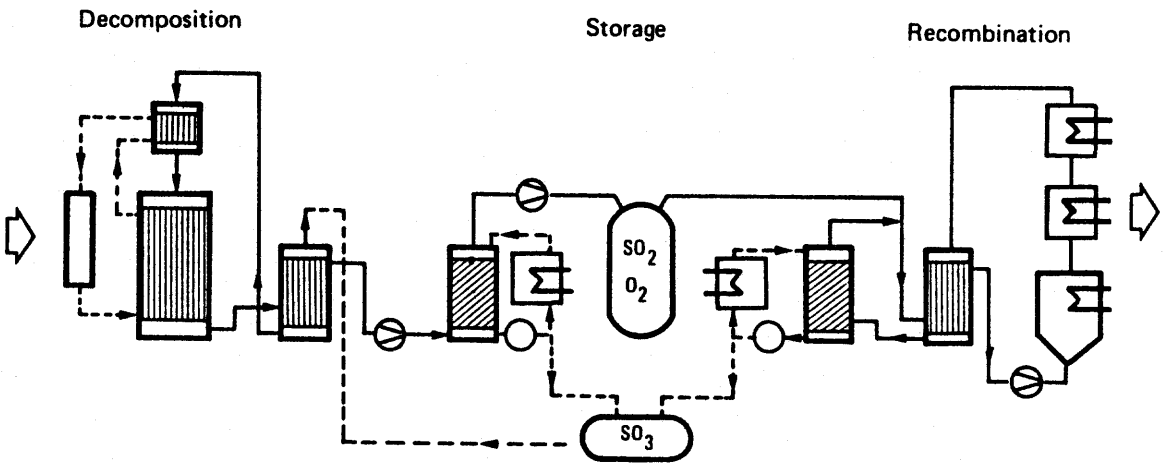

Fig. 3

Dans la phase de décharge la synthèse de SO_3 est réalisée dans un réacteur à lit fluidisé à une température d'environ 550° C, sous une pression de 3,7 bar. Le taux de conversion de SO_2 est d'environ 90 %. Le SO_3 produit contient environ 1,5 % en poids de SO_2 et est condensé pour le stockage, avant d'être réutilisé dans le réacteur de décomposition.

Le rendement thermique, comme chaleur obtenue en phase de décharge pour la production de vapeur, divisé par la chaleur primaire d'entrée dans le système en phase de charge, est de 49 %; si l'on tient compte de la chaleur équivalente pour l'énergie électrique utilisée dans l'installation, on obtient un rendement globale d'environ 43 %. L'étude permet de définir les principes du procédé, de verifier la faisabilité et de mettre en évidence la recherche encore necéssaire avant de passer à la construction d'une installation de démonstration, c.à.d. à des mesures expérimentales des équilibres de phase $SO_2/O_2/SO_3$, cinétiques et catalyseurs, essais de corrosion, optimalisation.
Une évaluation du cout, basée sur le projet préliminaire de l'installation de 2 MW dans la situation de 1980 donné un résultat globale de 9.6 10^6 DM inclus le projet, les matériaux, la construction et les essais de réception.

3.6 Réformage du méthane et le système EVA-ADAM

Le système sans doute le plus développé est celui basé sur la réaction de réformage du méthane et la réaction inverse de formation de méthane. Les produits chimiques présents dans le système sont

$$CH_4,\ H_2O,\ CO,\ CO_2\ ,H_2\ ;$$

et la réaction principale est

$$CH_4 + H_2O = CO + 3\ H_2.$$

Le système a été étudié et verifié par le centre de recherche KFA - Jülich (Allemagne Occidentale). En vue du couplage avec un réacteur HTGR, les prémières expériences ont été faites sur la décomposition de méthane avec la vapeur d'eau, sous le nom EVA (Einzelrohr-Versuchs-Anlage). Le système est fermé par la réaction inverse, le procédé de synthèse du méthane, nommé ADAM (Anlage mit Drei Adiabaten methanisierungsreaktoren) (9). La réaction endothermique de réformage de méthane est réalisée à environ 850° C, sous une pression jusque 40 bar; la réaction inverse, exothermique, peut se faire dans un domaine assez large

de température, de 300° à 650° C.

Les tubes pour le réformage, utilisés dans l'industrie, ont un diamètre interne jusqu'à 130 mm avec une épaisseur de 10-18 mm et une longueur utile de 10-12 m. Des installations pilotes à large échelle ont été réalisées par KFA-Jülich pour les deux réactions EVA I - ADAM I et EVA II - ADAM II. La chaleur primaire necéssaire est fournie par un courant d'helium, chauffé à 950° C et qui se refroidi jusqu'à 600° C, en contrecourant avec le gaz de réaction, qui entre en contact avec le lit des catalyseurs à partir de 500°C. Les catalyseurs pour EVA sont déjà bien connus dans l'industrie; les catalyseurs pour ADAM ont été développés pour ce but spécifique.

Une installation pilote complète, à circuit fermé, a été mise en opération en 1979 avec la vérification expérimentale d'un transfer d'énergie thermique, environ 300 kW, de EVA I à ADAM I, où la chaleur est delivrée à 600° C.

Le résultat de ces expériences à échelle pilote a été positif: les données du projet ont été confirmées et on a verifié la stabilité du système pour des temps d'exercise assez longs. Les détails des expériences et des études faites ont été publiés dans les dernières années.

Le transport d'énergie est fait à température ambiente et il n'y a pas de limitation de distance pour à des raisons techniques. Le gaz produit dans l'unité endothermique EVA, après refroidissement, est comprimé jusqu'à 60-70 bars, la pression normalement utilisée pour le transport de gaz sur de longues distances. Ce "gaz froid" est ensuite, à l'extrémité du reseau, distribué aux installations pour la synthèse exothermique de méthane; après cette conversion catalytique et la séparation de l'eau produite en même temps, le méthane obtenu est renvoyé à l'unité de reformage par une autre pipeline. Le système ne produit pas d'émissions dans l'environnement et les distances couvertes peuvent être de l'ordre de centaines de km.

De tous les procédés de transport d'énergie par réactions thermochimiques réversibles, le système EVA-ADAM est le seul qui est arrivé à une démonstration technologique de type industriel.

4. Perspectives pour les systèmes thermochimiques à cycle fermé

Les systèmes de stockage et transport d'énergie par réactions thermochimiques réversibles, mentionnés dans le paragraphe précédent, montrent que des réalisations

technologiques sont possibles pour différents types de produits chimiques et en conditions techniques différentes. D'autres systèmes pourraient être décrits, et sont aussi assez étudiés, comme les systèmes acide sulfurique - eau, ammoniaque - eau, hydrures métalliques - hydrogène, cyclohexane - benzène, etc. Certains systèmes utilisent des solutions particulières, comme la suspension solide/liquide de carbure de calcium, avec un fluid réactif semirégénerant;le fluid peut être pompé et produit chaleur de réaction et un combustible (10). Mais le but est ici limité, comme déjà dit, à donner des exemples.

Des évaluations ont été faites sur les caractéristiques technico-économiques: les conclusions ne sont pas encouragantes, parce que en général pour ces systèmes, les perspectives ne sont pas très intéressantes.
Le seuil de compétitivité pour le stockage, en considérant que l'investissement doit être inférieur à la quantité de pétrole économisée pour une durée de vie de 20 ans, est d'environ 2 $ / lep (litre équivalent pétrole) pour un stockage saisonnier, et d'environ 50 $ / lep pour un stockage hebdomadaire. L'investissement pour le seul stockage, est approximativement évalué comme suit (11):

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 est la possibilité d'avoir un stockage de longue durée sans pertes thermiques, parce que les produits stockés sont à température ambiente. Mais les investissements necéssaires (produits chimiques et installations) sont assez élevés et si l'utilisation est limitée à quelques fois par an (cas du stockage saisonnier, un seul cycle charge-décharge par an) les "couts fixes" deviennent très élevés et pas competitifs. D'ailleurs, si le nombre de cycles d'utilisation devient important, on améliore les couts fixes mais, étant donné le temps court necéssaire pour le stockage, on perds l'avantage d'avoir les produits à température ambiente, vis-à-vis, par exemple, du stockage de chaleur latente avec des produits beaucoup plus économiques (par exemple l'eau).

Suite à ces limitations, il n'y a pas encore des applications de stockage et transport thermochimiques et la tendance est plutôt prudente vers les réalisations industrielles et la commercialisation. Des prototypes à caractère industriel sont réalisés, voir le système EVA-ADAM; des études et des projets détaillés sont disponibles en quelques cas, comme le système SO_2-SO_3, acide

sulfurique-eau, etc.; des recherches sont en cours et continuent pour explorer toutes le possibilités et fournir toutes les données thermodynamiques et expérimentales necéssaires pour les calculs et les projets détaillés. Mais les conclusions disponibles aujourd'hui n'autorisent pas, en général, des prévisions de réalisations à court term. Les conclusions sont surtout valables pour le stockage in situ dans les centrales de puissance, et la transmission de chaleur à courte distance (voir Fig. 1) où les solutions compétitives sont les systèmes à chaleur sensible et la transmission thermique par eau chaude pressurisée ou vapeur d'eau. Il existe déjà des solutions pour les moyennes distances et dans des cas spécifiques comme p. ex. le système EVA-ADAM, même s'il n'y a pas d'applications pratiques.

L'attention semble être plutôt concentrée sur des systèmes plus flexibles, comme les "circuits ouverts", et en particulier sur la réaction de décomposition de l'eau, ou système hydrogène. La chaleur de réaction est assez élevée; les possibilités de transport sont intéressantes; l'hydrogène est polyvalent comme combustible, direct ou transformé, et comme produit chimique.

5. Le système hydrogène

L'hydrogène,qui est un element avec des caractéristiques très flexibles, comme souligné ci-dessus, peut être produit par décomposition de l'eau, à haute température. Avec la réaction exothermique de recombinaison de l'eau on peut obtenir de l'énergie. La réaction de base est

$$H_2O = H_2 + 1/2\ O_2$$

et correspond aux critères des réactions thermochimiques réversibles.

La caractéristique particulière et intéressante de cette réaction est le fait que l'eau ainsi que l'oxygène (air) sont des produits facilement disponibles et ne doivent pas être stockés ou récupérés: le système est donc un "circuit ouvert" dans lequel le seul produit qu'on transporte est l'hydrogène, et dans un seul sens, de la station de production jusqu'aux utilisations; le transport de produits en retour n'est pas necéssaire.

Cette caractéristique, ajoutée à la possibilité de stockage à grande échelle, soit comme produit pur, soit 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 critique est la réaction endothermique de décomposition de l'eau. Pour la décomposition thermique directe il faut des températures très élevées, pour lesquelles il n'y a pas encore la technologie necéssaire en vue des réalisations industrielles. La température pour cette décomposition peut être réduite jusqu'au domaine de température mentionné au début (en dessous de 1250 K), en réalisant la décomposition de l'eau par une série de réactions chimiques: on appelle cette méthode "décomposition thermochimique de l'eau". Il faut aussi mentionner la décomposition électrolytique, pour laquelle il est necéssaire des transformer toute l'énergie primaire, de n'importe quel type, en électricité.

Nous considérons ici uniquement la décomposition thermochimique, procédé lié à l'utilisation directe de la chaleur à haute température, et en particulier couplée aux réacteurs nucléaires à haute température, HTGR, comme source primaire.

Des études ont commencées au début des années 70, pour vérifier la faisabilité de la méthode; l'évolution de ces recherches est résuméeci-après..

5.1 Développement de la recherche

Dans une première phase de la recherche, les études se sont concentrées sur les calculs thermodynamiques pour définir des cycles thermochimiques possibles. On défini le cycle thermochimique comme une série de réactions chimiques qui donne la réaction de décomposition de l'eau: $H_2O = H_2 + 1/2\ O_2$.

Les produits chimiques utilisés dans les réactions circulent à l'intérieur du cycle, sans sortir du procédé; la température maximale est comprise entre 700 et 1000^0 C (950-1250 K environ).

Un grand nombre de cycles a été proposé, au niveau théorique, et des vérifications expérimentales ont été faites pour plusieures réactions chimiques. 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 globale. La définition normalement acceptée pour ce rendement thermique globale est celle adoptée par l'Agence Internationale de l'Energie: rapport du pouvoir calorifique supérieur d' 1 mole d'H_2 (285.9 KJ) sur l'énergie utilisée par sa production:

$E = 285.9 / Q$

Le term Q est l'énergie thermique primaire totale necéssaire pour la production de toutes les énergies utilisées dans le procédé

Q = +

En applicant tous ces critères, et avec des évaluations préliminaires, le nombre des cycles à l'étude a été réduit à un nombre assez limité; et quand la recherche est passée a un stade plutôt technologique, les cycles sélectionnés se sont pratiquement réduits à trois dans les différents laboratoires actifs dans ce domaine.

Les différents cycles thermochimiques étudiés sont décrits dans la littérature (12) (13) (14) (15). Les cycles qui, quasi unanimement, sont considérés les plus prometteurs, sont ceux de la même "famille soufre", c.à.d. basés sur une même réaction chimique comme réaction à haute température, la décomposition de l'acide sulfurique (16):

$$H_2SO_4 = H_2O + SO_2 + 1/2\ O_2$$

Le cycle est ensuite complété par différentes voies:

-avec oxidation électrochimique de SO_2 et production d'hydrogène
(procédé Westinghouse, ou Ispra-Mark 11)

$$SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + H_2$$

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

$$SO_2 + 2H_2O + Br_2 = H_2\ SO_4 + 2HBr$$

$$2HBr = Br_2 + H_2 \quad \text{(eléctrochim.)}$$

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

$$SO_2 + 2H_2O + I_2 = H_2SO_4 + 2HI$$

$$2HI = I_2 + H_2$$

Les cycles dans lesquels une des réactions est électrochimique sont appelés "cycles hybrides"; l'énergie électrique utilisée dans ces réactions doit naturellement être sensiblement inférieure à l'énergie necéssaire pour l'électrolyse de l'eau.

5.2 Démonstration de faisabilité

Pour une information détaillée sur les differentes voies suivies et l'état d'avancement, on renvoi aux résultats et aux travaux publiés par les laboratoires engagés, surtout en Allemagne, Japon, Etats Unis.

On se réfère ici aux résultats obtenus par le CCR-Ispra, qui a consacré une douzaine d'années à la recherche sur la production thermochimique de l'hydrogène (17).

La sélection a été faite en mettant au point et en utilisant un programme de calcul pour l'évaluation de tous les bilans de masse et énergétiques et pour l'optimalisation du flow-sheet du point de vue du rendement thermique et des couts d'investissement. 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 avant, sont d'environ 40 %.

La démonstration de la faisabilité chimique a été faite à échelle laboratoire avec un cycle complet du Mark 13, devenu opérationnel en mai 1978 et qui fut le premier dans le monde à montrer la faisabilité d'une décomposition thermochimique de l'eau. Le circuit était construit en verre et quartz, à pression atmosphérique, avec une production de 100 l/h de H_2 ; le circuit a fonctionné en continu pour un total de plusieures centaines d'heures, sans problèmes et sans difficulté de contrôle.

Un schéma du procédé industriel a été défini en tenant compte de la technologie actuellement disponible. Le problème critique était la décomposition thermique de H_2SO_4, réaction commune aux cycles de la "famille soufre". Pour la concentration de l'acide (environ 700 K), son evaporation et la décomposition de SO_3 en présence de vapeur de H_2O (au moins 1000 K), il n'y a pas de matériaux métalliques capables de résister à corrosion, température, pression. Seulement maintenant on envisage des matériaux spéciaux, comme p.ex. le carbure de silicium. Au début des années '80 on a essayé de modifier le procédé pour permettre une réalisation immediate d'au moins un prototype industriel. Le but était d'éviter la necéssité d'utiliser des alliages métalliques, pour les échangeurs de chaleur dans les séctions les plus corrosives du procédé: une solution appelée "procédé Cristina" a été brevetée par le CCR (18). L'énergie thermique necéssaire pour la concentration, l'évaporation et la décomposition de

H_2SO_4 est fournie par la chaleur sensible d'air chaud mélangé au courant de l'acide; dans ces conditions les échangeurs de chaleur pour les conditions les plus agressives ne sont plus necéssaires et on peut utiliser, dans les réacteurs, des briques réfractaires selon la technologie bien connue des fours. On "paie" ces avantages avec des investissements plus élevés dus aux dimensions plus larges des appareils, et avec une legère diminution du rendement globale; mais le but de pouvoir projeter une installation avec la technologie conventionnelle est atteint.

La démonstration de la faisabilité technologique a été faite sur la base de ce schéma modifié avec les trois résultats suivants:

a) essais de corrosion dans le mélange air-acide sulfurique-eau correspondant aux échangeurs de chaleur encore necéssaires. Après sélection d'alliages commcerciaux, on a choisi Incoloy 800 et acier inoxydable AISI 310 pour les deux domaines de température suivants, respectivement: 700-900° C (environ 1000-1200 K) et au dessous de 700° C (env. 1000 K) (19). Après une année de fonctionnement continu (8500 hr) les essais de corrosion, réalisés avec la décomposition de H_2SO_4 dans des tubes de 40 mm de diamètre interne et 1,5 m de longeur, ont montré une bonne résistance des alliages (seulement légèrement inférieure au comportement dans l'air): une pénétration inférieure à 0,5mm/an pour Incoloy 800 à 1200 K, et inférieure à 0,3 mm pour AISI 310 à 1000 K. Les valeurs sont bien acceptables pour une installation pilote; des résultats encore plus intéressants peuvent être obtenus avec l'addition d'éléments d'alliage du type Si.

b) projet détaillé de construction d'une installation pilote pour la décomposition de H_2SO_4, et le cycle complet Mark 11, avec les caractéristiques suivantes: température maximale 950°C (1200 K), pression 25 bars, production 10 Nm^3 H_2/h; la quantité d'H_2SO_4 décomposé est de 44 kg/h. Pour l'exécution du projet il fallait résoudre plusieurs problèmes technologiques, mais on est arrivé à la définition des détails de toutes les parties de l'installation en utilisant toujours des matériaux commerciaux.

c) construction d'une installation pilote et vérification expérimentale de la séction à haute température pour la décomposition de H_2SO_4 (20)(Fig.4). L'installation, complétée en 1983 et utilisée pour les expériences en 1984, confirmait la faisabilité technologique d'une installation pilote de type industriel. Les données du projet ont été confirmée et les résultats disponibles sont utiles pour un "scale-up" à un prototype industriel. La campagne d'essais était

très courte, parce que suite à une modification dans les programmes du CCR les activités de recherche sur l'hydrogène furent arrêtées.

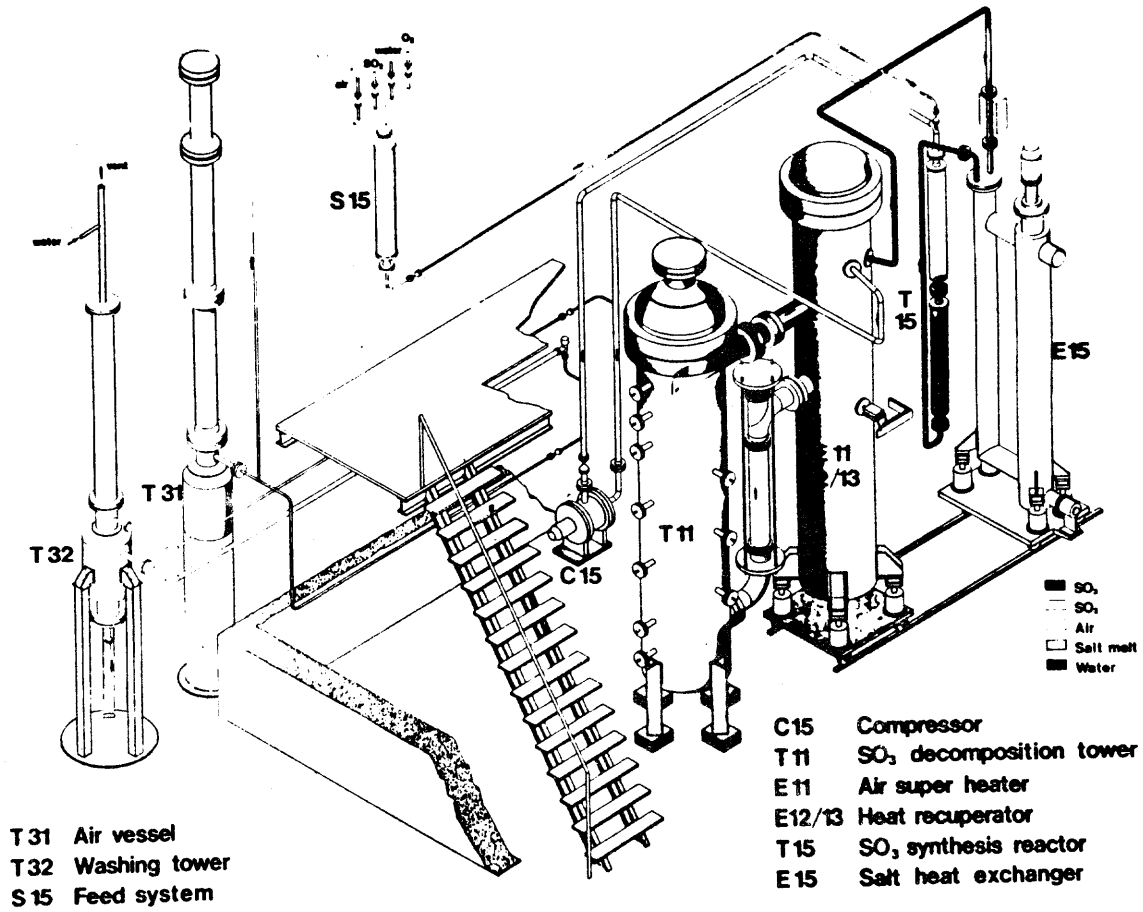

Fig. 4 Installation pilote pour la décomposition thermique de l'acide sulfurique. L'acide sulfurique mélangé avec l'air est chauffé à 750° C dans le récupérateur E 12-13, contre-courant, surchauffé à 910° C dans E11; il entre dans le réacteur de décomposition T11, où le SO_3 est décomposée en SO_2 et O_2. Le mélange gazeux passe dans le récupérateur de chaleur E 12-13, dans le compresseur de circulation C15 pour maintenir la pression nominale de 25 bars, et arrive ensuite dans le réacteur de synthèse T15 pour régénérer l'acide sulfurique.

6. Perspectives pour l'hydrogène comme vecteur énergétique

Le système à cycle "ouvert" basé sur l'hydrogène (décomposition de l'eau dans les centrales de puissance, transport d'hydrogène et son utilisation comme combustible) est le système actuellement considéré comme le plus prometteur des systèmes à réactions chimiques réversibles. La faisabilité est en principe démontrée, même si recherche et améliorations technologiques sont encore necéssaires et possibles; les caractéristiques sont telles à satisfaire toutes les necéssités du système de transmission d'énergie, même à très longue distance, en particulier pour la transmission de chaleur.

L'introduction effective de ce vecteur d'énergie dans les systèmes pratiques est naturellement liée à une compétitivité économique. La disponibilité, à des prix raisonnables, de pétrole et de gaz naturel (les sources primaires d'énergie ideales pour les caractéristiques de stockage et transport) rend très difficile, sauf dans des cas particuliers, l'introduction de nouveau vecteurs d'énergie. Des nouveau systèmes pourront être considérés quand il y aura une augmentation, prévisible, du prix de l'énergie et des motivations vers une utilisation élargie de sources primaires alternatives, comme l'énergie nucléaire. Les prix des nouveaux systèmes seront decisifs pour les choix futurs.

Dans le cas de la production thermochimique d'hydrogène, sujet principal de cet exposé, plusieures évaluations économiques ont été faites par differents organismes, même dans les phases préliminaires de la recherche. Les évaluations sont plutôt des calculs comparatifs, soit entre differents procédés thermochimiques pour leur sélection, soit avec les procédés d'électrolyse, conventionnelle ou avancée, qui est la méthode directement compétitive. Les évaluations sont necéssairement approximées soit pour les procédés thermochimiques soit pour l'électrolyse avancée, parce que les calculs des investissements ne peuvent pas encore se referér à de réalisations à échelle industrielle ou à des données précises et vérifiées de matériaux, et d'optimalisations.

L'électrolyse a l'avantage d'être basée sur une technologie déjà bien connue industriellement, mais avec une consommation assez élevée d'énergie électrique; en plus, la caractéristique d'être modulaire à l'avantage d'une très grande flexibilité d'adaptation à toutes les tailles, mais en même temps ne peut profiter d'un facteur d'échelle pour les grandes réalisations. La thermochimique au contraire, en tant qu'installation chimique, peut profiter d'un bon facteur d'échelle pour les grandes tailles, mais n'est pas adaptée au tailles moyennes et

petites; de l'autre côté, la thermochimique devrait avoir un rendement globale plus élevé.

Le rendement de l'électrolyse, qui est d'environ 75 % pour les technologies conventionnelles, pourrait arriver à environ 90% avec l'électrolyse avancée; ce rendement doit être couplé au rendement de la production d'électricité, entre 32 et 35 %. Le rendement global se situe donc entre 25 et 31 % et doit être comparé aux rendements correspondants des procédés thermochimiques, entre 35 et 40 %.

Selon différentes évaluations faites, les couts de production thermochimique et électrolytique d'hydrogène se situent dans un intervalle étroit de l'ordre de grandeur des erreurs et des incertitudes. La structure des couts est aussi assez similaire, avec une composante de cout de l'énergie assez réduite, et une composante élevée des couts operationnels. D'autres évaluations ont montré que les valeurs des couts d'investissement pour une installation thermochimique pour être competitive avec électrolyse, sont bien dans l'ordre de grandeur qu'on peut prévoir et calculer pour le procédés de la "famille soufre".

En suivant cette hypothèse de couts à peu près égaux pour les deux méthodes, thermochimique et électrolytique, on peut se référer aux évaluations les plus récentes pour avoir les valeurs du cout de l'hydrogène. Une évaluation faite en 1984 par UHDE, Services and Consulting GmbH, Dortmund, sous contrat de la DG XII-E, donne un cout l'hydrogène électrolytique, dans des conditions favorables, d'environ 0, 35 DM / Nm^3 H_2 (21). Les hypothèses utilisées dans les calculs sont les suivantes: tension 1,75 V, densité de courant 10 kA/m^2, investissement unitaire environ 4000 DM / $Nm^3H_2h^{-1}$, capacité 500-800 Nm^3H_2/h, facteurs d'utilisation 8000 h, cout de l'électricité 0,06 DM/kWh, interêt 5 %/an sur 20 années.

Le cout de production de l'hydrogène par décomposition de l'eau doit être comparé aux couts de l'hydrogène produit par des matières premières fossiles, comme aujourd'hui dans l'industrie:

	DM/GJ	DM/Nm^3H_2
gaz naturel	21,80	0,234
lignite	22,20	0,239
hard-coal	28,50	0,306
heavy gaz oil	29,60	0,318
naphte	30,00	0,323
décomposition de l'eau	32,50	0,35

On voit que les différences ne sont pas d'un ordre de

grandeur. Une étude de P. Glynn (22) sous contrat de la Commission, DG XII-E, montre que dans certaines conditions déjà aujourd'hui l'électrolyse de l'eau peut être compétitive; les situations les plus favorables sont dans les pays où l'électricité est disponible à meilleur marché, comme en France et en Belgique.
Dans les projections vers l'an 2000, faites par les auteurs de la réf. (21) on voit mieux que l'hydrogène électrolytique (et encore plus le thermochimique étant donné le rendement plus élevé) devient le plus économique, à cause de l'augmentation du cout des matières premières fossiles (Fig. 5).

Les évaluations montrent la possibilité de pénétration de l'hydrogène, produit en particulier avec l'énergie nucléaire, dans le marché industriel (production d'ammoniaque et méthanol, raffineries de petrol, applications spéciales). Les utilisations à court terme peuvent ouvrir à long term un marché très important de l'énergie; au 21ème siècle l'hydrogène pourrait se présenter comme un candidat compétitif pour vecteur d'énergie, en alternative aux combustibles fossils conventionnels. En effet l'hydrogène est très polyvalent pour les utilisations (directe et indirecte); il 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.
Il faut encore examiner quelques aspects, pour compléter le cadre des perspectives à long term.

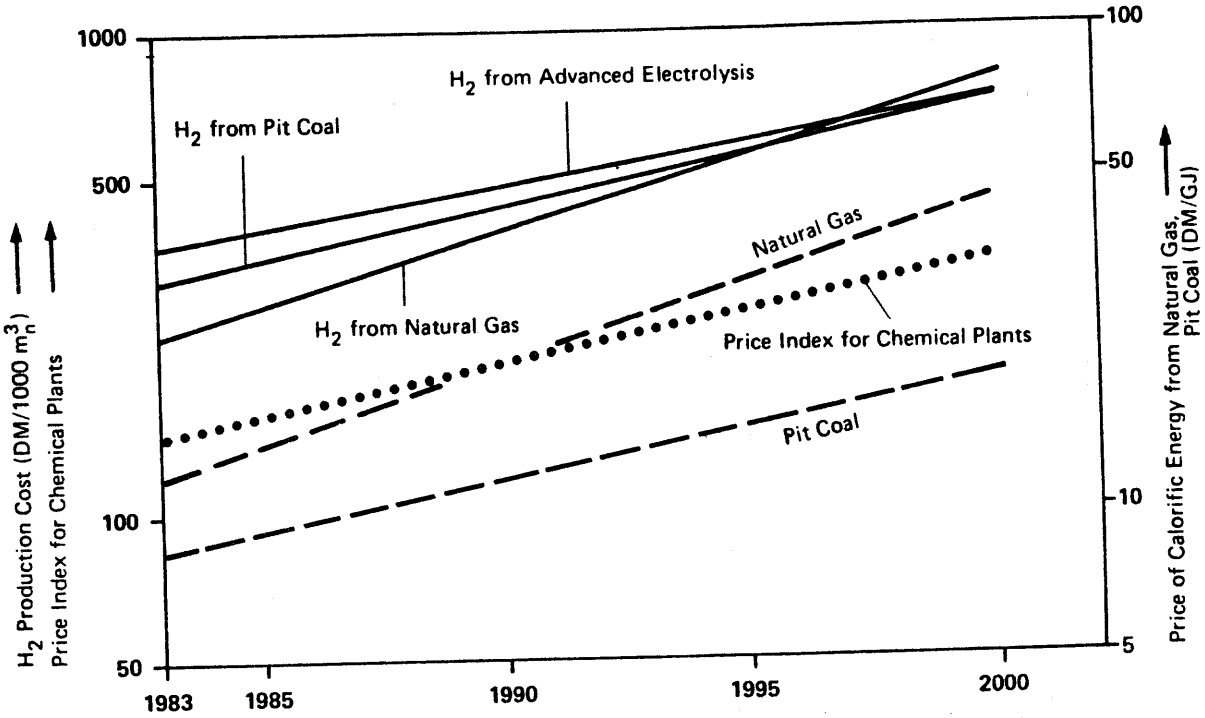

Fig. 5 Projections économiques en l'année 2000 (21).
Sur la base des données 1983, les hypothèses sont les suivantes:
inflation 5 %/an en général,
augmentation prix gaz naturel 8 %/an
index des prix installations chimiques (145 % en 1983 sur le 1976 comme base) appliqué à l'électrolyse, avec augmentation annuelle de 5 %
amélioration électrolyse à 1.60 V, 10 kA/m^2
prix de l'électricité nucléaire arrivant à 0.12 DM/kWh

7. Transport et stockage de l'hydrogène

De bonnes caractéristiques de transport et stockage sont essentielles pour un vecteur d'énergie. Après avoir pris en considération les méthodes de production pour l'hydrogène, il faut mentionner aussi ces caractéristiques, en vue d'une éventuelle utilisation dans le système énergétique.

Le stockage de l'hydrogène peut être fait, à petite ou moyenne échelle, comme hydrogène liquide ou sous forme d'hydrure métallique: une expérience assez complète est déjà disponible pour ces technologies. Mais le volume de stockage pour les systèmes énergétiques peut être d'un ordre de grandeur plus élevé: la solution peut être seulement dans le stockage souterrain. La technologie de stockage souterraine de vecteurs d'énergie gazeux est déjà prouvée et expérimentée, pour le "gaz de ville" ($CO + H_2$) et pour le gaz naturel l'expérience de la France est particulièrement interéssante (23) (24). Les cavités peuvent être de différente nature: aquifères, mines abondonées, cavités dans formations salines, etc. Les capacités de stockage, dans les réservoirs existants en France, vont de 0,5 à 2,8 x 10^9 Nm^3. Un réservoir de 330 x 10^6 Nm^3 de gaz avec 50 % d'hydrogène a été en operation à Beynes, France, de 1957 à 1974. Des études et des réalisations ont été faites pour gaz naturel et pour hydrogène; la profondité des réservoirs naturels en France va de 400 à 1400 m, la pression d'exércise varie entre 0,6 et 1,6 fois la pression hydrostatique. Les résultats de l'expérience, déjà assez longue, sont positifs, soit du point de vue technique que économique.

La possibilité de transport d'hydrogène à large échelle est une autre caractéristique positive: sous forme gazeuse, l'hydrogène peut être transporté en utilisant la technologie déjà bien connue des "pipelines", (25) comme pour le gaz naturel. Des études ont déjà été faites, soit du point de vue des matériaux que 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 cout du transport unitaire d'énergie de 1.4 rapporté au cout pour le gaz naturel, c.à.d. encore intéréssant, en tenant compte que le transport d'énergie par canalisation de gaz est un des plus économiques.

Pour la transmission sur des très longues distances, sans ou avec traversée de la mer, une autre technologie apparait interéssante: des réactions réversibles du type cyclohexane-benzène. Comme déjà décrit dans les premiers paragraphes, le système réversible comprend une réaction d'hydrogénation dans la station de production ($B + nH2 = A$), une réaction de déhydrogénation dans le lieu d'arrivée pour

l'utilisation ($A = B + nH_2$) et deux canalisations, allée et retour, pour deux composés liquides. Une des réactions possibles est l'hydrogenation du benzène:

$$C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12}$$

qui a été étudiée en particulier par G. Cacciola et al. (26); la réaction de déhydrogénation est endothermique et il faut utiliser les 27 % de l'hydrogène liberé pour fournir la chaleur necéssaire.
Pour éviter les problèmes des points de solidification, les auteurs proposent aussi la réaction toluène + hydrogène = methylcyclohexane. On peut mentionner que ce dernier système est aussi utilisé dans un projet de démonstration en Suisse pour l'alimentation d'un camion à hydrogène.

Une évaluation de l'ordre du cout de transmission a été faite dans le cas de longue distance à travers la mer (27). En tenant compte du cout du transport maritime, des couts des réservoirs de stockage dans les deux sites, des installations chimiques, des produits chimiques, le calcul pour une distance de 2500 milles marines donne pour la transmission d'hydrogène un cout d'environ 30 mills $\$/Nm^3H_2$. Ce cout pourrait être compensé par la possibilité d'aller chercher les sites de production d'hydrogène là ou l'électricité est moins chère (par exemple l'hydroélectricité), même à des distances élevées.

En résumant, les solutions aux problèmes de stockage et de transport de l'hydrogène à large échelle semblent être disponibles soit du point de vue téchnique que économique, à long term.

8. Sources primaires de chaleur

Les considérations qui ont été exposées se refèrent à l'utilisation de l'énergie nucléaire comme source de chaleur à haute température pour la thermochimique (ou comme source d'électricité pour l'électrolyse, qui n'est pas liée à un type spécifique de source primaire).

Comme source de chaleur à haute température on peut utiliser éventuellement d'autres énergies primaires. 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. La plus importante installation est celle de Barstow, Californie: 10 MW de puissance, avec 1800 heliostats, produisant des l'électricité depuis 1982. Cinq autres centrales de plus faibles puissance, ont été construites (Espagne, France, Italie, Japon, Etats Unis), auxquelles il faut ajouter des installations d'essai.

La possibilité de couplage des cycles thermochimiques pour la production d'hydrogène à des fours solaires a été étudiée en particulier aux Etats Unis (28) (29); l'attention est concentrée sur l'interface procédé chimique / four. Plusieures solutions ont été définies; dans la décomposition

de H_2SO_4 et/ou SO_3 on a évalué le minimum des couts 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^2). Les minima se situent en correspondance des flux relativement réduits parce que le champ d'heliostat est beaucoup plus cher que le four-échangeur chaleur ; avec un cout de 237 \$/m^2 pour le récevoir, le champs d'heliostat se situe entre 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 (30); 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 disponibilité de chaleur et de fonctionnement, qui est imcompatible avec la bonne conduite d'un procédé chimique; d'ailleurs, l'effet de taille ne peut pas être utilisé parce que les puissances de ces centrales solaires peuvent être de quelques dizaines de MW, et non de 1000 MW comme les centrales nucléaires. La conclusion est que les procédés thermochimiques, tels que ceux devéloppés en fonction des réacteurs HTGR, ne sont pas appropriés au fours solaires, avec des caractéristiques très différentes; d'autres critères de sélection doivent être définis et des procédés probablement différents doivent être étudiés. Mais il faut, néanmoins, préciser que les investissements élevés des centrales à tour, avec un facteur d'utilisation très bas, le coût de la calorie solaire, l'inconvénient grave de la discontinuité, rendent assez faibles les possibilités de trouver des procédés thermochimiques compétitifs.

Le procédé "idéal" pour la source de chaleur solaire doit tirer profit et correspondre aux caractéristiques intrinsèques de la source même, comme température maximale élevée, chaleur delivrée à température constante, vitesse de chauffage élevée. La recherche doit continuer en vue d'un éventuel "breakthrough" même si les perspectives sont à long term.

Une source très différente peut être envisagée pour fournir de la chaleur à haute température: la fusion thermonucléaire. Même si les prévisions d'utilisation sont seulement pour le siècle prochain, des études de faisabilité de couplage avec un procédé thermochimique ont été effectuées (31); une étude assez détaillée a été faite pour un réacteur de 3500 MW couplé au trois cycles thermochimiques de la famille soufre auparavant mentionné; les résultats sont prometteurs, comme faisabilité technologique et économique, mais il faut tenir compte qu'il s'agit d'hypothèses et études préliminaires.

Conclusions

a) - Le stockage et le transport sont essentiels dans un système énergétique pour la meilleure l'utilisation de chaque source primaire. Le stockage peut permettre aux stations de puissance de travailler à régime constant; la transmission permet d'arriver à un nombre maximum d'utilisateurs, même à des longues distances

b) - L'électricité est un des meilleurs vecteurs d'énergie, pour sa transportabilité et sa flexibilité. Il existe des limitations pour le stockage et la transmission à longue distance

c) - Les combustibles, ou la chaleur en général, sont un autre aspect du système énergétique, avec des caractéristiques et un marché propres.

d) - Les systèmes thermochimiques, ou réactions chimiques réversibles, peuvent offrir des solutions technologiques pour la transmission et le stockage de chaleur à haute température (quelques centaines de degrès C).

e) - Etant donné les investissements et les couts, les systèmes thermochimiques, sauf quelques cas particuliers, ne semplent pas avoir des perspectives pour les courtes distances et pour les cas avec un nombre réduit d'utilisations par an.

f) - Les systèmes thermochimiques "ouverts" (sans canalisation de retour) semblent être intéressants pour des utilisations générales dans les systèmes énergétiques, et pour des longues distances. La réaction réversible de décomposition de l'eau avec comme vecteur l'hydrogène, est le système le plus prometteur.

g) - Pour la source de chaleur nucléaire HTGR les procédés thermochimiques de production d'hydrogène sont faisables et intéréssants,et peuvent être considérés complémentaires à l'électrolyse de l'eau. La thermochimie convient seulement à très large échelle (au moins 1000 MWth) et a un rendement un peu plus élevé. L'électrolyse est beaucoup plus flexible, modulaire et plus intéressante à petite échelle.

h) - Le cout de l'hydrogène est encore trop élevé pour être en général compétitif dans le système énergétique. Néanmoins, en quelque cas il y a déjà une compétitivité

de l'hydrogène électrolytique avec l'hydrogène produit avec charbon ou gaz naturel; et à long term, avec un prix double de l'énergie, l'hydrogène nucléaire pourra être compétitif avec les vecteurs d'énergie gazeux produits avec le charbon.

i) - D'autres sources de chaleur à haute température peuvent être utilisées pour la production thermochimique d'hydrogène, comme l'énergie solaire; mais la possibilité de devenir compétitives semble être très réduite, surtout pour les investissements élevés et les problèmes liés à la discontinuité. Des procédés plus correspondants aux caractéristiques spécifiques de l'énergie solaire devraient être définis.
La fusion thermonucléaire à très long term pourrait être intéressante.

j) - Le vecteur hydrogène, qui a peu de chances d'utilisation dans le système énergétique d'aujourd'hui, aura un rôle dans le future, surtout pour les caractéristiques très intéressantes du point de vue de l'interaction avec l'environnement et la réduction de la pollution atmosphèrique.

B I B L I O G R A P H I E

(1) - Int. Seminar on Thermochemical Energy Storage
Stockholm, January 7-9, 1980
Proceedings edited by G. Wettermark

(2) - Thermal Energy Storage
Report of a NATO Science Committee Conference
Turnberry, Scotland, 1-5 march 1976, ed. E. G. Kovatch

(3) - E. W. SCHMIDT
Réversible chemische Reaktionen zur Wärmespeicherung
VDI - Berichte Nr. 288 (1977) p. 115

(4) - J. A. SIMMONS
Réversible oxidation of metal oxides for thermal energy storage
Joint. Conf. American Section, ISES and Solar Energy Soc. of Canada, p. 219, 1976

(5) - R. G. BOWREY and J. JUTSEN
Energy storage using the réversible oxidation of Barium oxide
Solar Energy, Vol. 21, p. 523, 1978

(6) - W. DURISCH, R. MUELLI, P. KESSELRING
Aluminium: a possible medium to store electricity
Int. Workshop Heat Transformation and Storage, Ispra (Italy) october 85
Proceedings edited by G. Beghi, G. De Beni, JRC

(7) - H. W. PRENGLE, Jr and CHI-HUA SUN
Operational Chemical Storage Cycles for utilization of solar energy to produce heat or electric power
Solar Energy, Vol. 18, p. 561, 1976

(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_3
Report LURGI under contrat N. 972-78-11 SISP D of the JRC - Ispra

(9) - R. HARTH, J. RANGE, U. BOLTENDAHL
EVA-ADAM System: a method of energy transportation by réversible chemical reactions in Energy Storage and Transportation, edited by G. Beghi, D. Reidel Publishing Co., 1981

(10) - G. ANTONINI, J. Y. BERTRAND, A. ZOVLALIAN
Solid-liquid suspension of CaC_2 for long term heat storage and transportation
Proceeding of the Int. Workshop Heat Transformation and Storage, Ispra, october 1985, edited by G. Beghi, G. De Beni JRC

(11) - P. ZEGERS
Overview of the thermal storage work within the Energy R and D Programme of the European Community in Thermal Energy Storage, edited by G. Beghi, D. Reidel Publishing Co., 1982

(12) - A hydrogen energy carrier (R.L. Savage, L. Blank, T. Cady, K. Cox, R. Murray and R. D. Williams, eds) NASA Grant NGT 44-005-114
(September 1973)

(13) - R.E. CHAO, Thermochemical water decomposition processes
IEC Proc. Res. Dev. 13, 94 (1974)

(14) - C. E. BAMBERGER and D. M. RICHARDSON, Hydrogen production from water by thermochemical cycles
Cryogenics 197, 197 (April 1976)

(15) - G. E. BEGHI, Review of thermochemical hydrogen production
J. Hydrogen Energy 6, 555 (1981)

(16) - G. E. BEGHI
Status of thermochemical water splitting for hydrogen production
IAEA - TC - 483/22 in Nuclear Heat Application, IAEA, Vienna, 1984

(17) - G. BEGHI
A decade of research on thermochemical Hydrogen at the JRC - Ispra
Int. Symposium on Hydrogen Systems, Beijing (China) 7-11 may 1985

(18) - A. BROGGI, G. BEGHI
"Decomposition of sulphuric acid using hot air. A process applied to thermochemical cycles for hydrogen production"
15th I.E.C.E.C.
Seattle (U.S.A.), August, 1980

(19) - F. COEN-PORISINI
"Long Term Corrosion Tests of Materials for Thermal Decomposition of Sulphuric Acid"
International Journal of Hydrogen Energy,
Vol. 8 - No. 10 (819-823) 1983

(20) - A. BROGGI et al.
Decomposition of sulphuric acid by the Cristina process: a status report
World Hydrogen Energy Conference, IV
Pasadena (U.S.A.), June 13-17, 1982

(21) - L. HELMET et al.
Comparing study about research projet concerning the improvement of the electrolytic hydrogen production
CEC contrat 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-EIR (N), Report EUR 10290 EN (1985)

(23) - M. POTTIER
Underground storage of gazeous energy carriers in "Energy Storage and Transportation" edited by G. Beghi,
D. Reidel Publishing Co., 1981

(24) - M. POTTIER
Hydrogen Production and Storage
in "Thermal Energy Storage" edited by G. Beghi
D. Reidel Publishing Co., 1982

(25) - Hydrogen: its technology and implications
Vol. II - Transmission and Storage
edited by K.E. Cox and K.D. Williamson
CRC Press Inc., 1977

(26) - G. CACCIOLA et al.
Cyclohexane as a liquid phase carrier in hydrogen storage and transport
int. J. Hydrogen Energy, Vol. 9 n. 5, p. 911 (1984)

(27) - G. GIACOMAZZI
Internal Technical Note, JRC - Ispra (1985)

(28) - A. F. HILDEBRANDT, K. A. ROSE
Receiver design considerations for solar central receiver hydrogen production,
Solar Energy, Vol. 35, N.2, p. 199 (1985)

(29) - J. E. FUNK, C. ENGLAND
Solar thermochemical hydrogen: the heat sourceprocess interface
Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 10, n.6, p. 353 (1985)

(30) - E. BILGEN, R.K. JOELS
An assessment of solar hydrogen production using the Mark 13 hybrid process
Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 10, n.3, p. 143 (1985)

(31) - Synfuels from Fusion using the Tandem Mirror Reactor and a thermochemical cycle to produce hydrogen
edited by R. W. Werner,LLL. UCID-19609, 1982

TABLEAU I - Quelques exemples de systèmes à réactions chimiques réversibles

Système	Réaction chimique	temp., K	caractéristiques spécifiques	bibliogr.
EVA-ADAM	$CH_4+H_2O = CO+3H_2$	1200-900	installation pilote industrielle opérationelle	(9)
SO_2-SO_3	$SO_3=SO_2+1/2\ O_2$	1050-800	rendement globale 49 % stockage produits condensés et gaz	(3) (8)
oxides métall.	$2BaO_2=2BaO+O_2$	>1000	en utilisant le O_2 de l'air, le circuit est ouvert; 28 % d'énergie récupérée	(4) (5)
oxides métall.	Al_2O_3	~2000	stockage saisonnier, décomposition électrolytique	(6)
méthanol	$CH_3OH=CO+2H_2$	900-600	stockage méthanol liquide et mélange gazeux - rendement globale 31 % méthanol circulant 3.6 t/MWe	(7)
bisulfate d'ammonium	$NH_4HSO = NH_3 + H_2O + SO_3$	750	stockage ammoniaque + eau en mélange liquide - SO_3 condensé liquide séparation SO_3 en deux étapes, avec Na_2SO_4 rendement globale 34 %, bisulfate 3.8 t/MWe	(7)