



Institut  
Européen des  
Membranes



# Energie: Les membranes au service du développement des énergies renouvelables

**Gérald POURCELLY**

*Professeur Emérite de l'Université de Montpellier*



*UTT, 8 Novembre 2018*

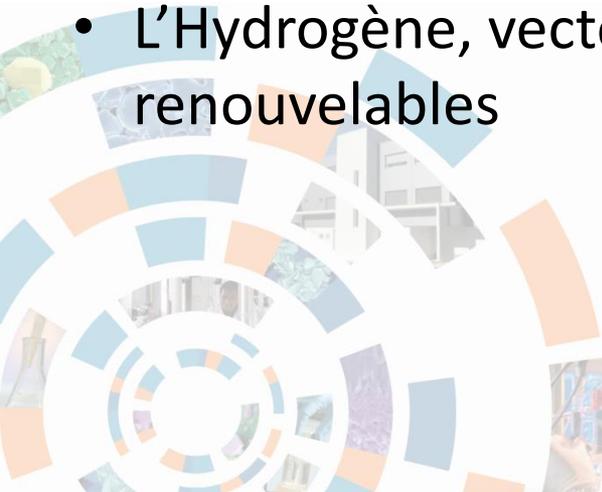


LabEx  
CheMISyst



## *Energie: Les membranes au service du développement des énergies renouvelables*

- Notions élémentaires sur les membranes et procédés membranaires
- L'énergie des gradients de salinité
- L'Hydrogène, vecteur énergétique au service des énergies renouvelables





# Le marché mondial des procédés membranaires



Aujourd'hui, la croissance du marché des membranes est entraînée par le besoin de produire « plus propre », la nécessité de traiter nos effluents (liquides ou gazeux) , et le besoin des populations à disposer d'eau potable (ou d'eau d'irrigation). Sur ce dernier point, le dessalement d'eaux saumâtres ou d'eau de mer est la technologie la plus répandue à ce jour.

*Les marchés de l'agro-alimentaire de l'industrie pharmaceutique ou de l'énergie sont aussi des éléments moteurs du développement des procédés membranaires.*

Le marché mondial des procédés membranaires croît de 8-10 % /an depuis 15 ans et atteindra **35 Milliards d'€ en 2019**

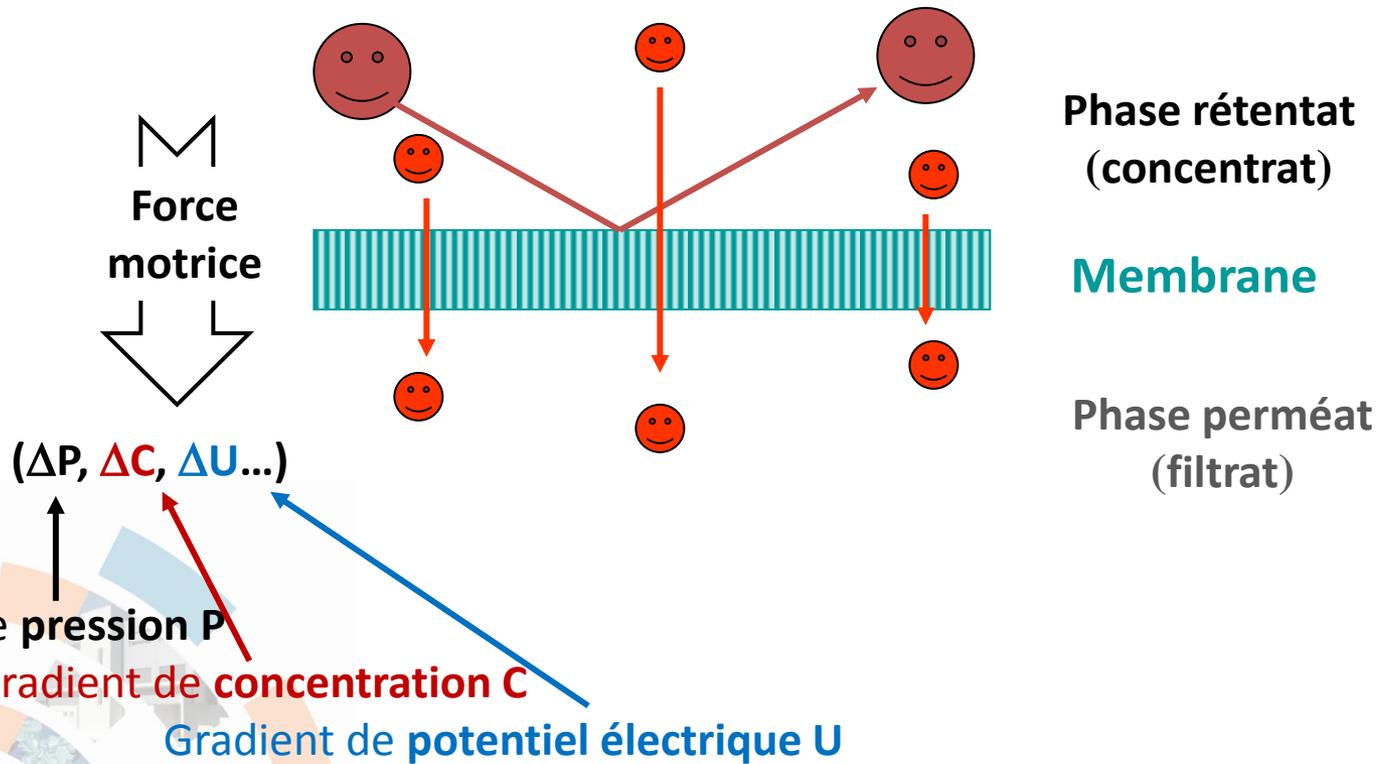
- Notions élémentaires sur les membranes et procédés membranaires



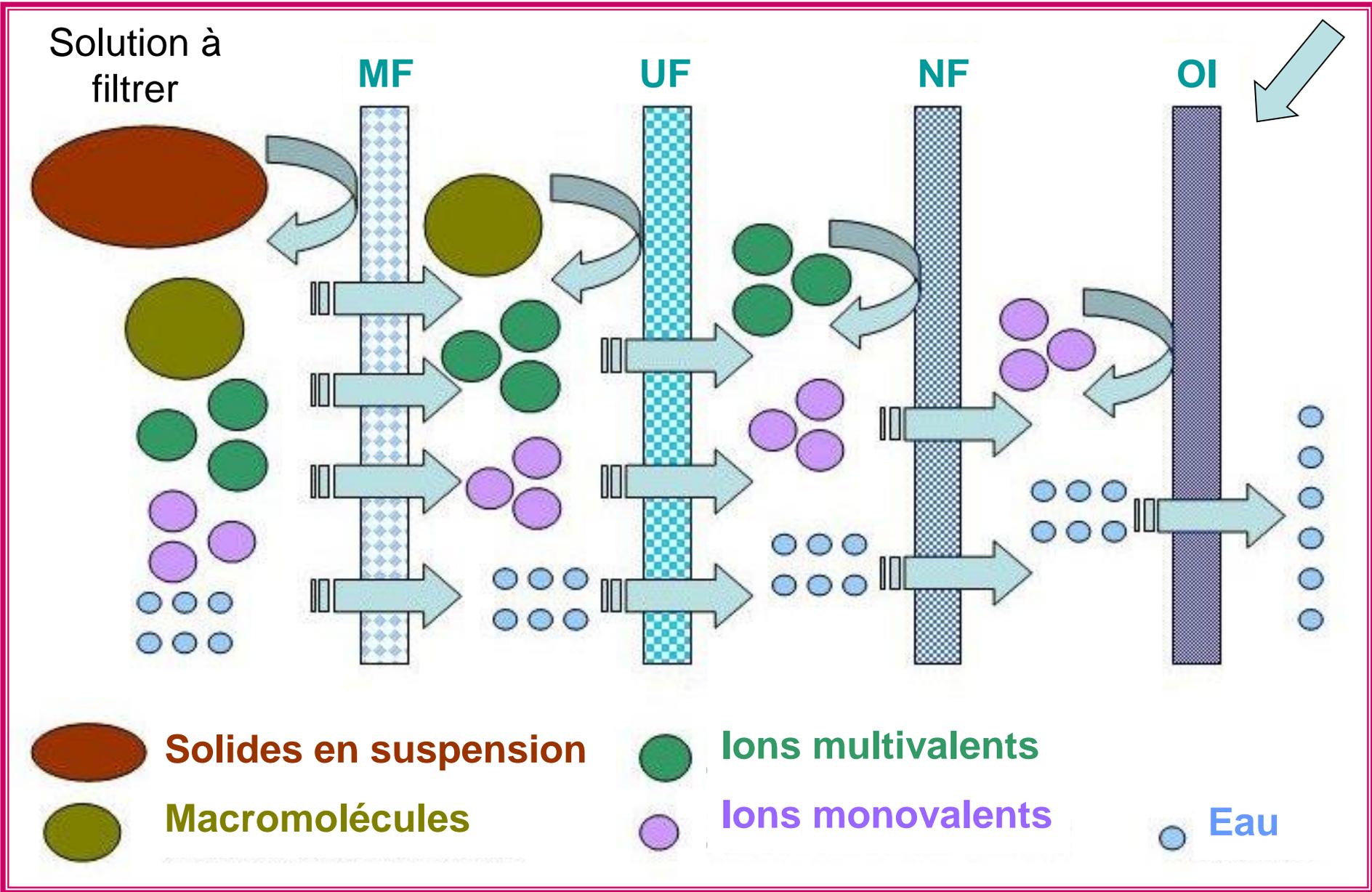
# Principe de la séparation membranaire



## Schéma de principe:

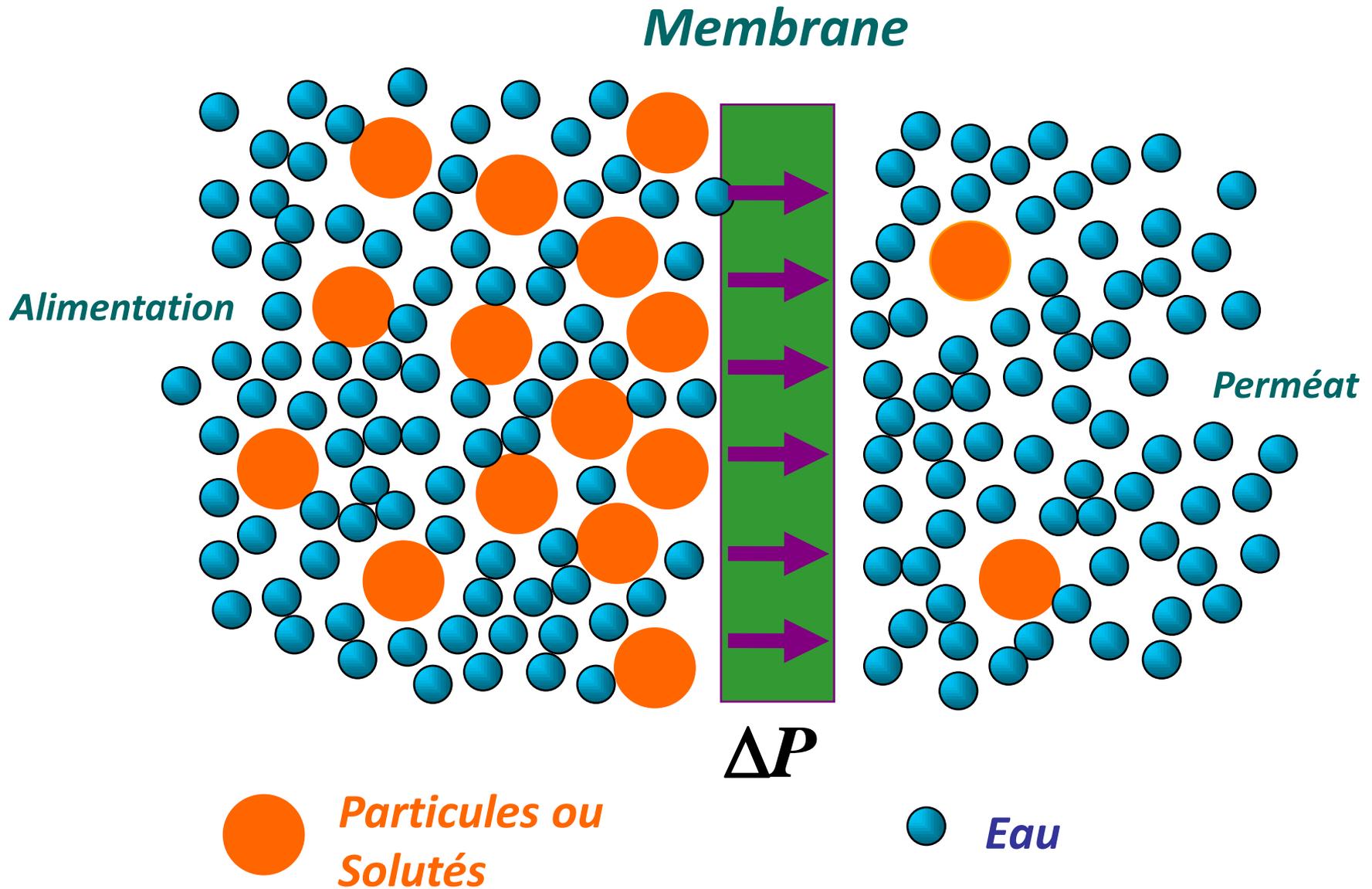


# $\Delta P$ Les Procédés baromembranaires (Force de transfert : Pression)



$\Delta P$

# L'Osmose Inverse: un procédé baromembranaire



# Exemple. L'énergie issue des gradients de salinité

## Osmose Inverse ; Electrodialyse



# Procédés osmotiques:

Osmose directe;

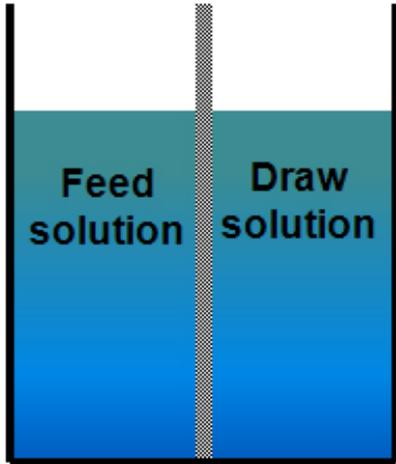
Osmose inverse;

Osmose retardée

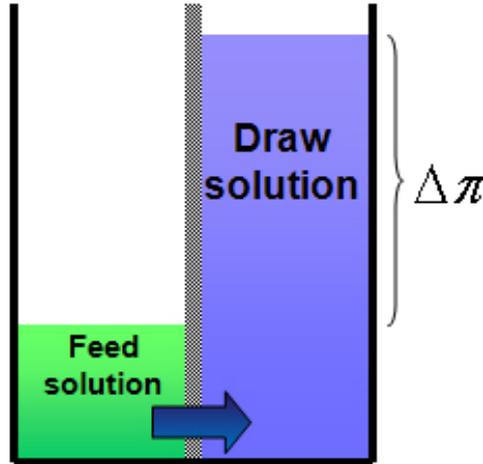
$$C_1 = C_2$$

$$\mu_1 = \mu_2$$

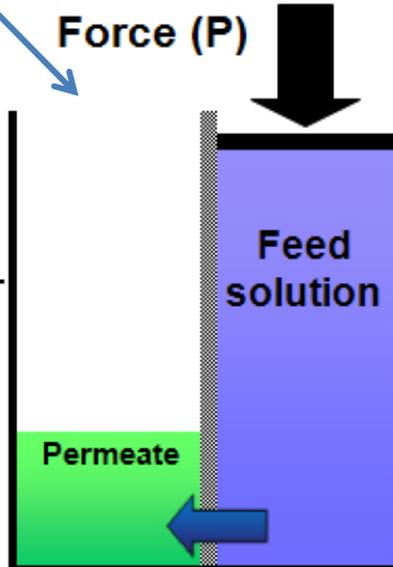
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$



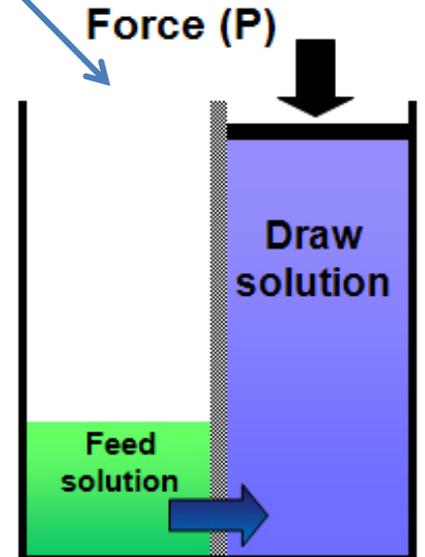
A) Equilibrium



B) FO ( $\Delta P = 0$ )



C) RO ( $\Delta P > \Delta \pi$ )



D) PRO ( $\Delta P < \Delta \pi$ )

Osmose Inverse:

$$J_w = A. (\Delta P - \Delta \Pi)$$

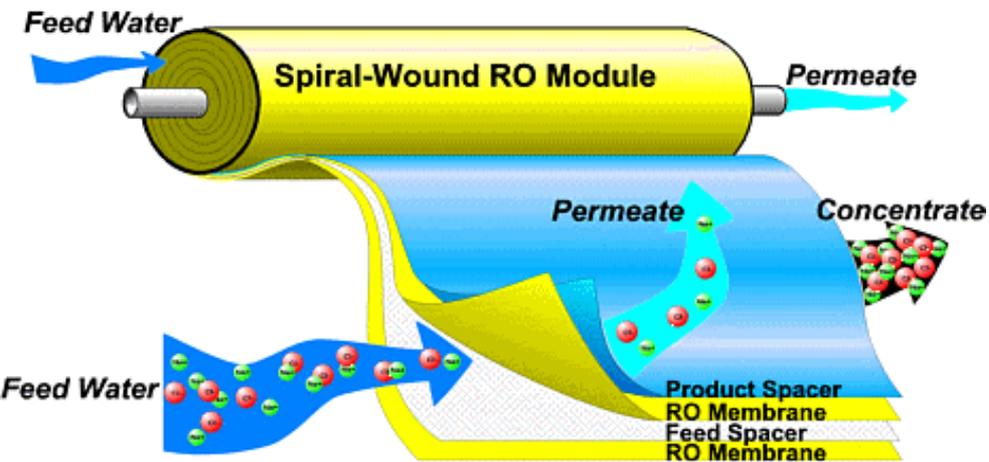
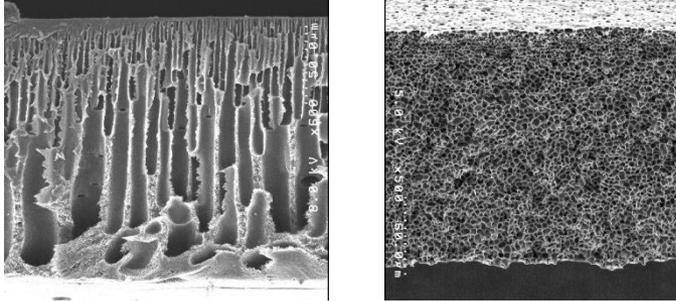
Reverse Osmosis

Osmose Retardée:

$$J_w = A. (\Delta \Pi - \Delta P)$$

Pressure-Retarded Osmosis

# Installations d'osmose inverse



Module spirulé



Usine de dessalement d'eau de mer

Pression osmotique de l'eau de mer  $\Pi = 29 \text{ bars}$ : Pression appliquée:  $P > 40 \text{ bars}$

Prétraitement de l'eau de mer pour empêcher le dépôt de matière en solution (taille de 10 à 50  $\mu\text{m}$ ), addition de produits chimiques (pour éviter le colmatage par les micro-organismes) et acidification pour éviter la précipitation de carbonates.

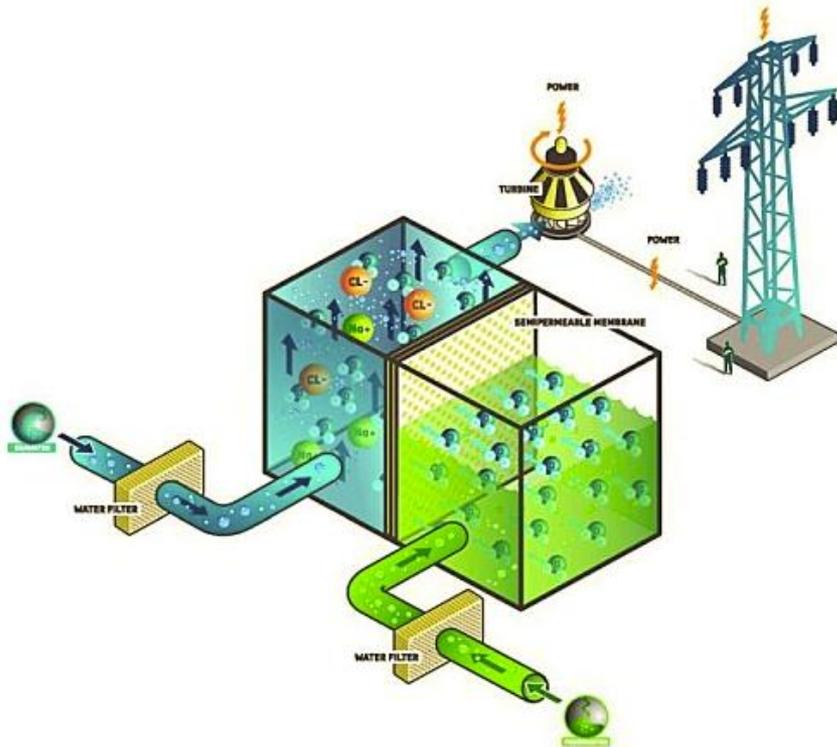
## Usine d'Ashkelon (Israel) Veolia



L'une des installations de très forte capacité: 350 000 m<sup>3</sup> d'eau douce par jour  
(eau de mer: 35 g de sel/L, eau produite: 30 mg/L)

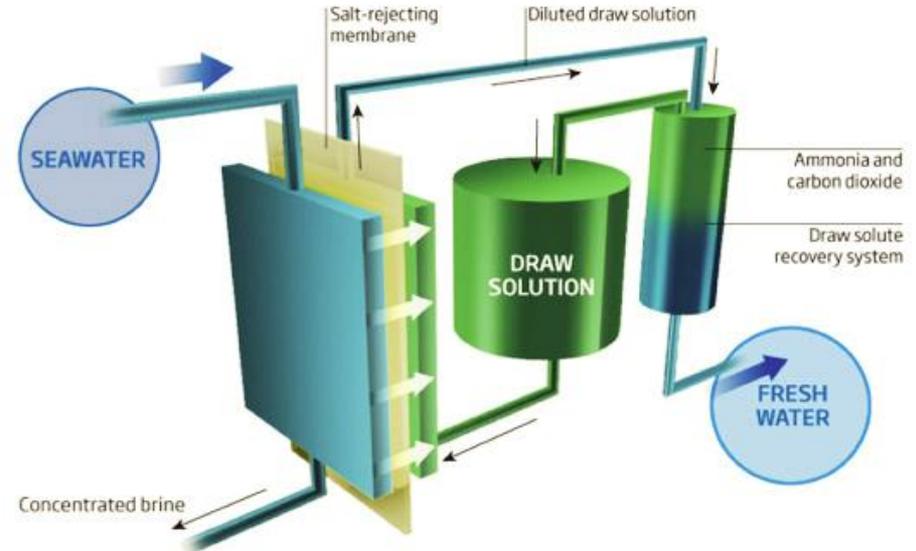
# Osiose Retardée (Pressure Retarded Osmosis)

## A) Pressure retarded osmosis



Energy recovery: 4-6 W/m<sup>2</sup> of membrane  
Too weak compared to the investment !  
(Statkraft european project with Norway)

## B) Forward osmosis desalination

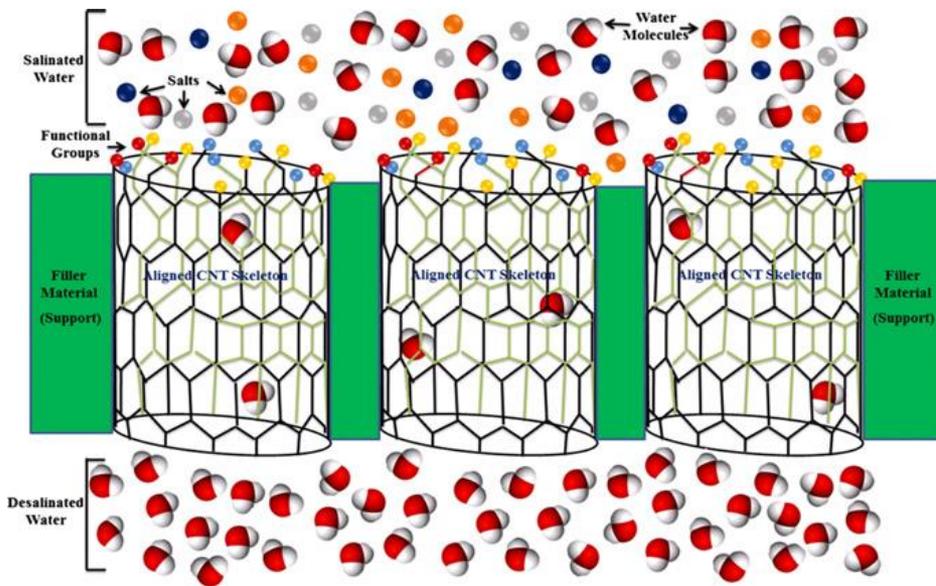


**Principal verrou scientifique: faible vitesse de transfert d'eau dans les membranes**

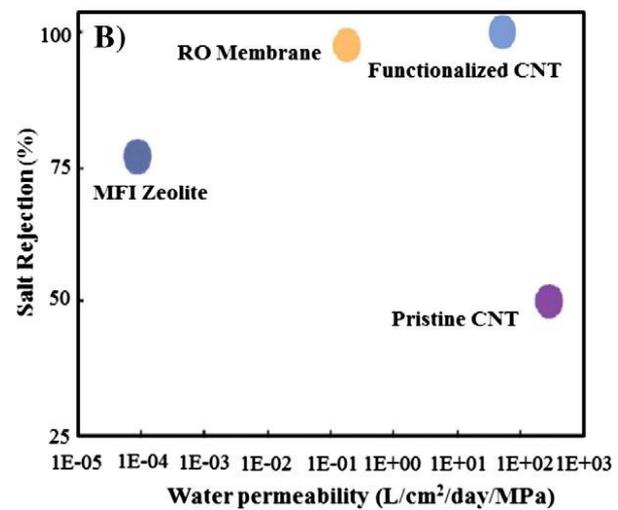
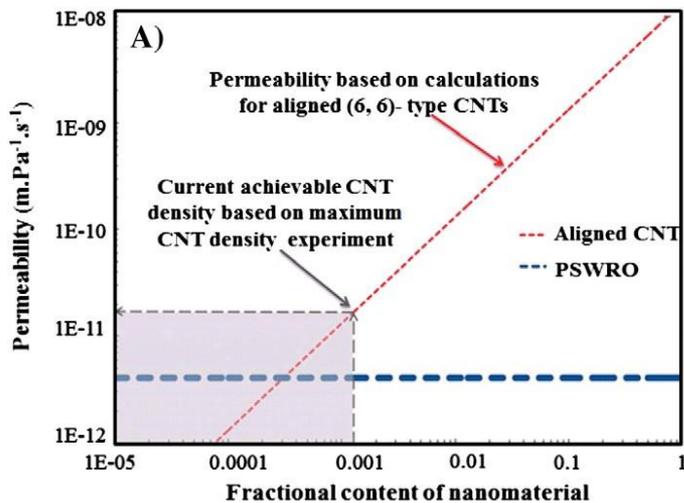
**Verrou scientifique:**

**Comment augmenter la vitesse de transport de l'eau dans les membranes de FO ?**

# Membranes à base de Nano-Tube de Carbone (CNT) pour dessalement d'eau



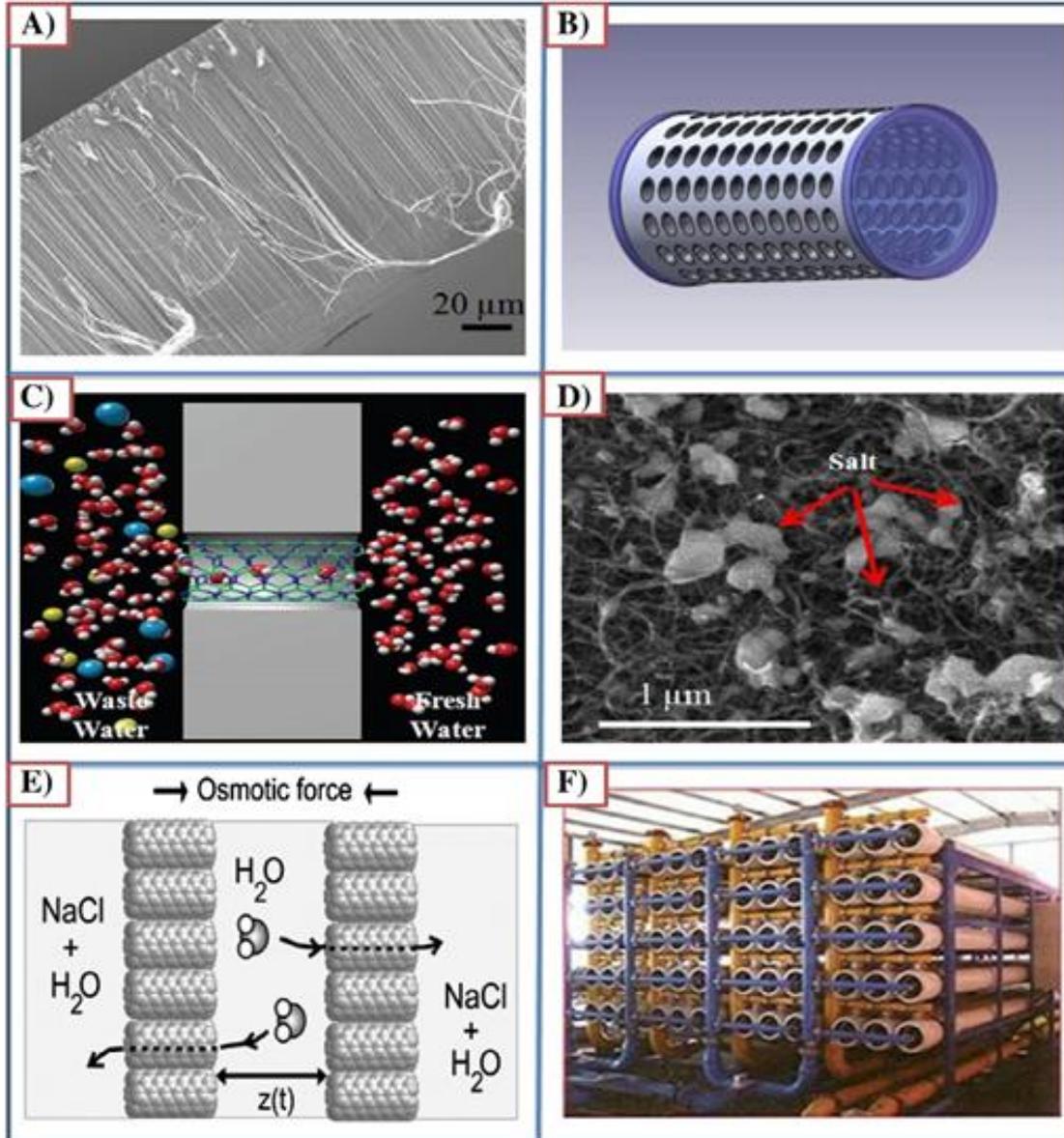
These robust, antibacterial and antifouling CNT-membranes remove most pollutants



Potentialities of functionalized CNT versus other RO membranes

# Structure de membranes à base de Nanotubes de Carbone pour Osmose Inverse

SEM picture



Movement of water molecules through a CNT channel

NaCl nano-crystals on CNT membrane surface

# Exemple. L'énergie issue des gradients de salinité

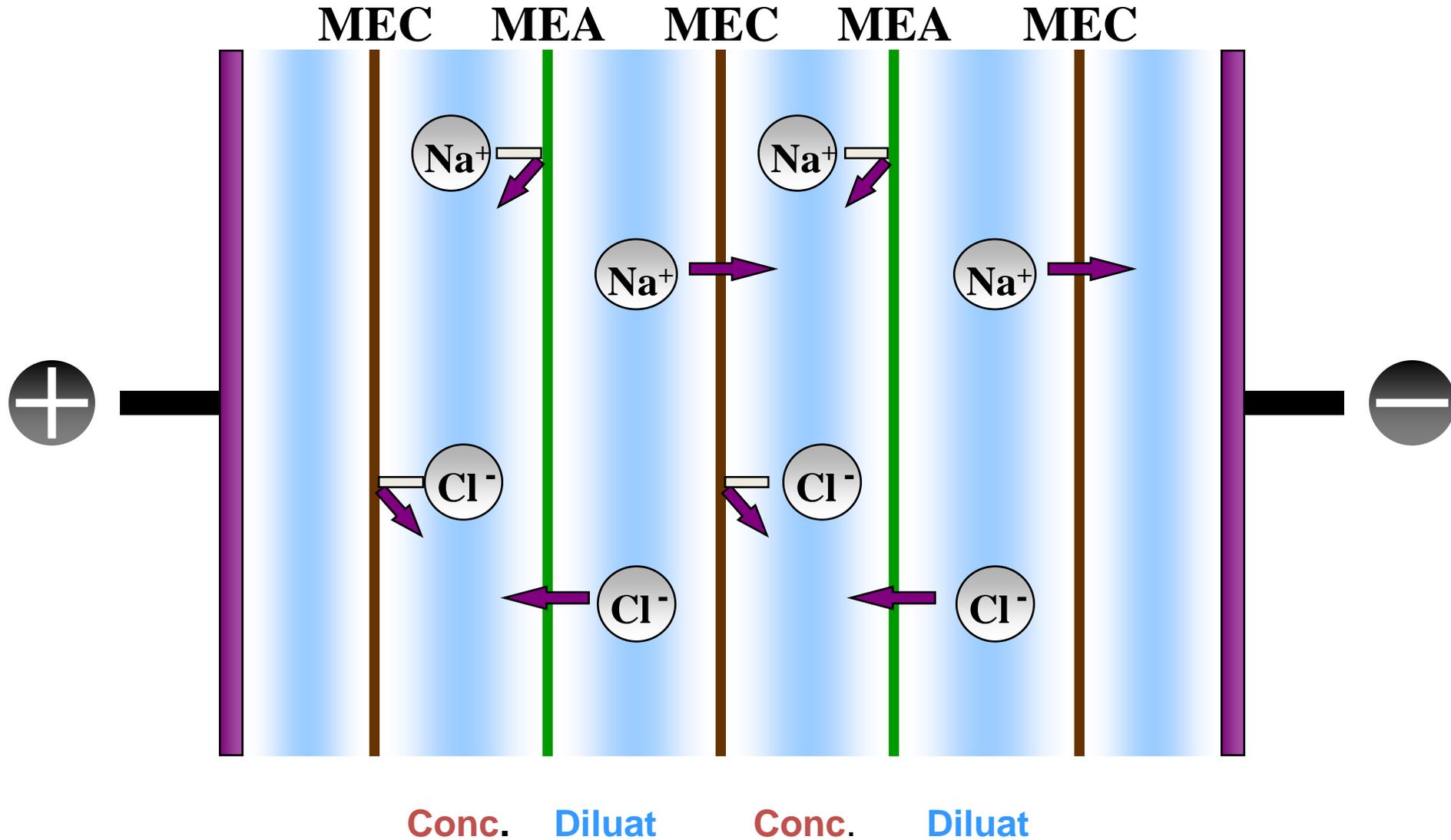
Osiose Inverse ; Electrodialyse



$\Delta U$

# L' Electrodialyse : un procédé électromembranaire

Utilise des membranes échangeuses d'ions (cations ou anions)

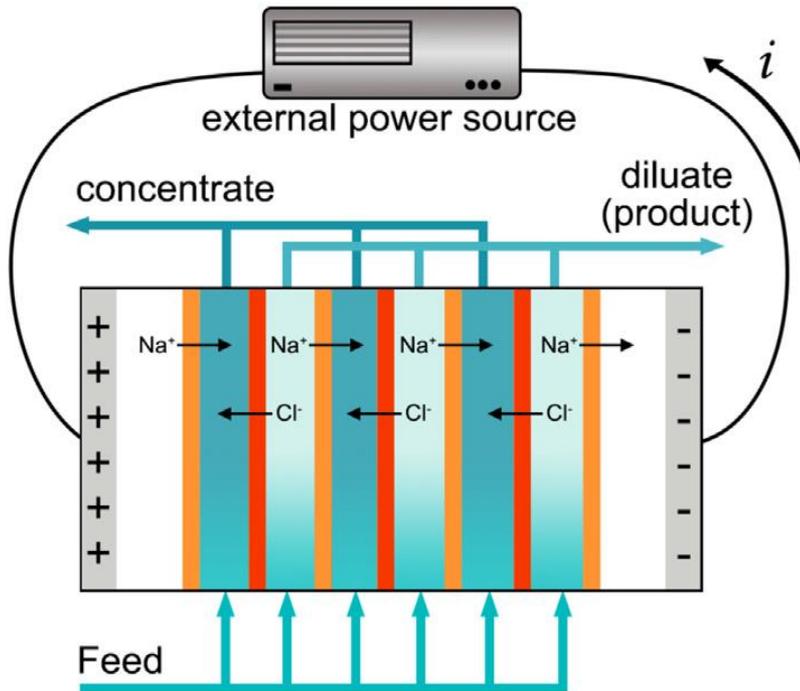


Applications: dessalement d'eaux saumâtres, déminéralisation, séparation diluat/concentrat.. 16

# Electrodialyse et Electrodialyse Réversible

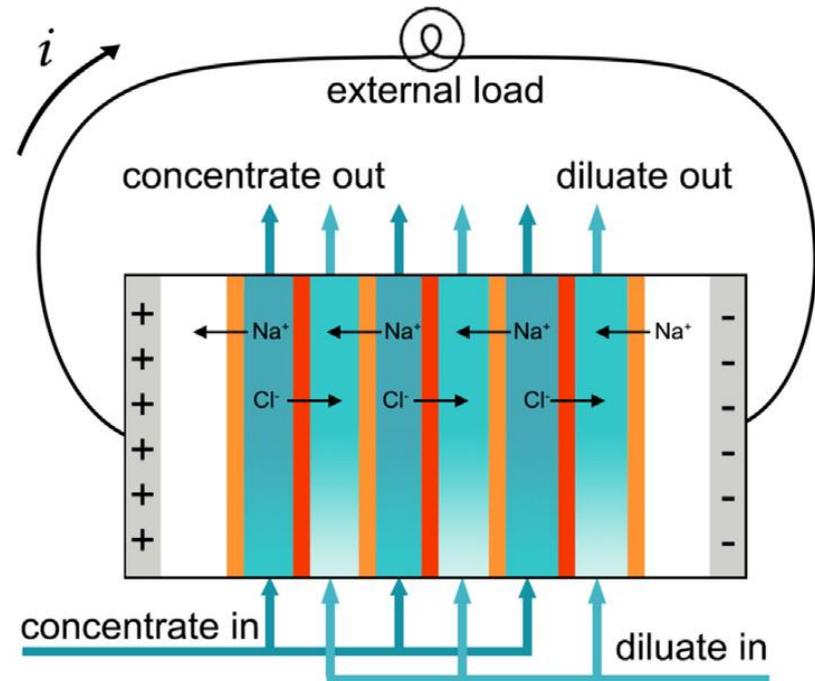
## *Electrodialysis (ED)*

driving force: **electrical potential**



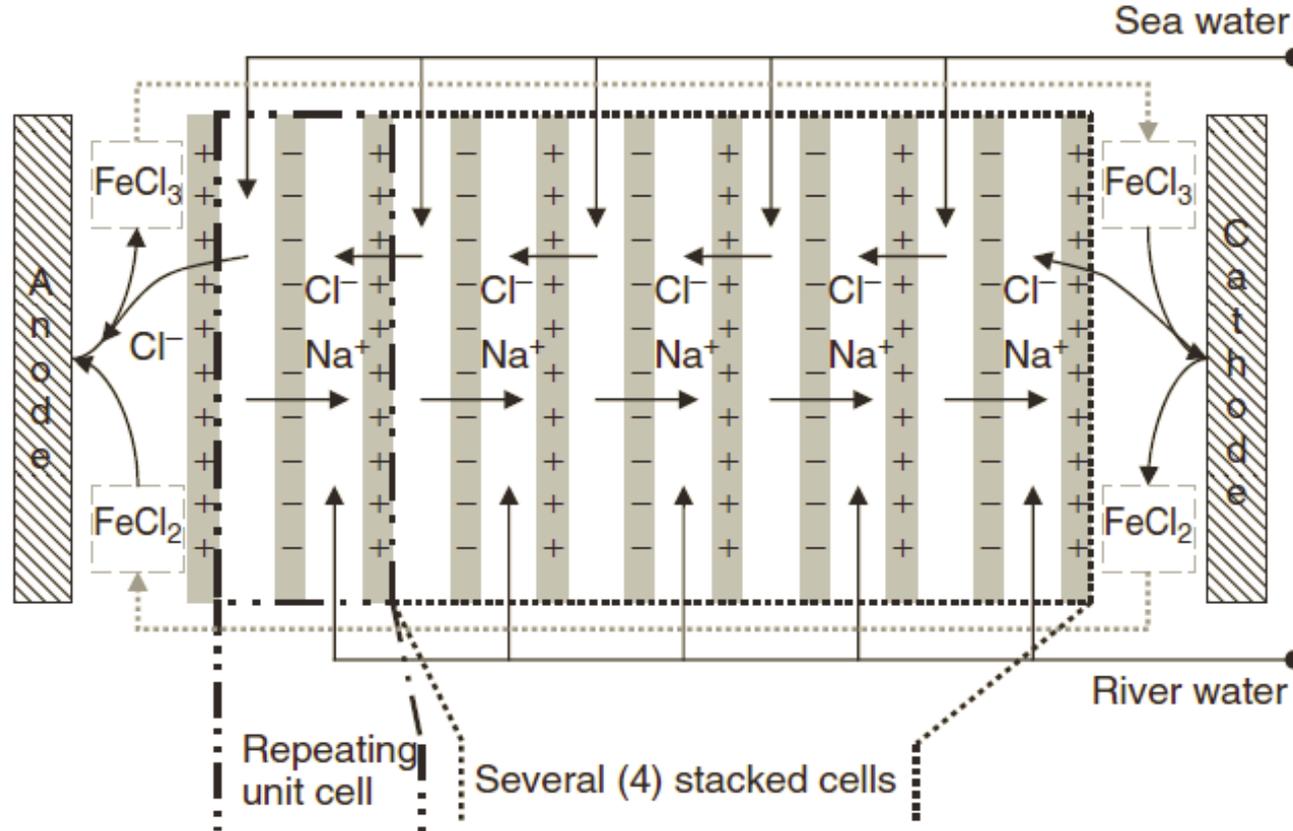
## *Reverse Electrodialysis (RED)*

driving force: **concentration difference**



- CATION EXCHANGE MEMBRANE (CEM)
- ANION EXCHANGE MEMBRANE (AEM)

# Electrodialyse Réversible



Oxydation anodique du Fer



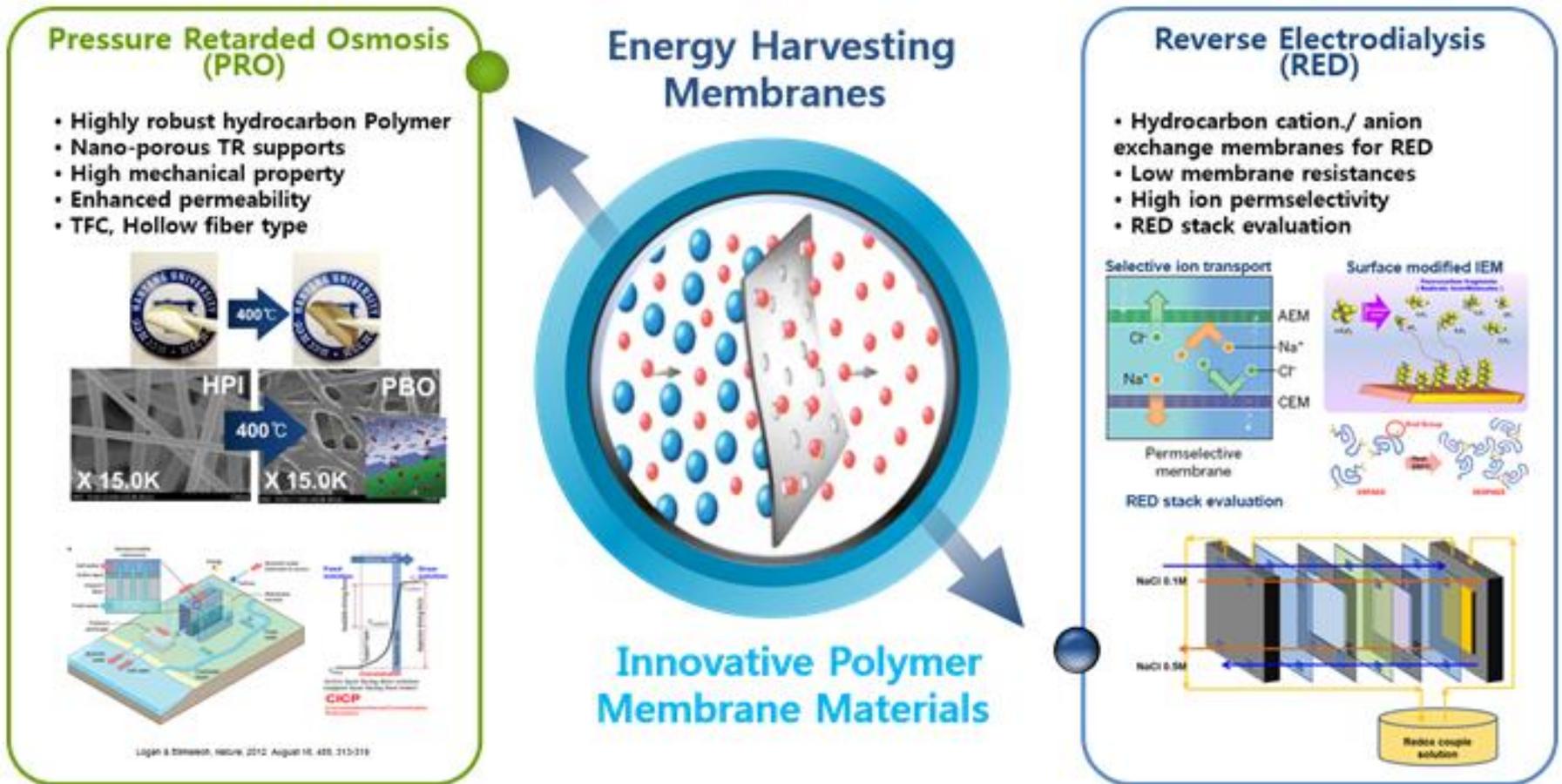
Réduction cathodique du Fer

**1.5-2 W/m<sup>2</sup> de membrane**  $\longrightarrow$  **5-6 W/m<sup>2</sup> (seuil pour investissement)**

3000 m<sup>2</sup> pour 6 kW !!!

*(Recherches sur la géométrie de surface des membranes pour augmenter le temps de contact entre les solutions et les membranes)*

# En résumé: L'énergie des gradients de salinité



Recherche de matériaux membranaires performants (et peu coûteux!)

**Osmose inverse retardée:** augmenter la vitesse de transfert de l'eau

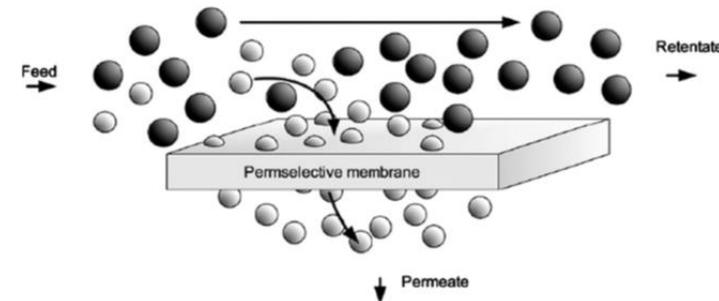
**Electrodialyse réversible:** améliorer l'hydrodynamique du système

- L'**Hydrogène**, vecteur énergétique au service des énergies renouvelables



# L'Hydrogène, vecteur énergétique

1. Histoire; Place de l'hydrogène dans le marché de l'énergie (mix énergétique)
2. Modes de production de l'hydrogène
3. Purification de l'hydrogène
4. Stockage de l'hydrogène
5. Utilisation dans les Piles à Combustible

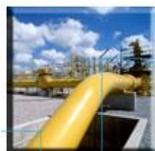


# L'Énergie: Exploiter des sources – Produire des vecteurs

## Sources d'énergie



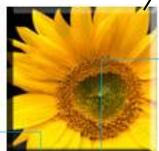
Pétrole



Gaz naturel



Charbon



Biomasse



Éolien



Hydraulique



Solaire



Nucléaire

+ géothermie, marée, ..

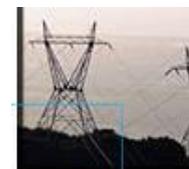
Carburants fossiles

Gaz naturel

Charbon

Biocarburants

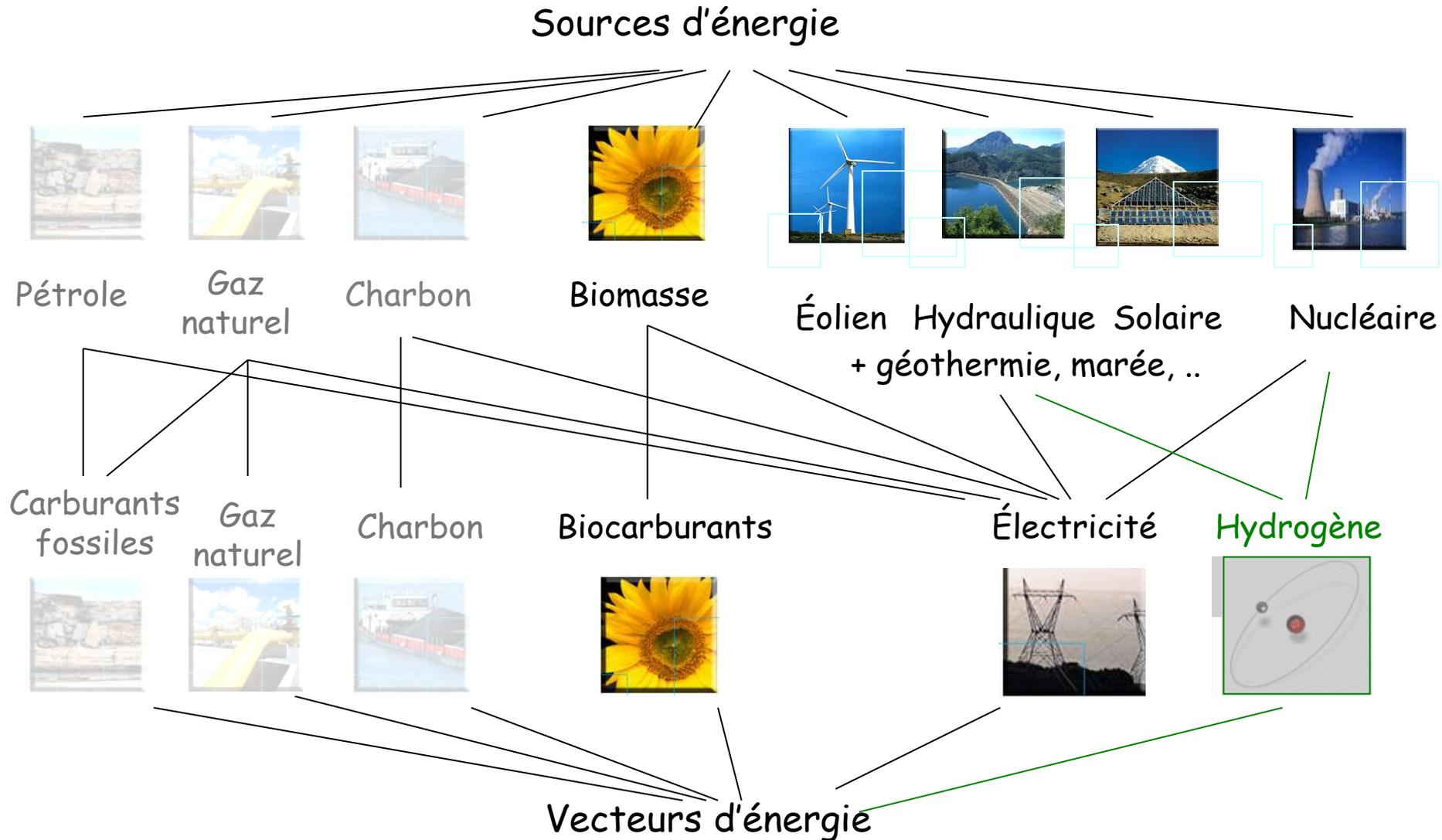
Électricité



## Vecteurs d'énergie

# Exploiter des sources – Produire des vecteurs

??? Comment concilier des sources EnR aléatoires et intermittentes à des besoins permanents mais variables ???



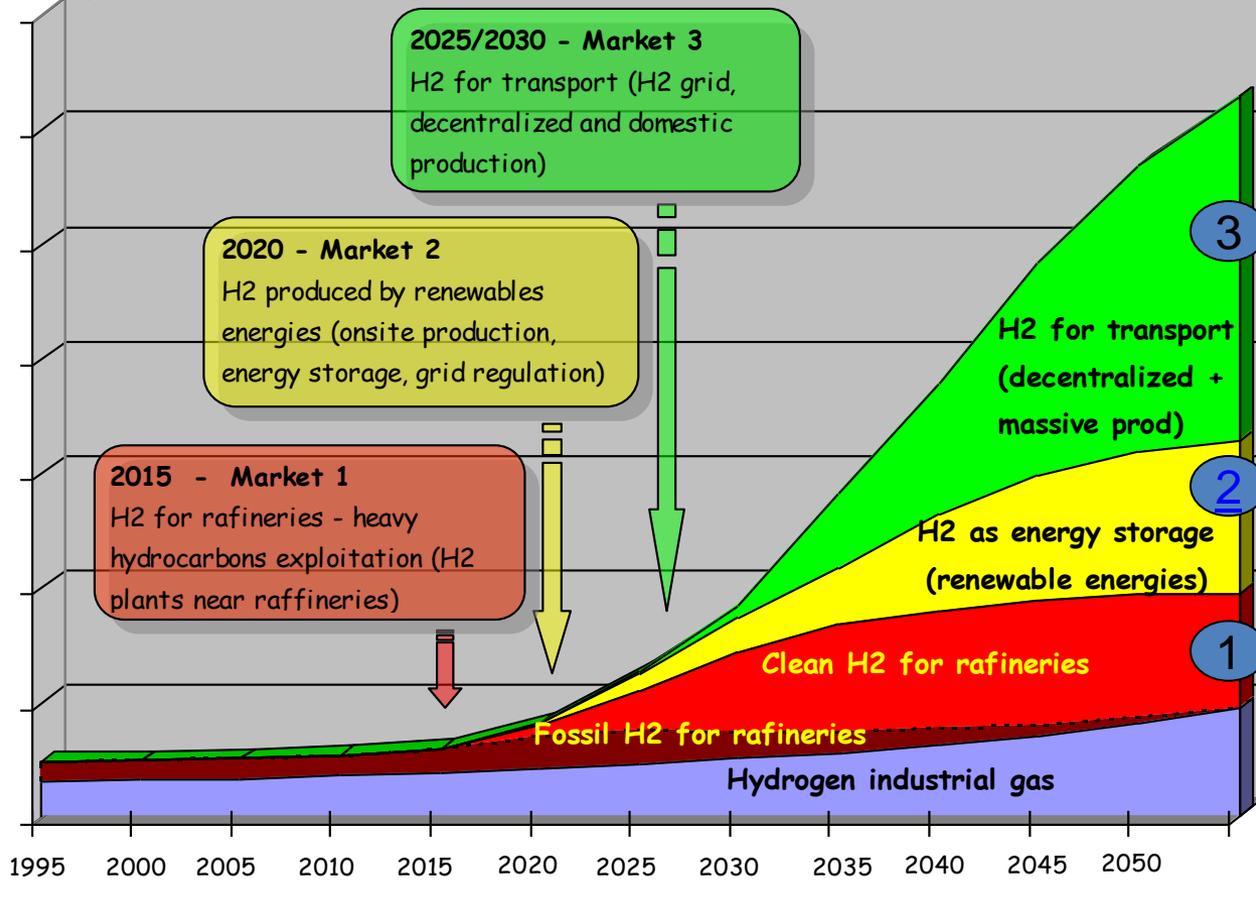
Ainsi quelles que soient les énergies primaires qui seront sollicitées, elles seront mises majoritairement à notre disposition sous forme **d'électricité** ou **d'hydrogène**...

# Évolution du marché de l'hydrogène

50 Mt consommés annuellement dans le monde

Croissance de 5% / an

H2 production



Modèle de production très centralisé (95 % en auto-consommation)

# Loi 2015 sur la transition énergétique: objectifs pour 2030

- Réduire les émissions de GES de 40 %
- Diminuer notre consommation d'énergies fossiles de 30 %
- Porter la part des EnR à 32 % de la consommation d'énergie finale, soit 40 % de l'électricité produite
- Diviser par 2 la consommation finale d'énergie

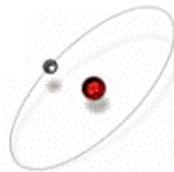
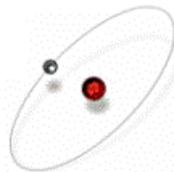
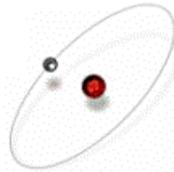
L'hydrogène comme vecteur énergétique n'est pertinent que si son empreinte carbone est faible et sa sûreté d'usage démontrée.

A ce jour l' H<sub>2</sub> est produit à 95 % à partir de ressources fossiles et utilisé majoritairement pour le raffinage (hydrogénation des coupes pétrolières) et l'industrie chimique.

**Une production à partir d'électrolyse de l'eau associée à une électricité décarbonée permettrait d'envisager une forte diminution de l'empreinte carbone.**

# Le paradoxe de l'hydrogène

*L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'Univers...  
... pourtant il n'existe pratiquement pas à l'état pur sur notre planète Terre...*

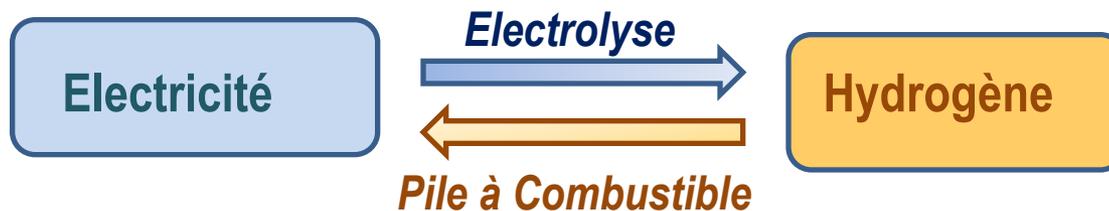
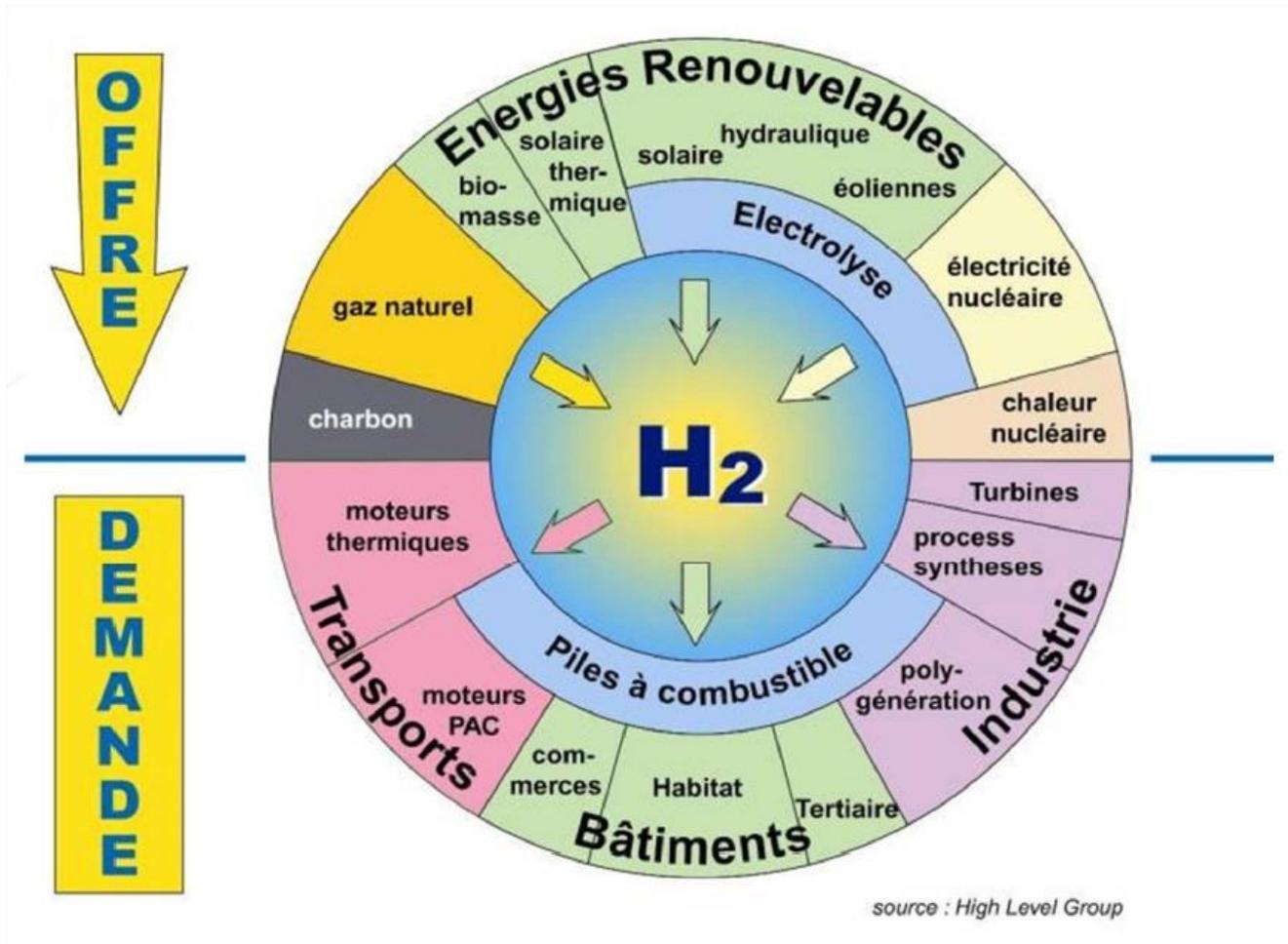


Chaque molécule d'**eau** (H<sub>2</sub>O) est le fruit de la combinaison entre un atome d'oxygène et deux atomes d'hydrogène. Or, l'eau couvre 70 % du globe terrestre.

On trouve également de l'hydrogène dans les **hydrocarbures** qui, comme leur nom l'indique, sont issus de la combinaison d'atomes de carbone et d'hydrogène

Enfin, tout organisme vivant, animal ou végétal, est composé d'hydrogène : la **biomasse** est donc une autre source potentielle d'hydrogène.

# I L'hydrogène, au centre du concept de stockage...



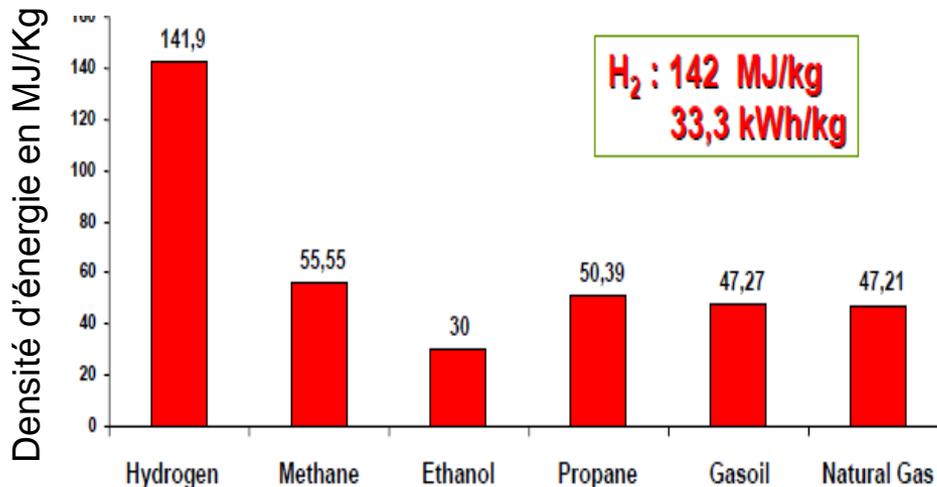
Le cycle vertueux !

# L'hydrogène est un excellent carburant

## Chaleur de combustion (HHV)



## Comparaison avec d'autres carburants



Combustible	Densité d'énergie massique (MJ/kg)	Densité d'énergie volumique (MJ/l)
Hydrogène	142	8 (à 70 MPa)
Gaz naturel	54	10 (à 20MPa)
Essence	42	28

Puissance énergétique très élevée par poids, mais faible par volume.

# Utilisations de l'hydrogène

## ➤ Différentes utilisations

- Synthèse d'ammoniac (...engrais) via la méthode Haber 50 %



- Autres produits chimiques (méthanol, amides,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ...) 12 %
- Pétrochimie (désulfurisation, ....) 37 %
- Combustible pour les applications spatiales (navette américaine, Fusée Ariane...) < 1 %



Si les piles à combustibles sont développées pour les voitures  
→ La production mondiale de  $\text{H}_2$  devra être multipliée **par 30!!!**

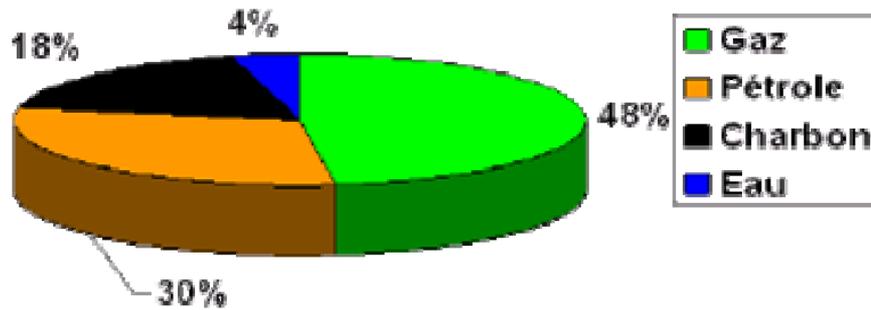
# Energie minimale nécessaire pour la production d'Hydrogène

Matière première	Procédé	Energie consommée
H <sub>2</sub> O	Electrolyse ou dissociation thermique	<p><b>282 kJ/mol d'H<sub>2</sub></b></p> <p>*sous forme électrique pour électrolyse à T ambiante.</p> <p>*A fournir sous forme électrique ET thermique pour électrolyse à haute T</p> <p>0 mole de CO<sub>2</sub> par H<sub>2</sub> (si électricité décarbonée !)</p>
CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	Reformage à l'eau (vaporeformage)	$CH_4 + H_2O_{liq} \rightarrow CO + 3H_2$ $CO + H_2O_{liq} \rightarrow CO_2 + H_2$ <p>244 kJ/mol pour 4H<sub>2</sub> soit: <b>61 kJ/mol d'H<sub>2</sub></b></p> <p>1 CO<sub>2</sub> pour 4 H<sub>2</sub></p>
C + H <sub>2</sub> O	Réaction du gaz à l'eau	$C + H_2O_{liq} \rightarrow CO + H_2$ $CO + H_2O_{liq} \rightarrow CO_2 + H_2$ <p>170 kJ/mol pour 2H<sub>2</sub> soit: <b>85 kJ/mol d'H<sub>2</sub></b></p> <p>1 CO<sub>2</sub> pour 2 H<sub>2</sub></p>
C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> (biomasse)	Gazéification à l'eau	$C_6H_9O_4 + 2H_2O_{liq} \rightarrow 6CO + 6.5H_2$ $6CO + 6H_2O_{liq} \rightarrow 6CO_2 + 6H_2$ <p>880 kJ/mol pour 12,5H<sub>2</sub> soit: <b>70 kJ/mol d'H<sub>2</sub></b></p> <p>6 CO<sub>2</sub> pour 12,5 H<sub>2</sub> (le CO<sub>2</sub> émis est recyclé pour la croissance de la plante...)</p>

# Production de H<sub>2</sub>: Plusieurs procédés

- Production annuelle en 2010: ✓ 680 milliards de Nm<sup>3</sup>

H<sub>2</sub> n'existe pas à l'état naturel



Source principale:  
gaz naturel  
(70-90 % CH<sub>4</sub>, 5-15% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>....)

➤ Différentes sources pour la production de H<sub>2</sub>

## Sources fossiles

- Procédés de vaporeformage
- Procédés d'oxydation partielle

## Biomasse

- Transformation thermochimique

## Eau

- Électrolyse
- Photoélectrolyse
- Photosynthèse
- Thermochimie

# Les modes de production d'hydrogène



90 % procédé Chlore-Soude



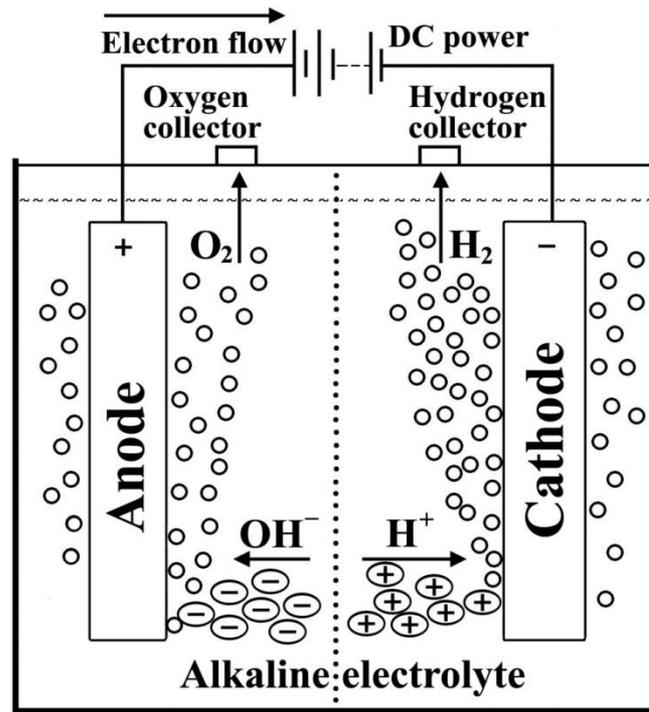
10 % Electrolyse de l'eau



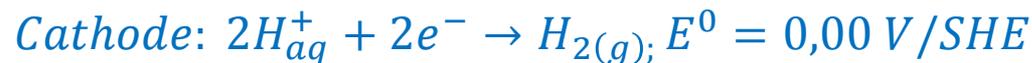
<b>Electrolyse</b>	<b>4 %</b>
Gaz naturel	48 %
Hydrocarbures liquides	30 %
Charbon	18 %

**L'électrolyse, c'est encore mieux quand on a de l'électricité « décarbonée » !...**

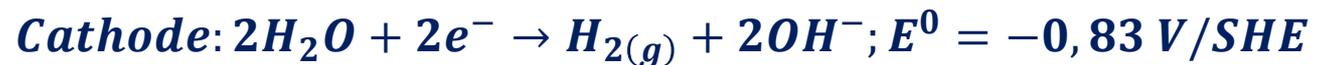
# Fondamentaux en électrolyse de l'eau



Electrolyte acide ou "neutre"



Electrolyte basique

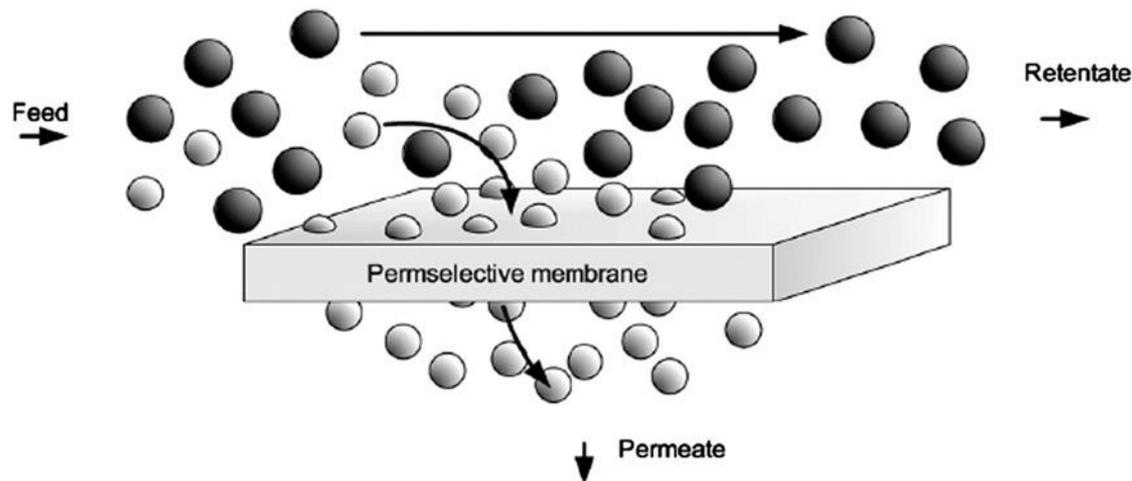


## Une étape nécessaire de purification

L'Hydrogène est majoritairement produit par reformage à la vapeur (**steam reforming**) d'hydrocarbures suivi par une réaction de type “**water-gas shift**”. Le mélange produit contient **H<sub>2</sub>** mais aussi des impuretés telles que **CO<sub>2</sub>**, **H<sub>2</sub>S**, **H<sub>2</sub>O**

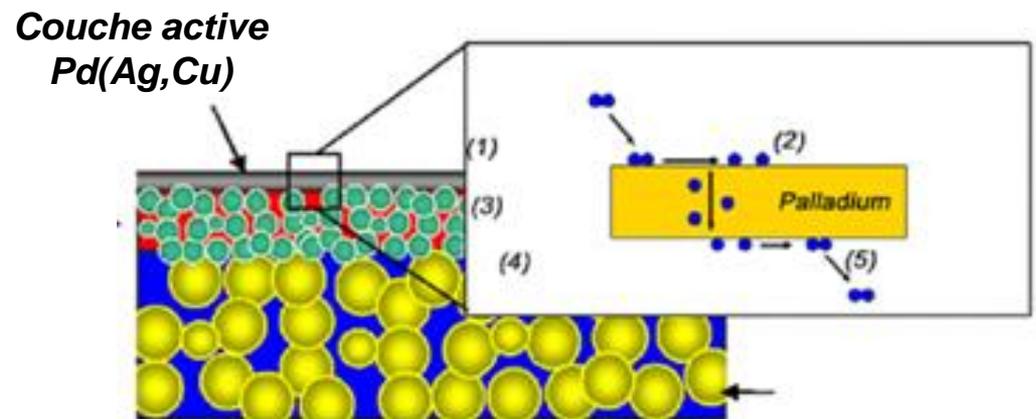
**La technologie membranaire** est attractive pour des séparations à l'échelle moléculaire : rendement énergétique élevé, excellente fiabilité et peu d'empreinte carbone.

Des **matériaux membranaires sélectifs et perméables** sont nécessaires pour des séparations **CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>**



# Matériaux membranaires pour la séparation /purification de H<sub>2</sub>

- Membranes polymères
- Membranes hybrides
- Membranes métalliques
- Membranes minérales



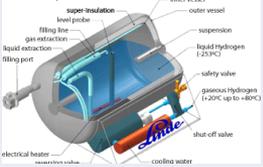
# I Methods for Hydrogen storage

**Objective:** Hydrogen storage for being immediately available everywhere and every time

**Difficulties:** Very low molar mass (2g/mol), very low condensation point(- 253°C), Storage conditions quite difficult

**Advantages :** High density of massic energy (33 kWh/kg contre 12kWh/kg pour gasoline or diesel)

**US Objectives (Department of Energy) :** 9% w/w H<sub>2</sub>/ mass of the system in 2015 (9kg in a tank of 100 kg). (6 today)

Hydrogen state	Pressure bar	Temperature °C	Capacity material kg H <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	Capacity system % w/w H <sub>2</sub> /system	Security
<b>Compressed gaz</b> 	350-700	25°C	45	6	Hig P
<b>Cryogenic liquid</b> 	1	-253 °C	70	6	Cryogenic evaporation
<b>Solid (metallic hydrides)</b> 	1-10	25°C	100	2	Low P

# Methods for Hydrogen storage

## 1 Compressed gas (hyperbar storage)

### Application: transport (feeding fuel cells)

2005



**4.6%**  
**mass H<sub>2</sub>/system**

32 L / 350 bar  
Licence CEA/AL

2008



**5%**  
32 L / 700 bar

2012



**6%**  
32 L / 700 bar

### Today:

Composite tank with roto-moulded composite frame

### Drawbacks:

- Refuelling « low » for a full tank (5-10 min)
- Storage at 350 or 700 bars and using at 2 bars

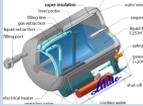
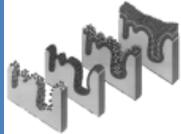
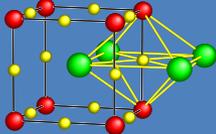
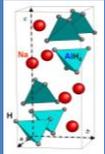
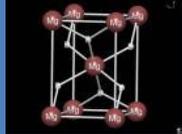
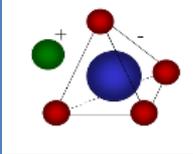


*Crédit CEA Plateforme ALHYANCE Innovation*

# I Methods for Hydrogen storage

## 2 I Solid storage

Applications : Stationary storage or heavy vehicles, ships, submarines...

	Liquid $H_2$	Cryo-adsorbants	Metallic hydrides	Compressed $H_2$	Alanates	Ionic hydrides	Borohydrides
							
Storage material		carbones, MOFs	LaNi <sub>5</sub> , TiFe <sub>2</sub> , (V,Ti)		NaAlH <sub>4</sub>	MgH <sub>2</sub>	LiBH <sub>4</sub>
% w/w H <sub>2</sub> /material	100	< 8	< 3	100	5	7.6	18.5
Extraction energy H <sub>2</sub> (kJ/mol)		5	25-40		40-50	75	> 80
Extraction temperature	- 253°C	- 200°C	-40 à 50°C	25°C	150°C	300°C	> 400°C

**Challenge:** reach high storage capacity at room Temperature

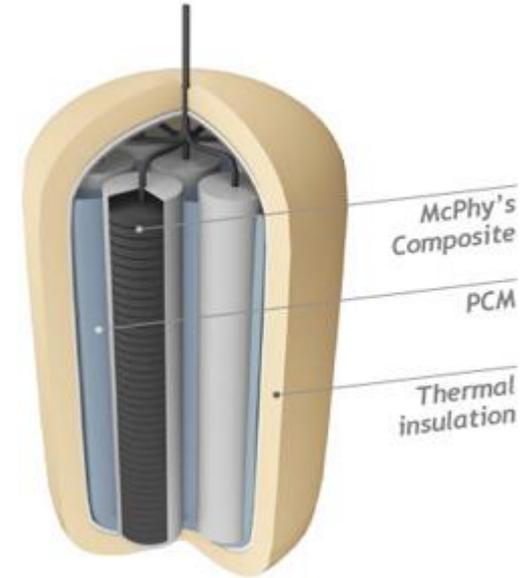
**Strategies :** nano-structuration, hybrid materials, new composite materials

# I Methods for Hydrogen storage

## 2 I Solid storage : example of academic-industry collaboration



Disk of Mg hydride (up to 600 g of H<sub>2</sub>)



**McPhy Energy Company**

**Institut Néel du CNRS** : materials, nanostructuration MgH<sub>2</sub>

**Laboratoire des écoulements géophysiques et industriels**  
: thermal management storage-delivery of H<sub>2</sub>

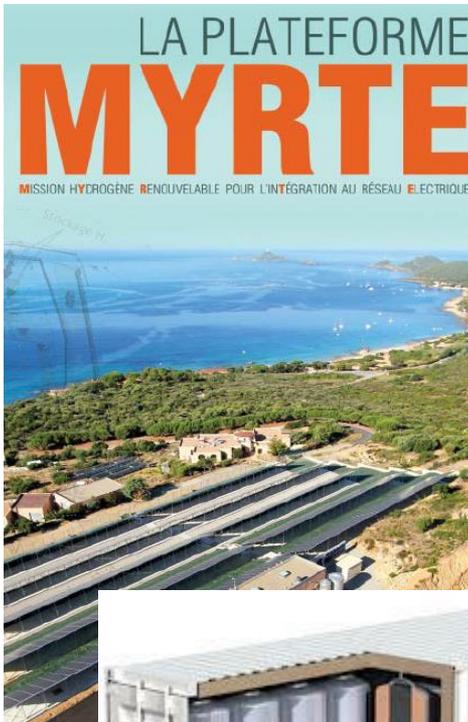


Année	2011	2012	2013
Storage capacity (kg H <sub>2</sub> )	4	100	300
Restituted Energy (MWh)		3,3	10

# | Méthodes de stockage de l'hydrogène

## 2 | Stockage solide : Projets de démonstration en France

### Projet Hy-Cube : Régulation énergies intermittentes



$MgH_2$

$T^\circ = 300^\circ C$

Stockage : 24 kg  $H_2$

Couplage :

Pile à combustible

Partenariat :

CNRS-Institut Néel

Mc-Phy



### Projet Bahya : Tondeuse autoportée



Hydruire métallique

$T^\circ = 25^\circ C$

Autonomie : 3 h

Couplage :

Moteur thermique

Partenariat :

Univ. Franche-Comté

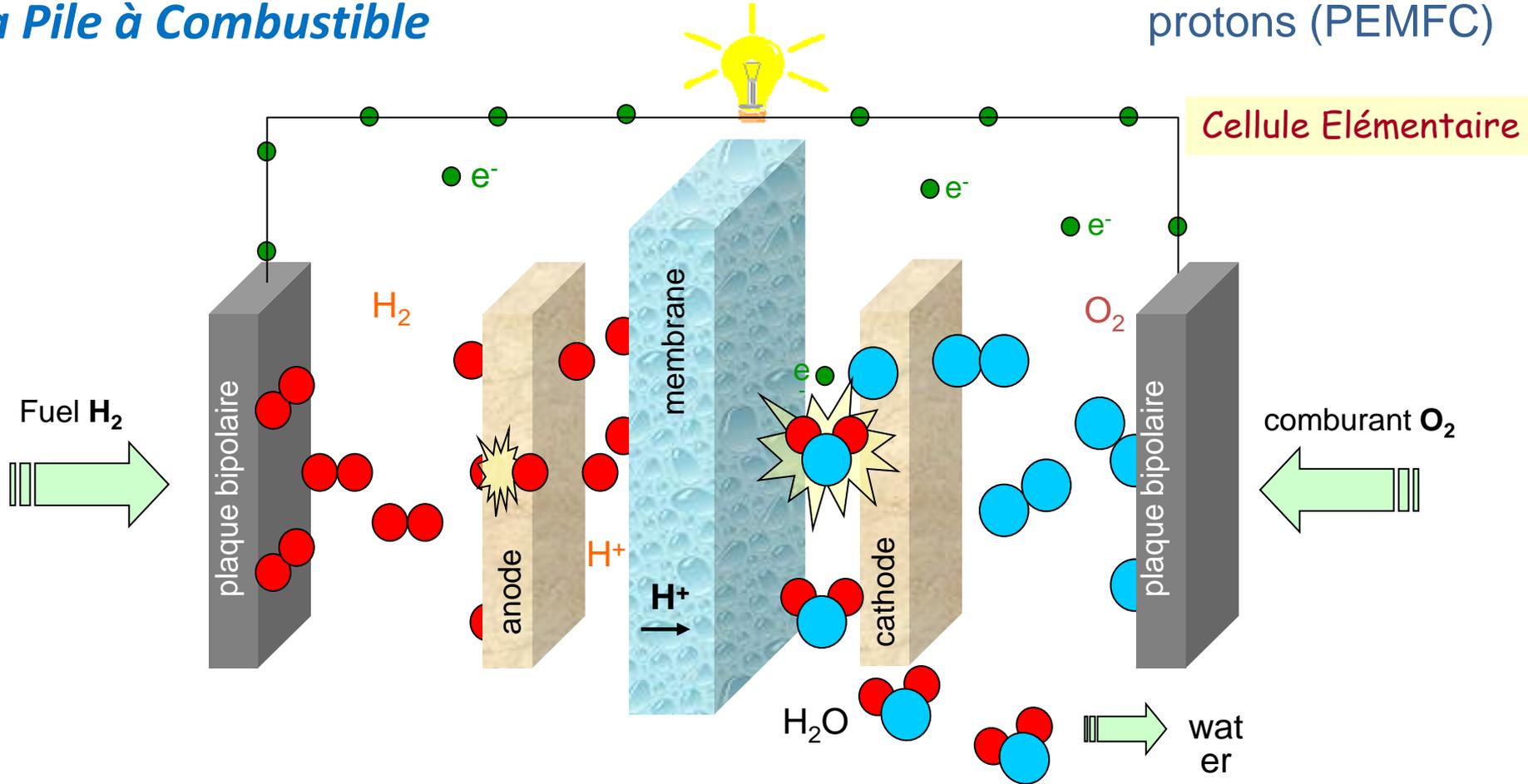
MaHyTec



# Principe de fonctionnement d'une pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

## La Pile à Combustible

protons (PEMFC)



### Réaction anodique



### Réaction cathodique



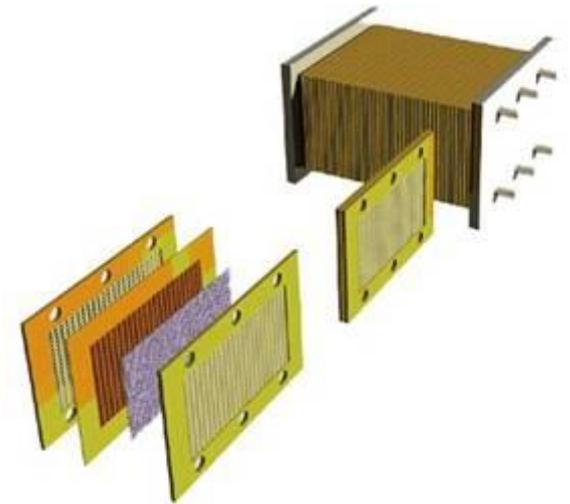
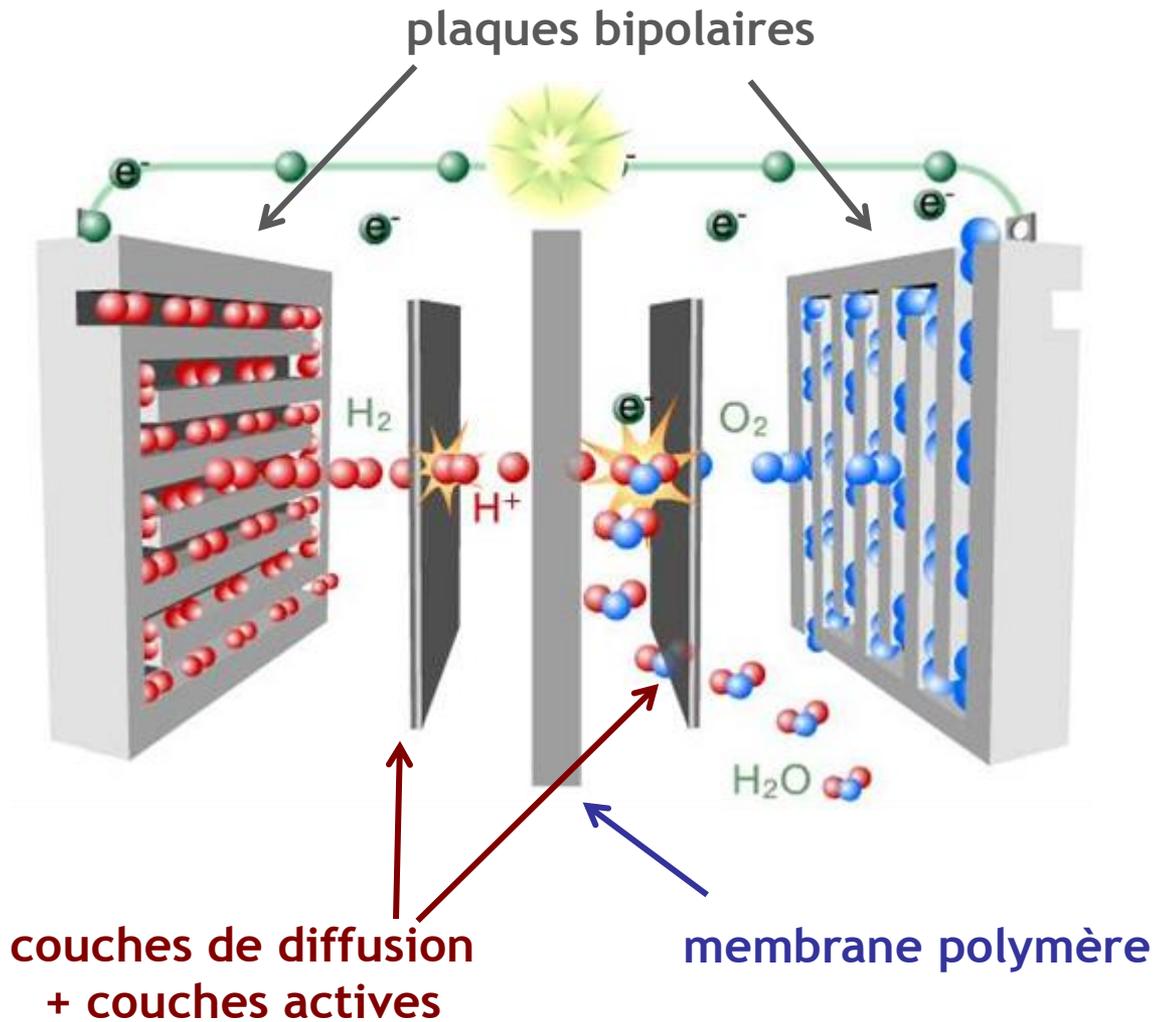
### Réaction totale:



40-50% de l'énergie est produite sous forme de chaleur à évacuer rapidement

Réaction de réduction d'oxygène : surtension importante!

# Schéma de principe d'une PEMFC



Épaisseur 1 composant :

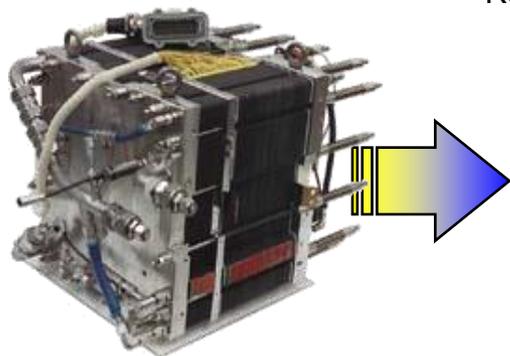
< 0,5 mm

150 composants...

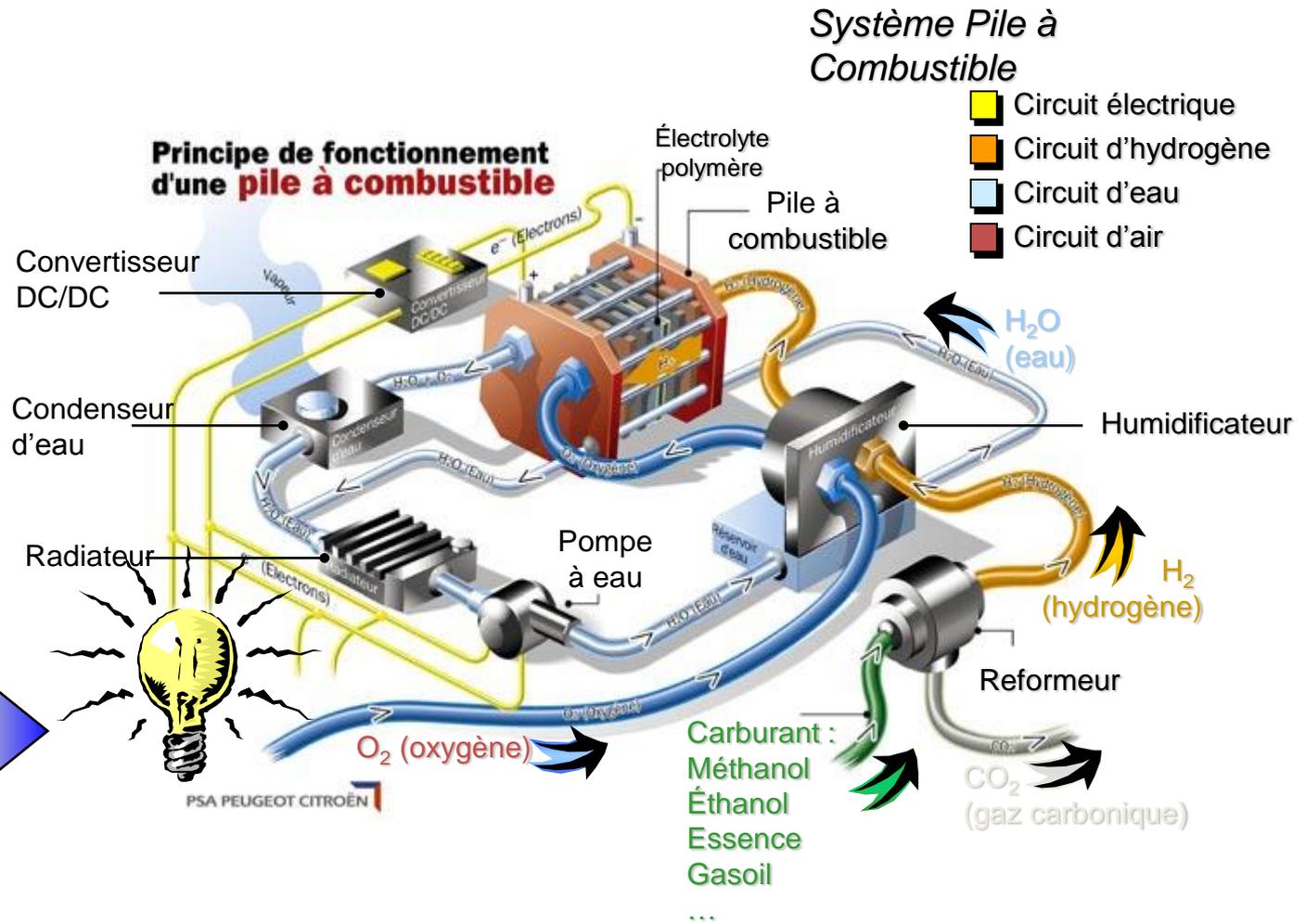
# Architecture d'une pile : du module au système Exemple de la Pile à Membrane échangeuse de protons



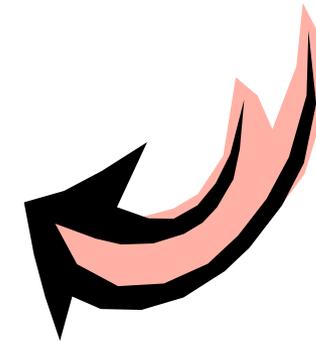
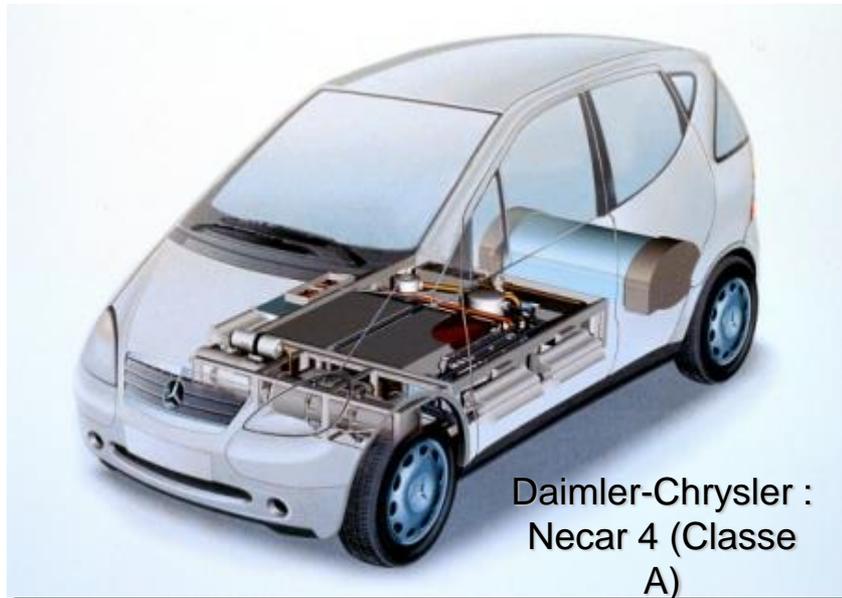
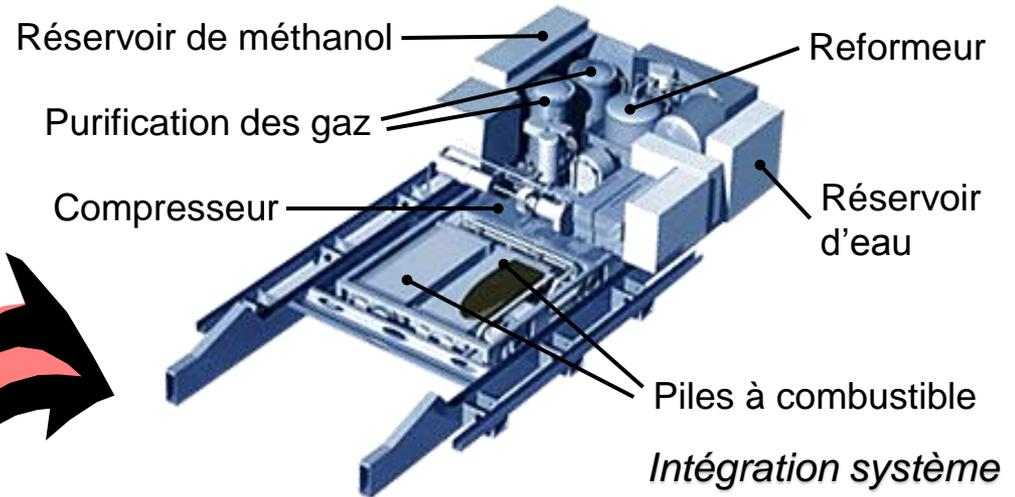
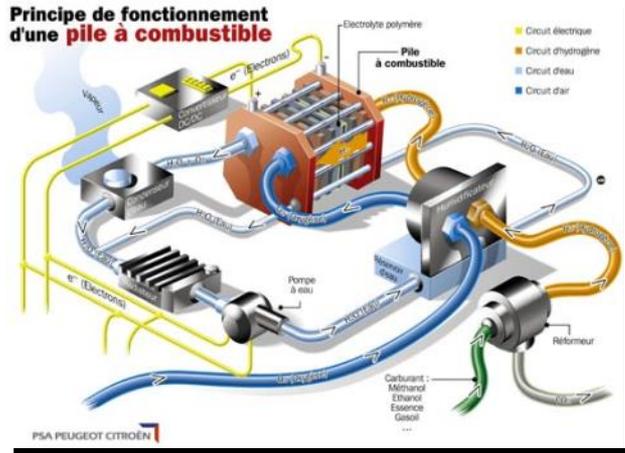
Fabrication module



Intégration module



# Architecture d'une pile : l'intégration système : Exemple de la Pile à Membrane échangeuse de protons



*Intégration véhicule*

# | L'hydrogène : énergie de la pile à combustible

## | Réalisations récentes

Toyota



Groupe électrogène HELION 30kW  
(siège du CEA)

GM



Daimler



Hyundai



Green-GT 340 kW, 24h du Mans 2013

2 réservoirs de 4 kg d'Hydrogène



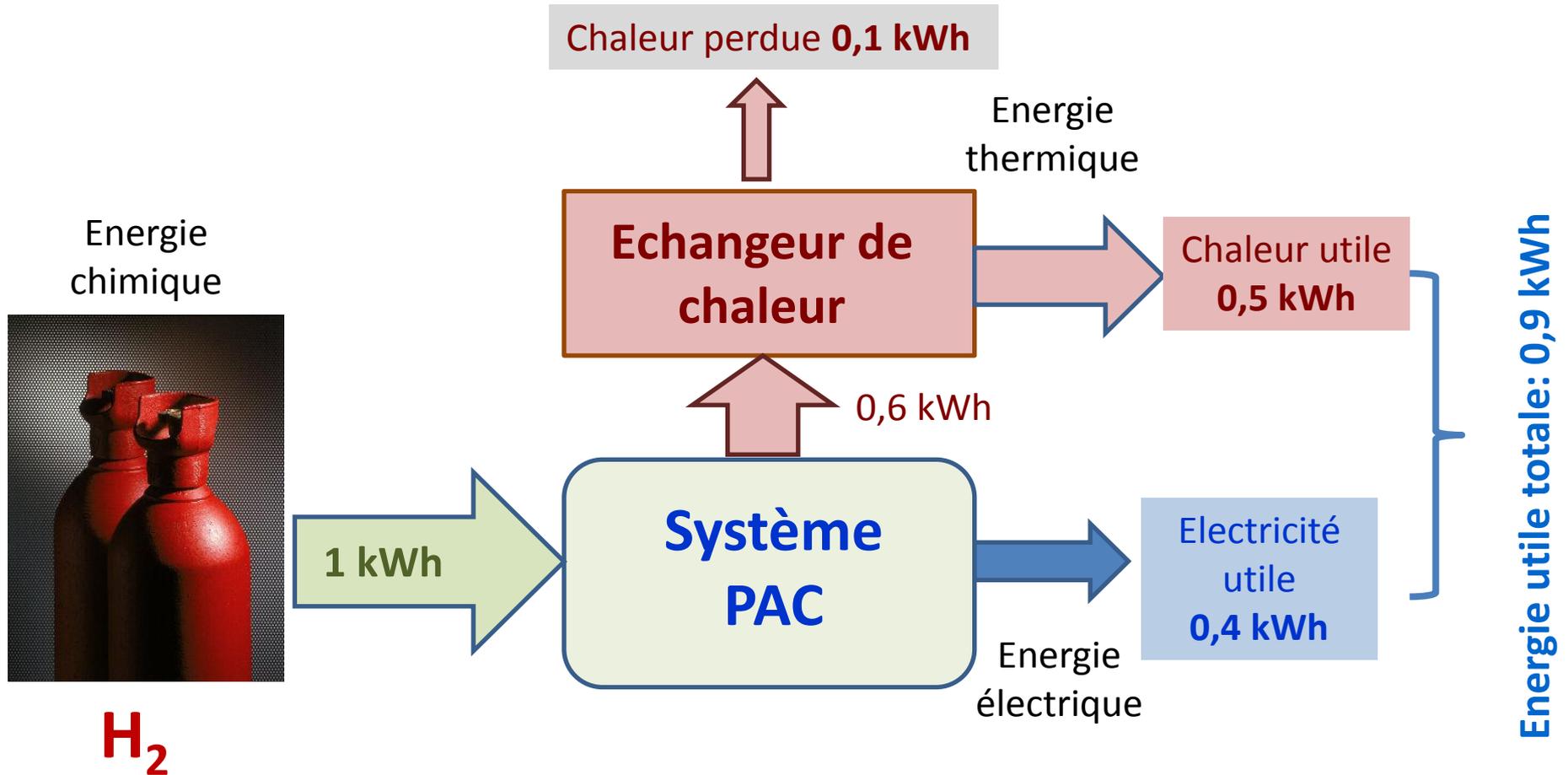
Stations de remplissage d'hydrogène



Voilier Zéro-CO2

# Rendement d'une PAC: de quoi parle-t-on ?

## Application: co-génération pour l'habitat



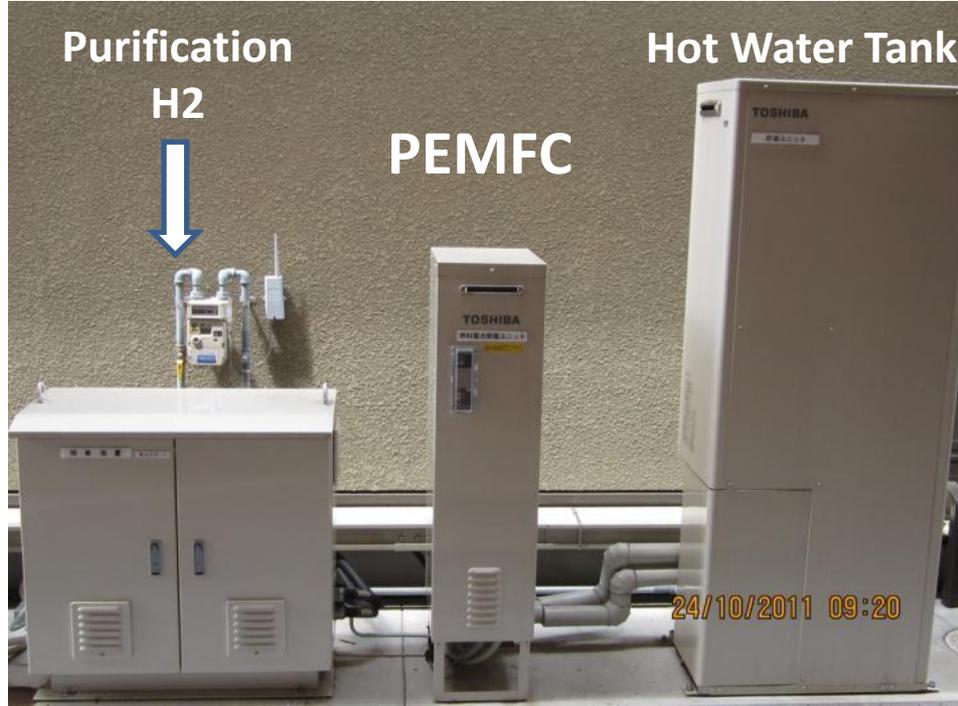
Rendement électrique du cœur de pile: 55 %

Rendement électrique du système pile: **40 %** (- 15% pour les auxiliaires\*)

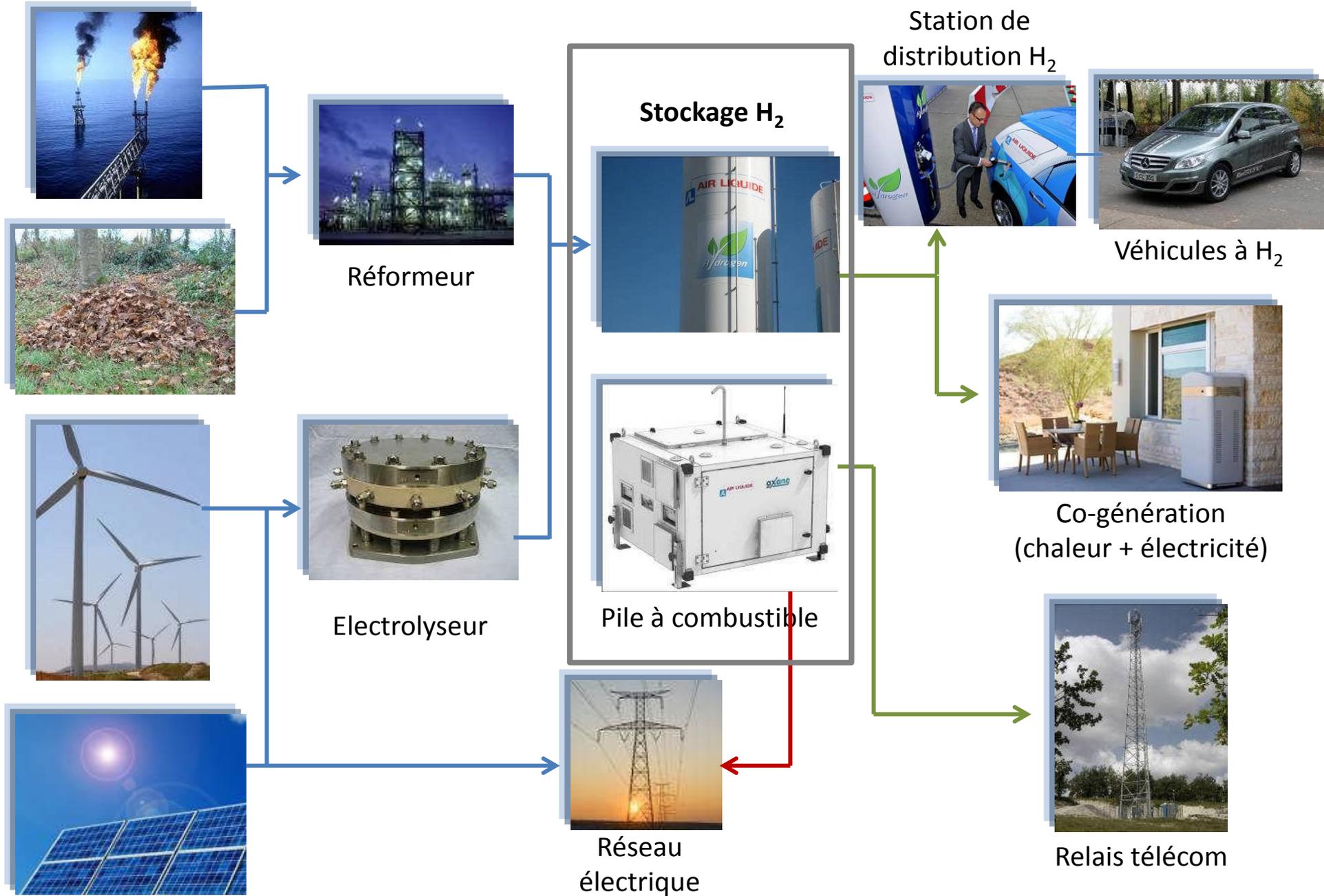
**Rendement global: énergie récupérée/énergie fournie: 90 %**

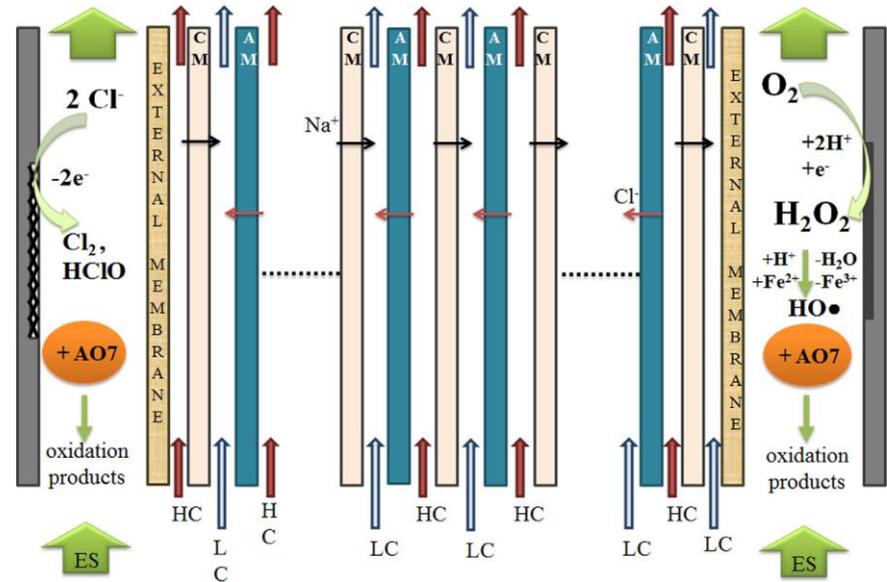
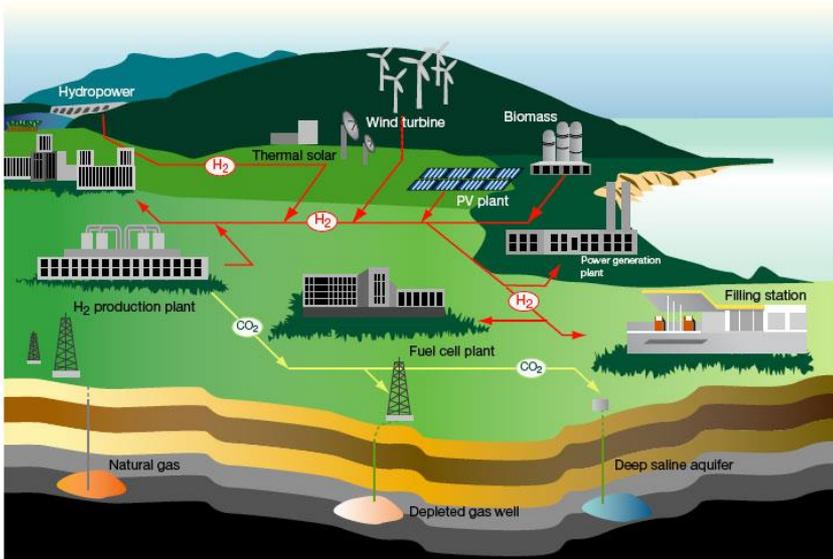
*\*principalement compresseur d'air*

Applis stationnaires: >230.000 unités depuis 2012 !



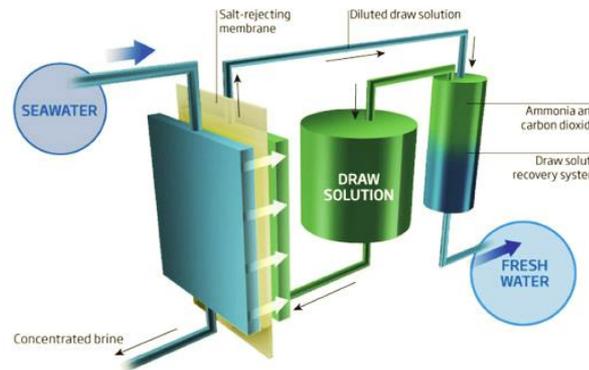
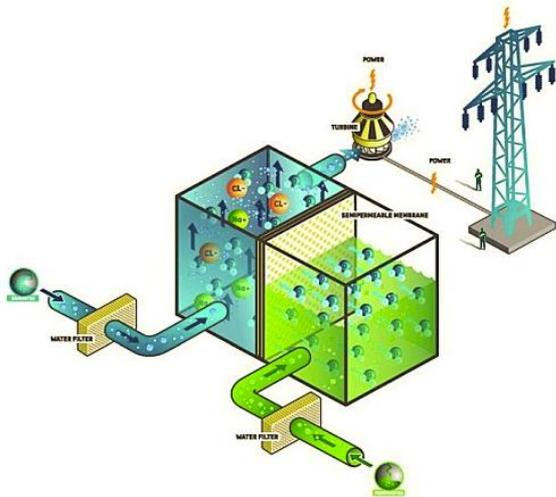
# L'Hydrogène: vecteur énergétique et synergies





A) Pressure retarded osmosis

B) Forward osmosis desalination



Merci pour votre attention!

Pour en savoir plus sur l'Hydrogène et les Piles à Combustible:

Association Française pour l'Hydrogène et les Piles A Combustible:  
**AFHYPAC**



[www.afhypac.org](http://www.afhypac.org)