

COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES

COM(69) 350 - ANNEXE TECHNIQUE N°12

Bruxelles, le 30 avril 1969

"ACTIVITÉS FUTURES D'EURATOM"

Annexe technique n° 12

4. I NOUVELLES APPLICATIONS DE L'ÉNERGIE NUCLÉAIRE

- Utilisation de la chaleur nucléaire pour la production de l'hydrogène
- Réactions chimionucléaires

4. I NOUVELLES APPLICATIONS DE L'ENERGIE NUCLEAIRE

- Utilisation de la chaleur nucléaire pour la production de l'hydrogène
- Réactions chimionucléaires

Utilisation de la chaleur nucléaire pour la production
de l'hydrogène

1. Etat actuel du marché de l'hydrogène.

L'hydrogène est un produit chimique intermédiaire utilisé en grandes quantités (les chiffres se réfèrent à la Communauté) dans les secteurs suivants:

- La synthèse de l'ammoniaque: environ 15 milliards de Nm³ d'hydrogène/an. *)
- L'hydrogenation de produits pétroliers. La quantité est difficile à évaluer, s'agissant d'un produit consommé dans les raffineries mêmes, et qui n'est donc pas commercialisé. Un chiffre orientatif est 30 milliards Nm³/an.
- Les synthèses organiques: par exemple, pour produire du méthanol on consomme environ 1.5 milliards de Nm³ d'hydrogène/an.
- Comme combustible, en général mélangé à du CO (gaz de cokerie et gaz de ville) environ 15 milliards de Nm³/an.

A titre de comparaison, la production annuelle d'énergie électrique dans la Communauté équivaut, à 150 milliards de Nm³ d'hydrogène.

L'hydrogène d'autre part offre une très grande flexibilité d'emploi, et seules des raisons économiques limitent l'extension de son marché aux domaines suivants:

a) Production d'éponge de fer par réduction du minerai à basse température (500° - 600°C); le marché potentiel dans la Communauté est évalué à 80 milliards de Nm³ hydrogène/an.

b) Comme gaz combustible, distribué et utilisé comme le méthane. En se basant sur l'évolution du marché du méthane, la tranche du marché

*) Nm³: 1 m³ dans les conditions normales de température et de pression

énergétique qui pourrait potentiellement être couverte par l'hydrogène est grossièrement évaluée à 200 milliards de Nm³/an (essentiellement dans le secteur domestique).

Il y a lieu de rappeler que la combustion de l'hydrogène ne produit que de l'eau; son utilisation dans une ville peut résoudre en bonne partie le problème du smog.

L'hydrogène est moins dangereux que le gaz de ville. En effet, ce dernier contient à raison d'environ 50 % de l'oxyde de carbone, qui est non seulement explosif mais est aussi un poison. L'explosivité de l'hydrogène peut être réduite par dilution avec des gaz inertes (par exemple l'azote). Certaines municipalités, comme celle de la ville de Bâle, distribuent déjà de l'hydrogène presque pur à la place du gaz de ville.

2. Economie de la production de l'hydrogène.

L'hydrogène est produit commercialement d'après les trois procédés suivants:

- 1) par décomposition du méthane et d'autres produits pétroliers, en présence de vapeur d'eau (steam reforming),
- 2) par réduction de l'eau avec du charbon,
- 3) dans certaines circonstances, par électrolyse de l'eau.

La dernière méthode est la plus simple et sa technologie est au point depuis longtemps; dernièrement l'étude de cellules à haute densité de courant a connu un nouvel essor grâce aux recherches sur les piles à combustibles pour l'aéronautique (principalement au centre d'Oak Ridge, aux Etats-Unis). Cependant, l'électrolyse demande environ 5 Kwh d'électricité sous forme de courant continu à basse tension, pour la production d'un Nm³ d'hydrogène. Ceci rend non-économique la production d'hydrogène si le coût du Kwh est supérieur à une valeur relativement basse, 2 mills environ, ce qui restreint cette production à des cas très particuliers: quand l'électricité

produite hydrauliquement ne peut avoir d'autres débouchés, à cause des difficultés de transport (Norvège), ou l'absence de débouchés plus rémunérateurs (Egypte) ou enfin à cause d'un diagramme de charge déséquilibré (Inde). En Italie l'hydrogène électrolytique était produit à l'époque où la plupart des centrales étaient hydrauliques; souvent à fil d'eau, c'est-à-dire sans réservoir; et pendant la nuit, lorsqu'on disposait de blocs d'électricité à un prix dicté essentiellement par l'acheteur.

Au coût des 5 Kwh, il y a lieu d'ajouter les charges relatives aux investissements. Une installation d'électrolyse de quelques centaines de MW peut coûter de l'ordre de 40 uc/Kw ou 200 uc/m³ h d'hydrogène. Avec un taux d'utilisation de 4000 h/an, qui peut être considéré comme élevé, ceci conduit à un coût d'investissement de 7.3 mils/m³ (amortissements plus intérêts ~ 15 %/an). A ceci il faut ajouter le coût des 5 Kwh, ce qui conduit à un total de 17.3 mils/m³ d'H₂.

La situation des coûts suivant les autres procédés est donnée dans le tableau n° 1, pour quatre grandes installations modernes construites en Allemagne.

Tableau ^æ 1

Producteur Procédé	ICI "Steam reforming" du <u>méthane</u>	Koppers "Steam reforming" de <u>l'essence</u>	Shell cracking du <u>"Bunker-oil"</u>	Linde-Fränkell separation à basse température du <u>gaz de cokerie</u>
Capacité m ³ /an d'hydrogène	0.2 milliards	0.2 milliards	0.75 milliards	0.25 milliards
Investisse- ment par m ³ /h	70 uc	107 uc	98 uc	-
Frais d'in- vestissement et de Fonc- tionnement	2.2 mils/m ³	3.2 mils/m ³	3.1 mils/m ³	6.4 mils/m ³ (estimé)
Prix d'achat de l'énergie	2.5 mils/Mcal	2.5 mils/Mcal	1.65 mils/Mcal	2.5 mils/Mcal
Pureté de l'H ₂	97 %	95 %	98 %	98 %
Pression de l'H ₂	9.8 atm	26 atm	28 atm	21 atm
Prix de re- vient/Nm ³ de H ₂	13 mils	13 mils	17.5 mils	17.5 mils
Incidence du coût de l'énergie	83 %	75 %	83 %	63 %

^æ Les données de ce tableau ainsi que celles présentées dans la plupart des autres tableaux sont tirées du document suivant: "Die Energiesituation in der BRD und zukünftige Entwicklungsmöglichkeiten", par K. Kugeler et M. Kugeler, rapport Jülich 516 RG, janvier 1969.

Le tableau 1 montre que le gros du coût de l'hydrogène est dû au prix de la calorie; on peut donc se poser la question s'il n'est pas possible de produire l'hydrogène à partir de l'eau en utilisant de la chaleur nucléaire qui, pour des dimensions suffisamment grandes de l'installation, est déjà aujourd'hui meilleur marché que la calorie obtenue à partir des combustibles conventionnels. Le tableau 2 montre la situation du coût de la calorie en Allemagne.

Tableau 2

Houille	2÷2.3 mils/Mcal
Lignite	1.55 "
Bunker oil	1 "
Fuel oil	2 "
Méthane	2 "
Réacteur nucl.	0.75 "

3. Production d'hydrogène à partir de la chaleur nucléaire.

A première vue, l'emploi de l'électricité d'origine nucléaire pour la production d'hydrogène par l'électrolyse se présente comme une solution techniquement évidente; cependant, une analyse grossière des coûts montre que, malgré tout, elle n'est pas rentable. Il suffit de rappeler que le coût du Kwh nucléaire est supérieur à 2 mils. Néanmoins une analyse plus détaillée de la situation est donnée dans le tableau 3. Premièrement le rendement global de l'opération défini comme rapport entre la chaleur de combustion de l'hydrogène produit, et celle nécessaire pour le produire, est de l'ordre de 25 ÷ 30 %. D'autre part les frais d'installation sont élevés, de l'ordre de 950 UC/Nm³h en incluant le coût d'installation de centrale électrique.

Tableau 3

- coût global d'investissement d'une centrale nucléaire	150 uc/Kw
- Partie conventionnelle	70 uc/Kw
- Charges dues au combustible	0.4 mills/Kwhth.
- Coût d'investissement d'une usine d'hydrogène par électrolyse	200 uc/m ³ h
- Rendement global [⊠]	0.3
Coûts d'investissement par m ³ /h d'hydrogène:	
- Centrale nucl. 150 uc x 5 Kw/m ³ H ₂ /h	750 uc/m ³ H ₂ /h
- Usine d'hydrogène par électrolyse	200 " "
Total	950 " "
- Intérêts, amortissements, et opération: 16 %/an (8000 hr/an)	18 mills/m ³ H ₂
- combustible $\frac{0.4 \times 5}{0.3}$	6 mills/m ³ H ₂
Total	24 mills/m ³

[⊠] Le rendement est défini comme le rapport entre l'énergie de combustion contenue dans l'hydrogène et l'énergie de fission nécessaire pour la production de cet hydrogène.

L'avantage du bas prix de la calorie nucléaire est ainsi perdu. En effet en partant de 0.75 mils/Mcal au niveau du réacteur, on arrive à 8 mils/Mcal au niveau de l'hydrogène produit (un Nm³H₂ ≈ 3 Mcal).

C'est à partir de ces considérations qu'a été commencée à Ispra une étude pour voir s'il n'était pas possible de court-circuiter tout le procédé électrique avec ses faibles rendements et ses investissements très élevés, par un procédé entièrement chimique qui utiliserait la chaleur nucléaire pour décomposer l'eau, sans apport de matériaux réducteurs comme par exemple le charbon.

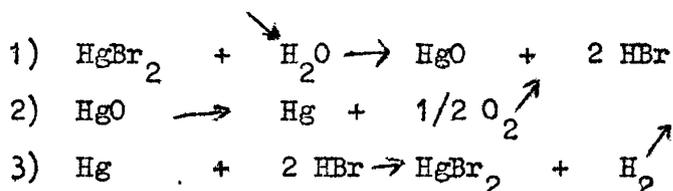
La solution la plus directe consisterait à faire un cracking thermique de l'eau. Ceci nécessite cependant une température de 2500 à 3000°C ce qui n'est pas complètement à exclure, car il existe des réacteurs pour la propulsion spatiale, dans lesquels le fluide caloporteur atteint 2000°C environ. Cependant, de telles températures ne peuvent encore être obtenues dans les réacteurs commerciaux, qui ne permettent pas de dépasser actuellement les 800°C.

Mais l'opération peut être faite, en principe, même avec une source de chaleur à 800°C, si la décomposition de la molécule d'eau peut être réalisée en étapes par des cycles de réactions appropriées.

Cette approche du problème s'est révélée encourageante des procédés ont été découverts à l'établissement d'Ispra du C.C.R qui permettent de réaliser cette décomposition, d'une façon relativement simple, en utilisant une source de chaleur à une température de 800°C.

Le processus apparaît, dans son ensemble, comme une simple décomposition de l'eau, dans le sens que, excepté par les pertes éventuelles, tous les produits chimiques qui interviennent sont utilisés en cycle fermé. Les produits d'entrée sont de l'eau et de la chaleur à 800°C, les produits de sortie sont l'hydrogène et l'oxygène (et de la chaleur dégradée).

Le procédé trouvé, donné à titre d'exemple, est le suivant:



Le cycle a été testé à l'échelle laboratoire; le rendement thermodynamique calculé est de 75 %.

La situation actuelle des recherches, faites à titre exploratif, ne permet pas de dire avec précision quel sera le rendement pratique et le coût d'investissement. Pour arriver à des chiffres significatifs dans ce sens, il y a lieu de poursuivre les recherches et de construire une installation

pilote d'une certaine dimension.

Sur base de considérations qui ne sont pas rapportées ici, on estime pouvoir arriver à un prix d'installation inférieur à 200 uc/Nm³ H₂/h, soit ~ 6 mils/Nm³ H₂ de frais d'investissement et d'opération, et à un rendement de 0.5 ou $\frac{0.75 \times 3}{0.5} = 4.5$ mils/Nm³ H₂, ce qui conduirait au prix total compétitif de 10.5 mils/Nm³ H₂. Le seuil de rentabilité serait déjà atteint avec un coût d'installation d'environ 300 uc/Nm³ H₂/h.

Un objectif à plus long terme, consisterait à rendre l'hydrogène compétitif avec le méthane, comme gaz combustible.

En faisant les hypothèses suivantes:

- un coût asymptotique de la Mcal nucléaire de 0.5 mils;
- un rendement du processus chimique de 0.5;
- un prix de référence de 2 mils/Mcal pour le méthane; les frais d'investissement et d'opération s'élevaient à ~1 mil/Mcal, ou ~3 mils/Nm³ H₂ ou ~100 uc/Nm³ H₂/h, ce qui est sensiblement de l'ordre de grandeur du coût actuel d'une installation de steam-reforming (voir tableau 1).

4. Description de l'activité proposée.

Les lignes de développement de la recherche seront les suivantes:

- 1) Recherche d'autres groupes de réactions chimiques possibles et leur étude thermodynamique. Le cycle de réaction trouvé jusqu'à présent prévoit l'emploi de l'acide bromhydrique du mercure et de la chaux. D'autres cycles sont également possibles et sont à rechercher.
- 2) Quelque soit le cycle retenu il y a encore lieu d'effectuer les études chimiques des équilibres, des vitesses de réaction et, si nécessaire, des catalyseurs.

- 3) Etude des matériaux du point de vue corrosion, résistance à l'hydrogène, fluage.
- 4) Etudes technologiques des composants: lits fluidisés, échangeurs de chaleur, etc.
- 5) Essais en continu des réactions du cycle; éventuellement construction et exploitation d'une installation pilote.

NOUVELLES APPLICATIONS DE L'ÉNERGIE NUCLEAIRE

REACTIONS CHIMIONUCLEAIRES

1. BUT DE L'ACTIVITE

Les rendements pratiques des procédés radiochimiques, qui pourraient remplacer les principaux procédés industriels, se sont avérés jusqu'à présent trop faibles pour que l'on envisage de construire des réacteurs chimionucléaires économiquement viables (exemples: fixation de l'oxygène sur l'azote avec obtention des oxydes d'azote, points de départ pour la synthèse des fertilisants artificiels; fixation de l'azote sur les hydrocarbures saturés, le méthane en particulier; décomposition radiolytique de l'anhydride carbonique avec formation d'oxyde et de sous-oxyde de carbone; formation d'hydrazine par irradiation de l'ammoniac). Mais il est théoriquement possible d'augmenter ces rendements. Nous proposons, à cet effet, d'étudier la chimie des radiations de ces réactions en vue de déterminer dans quelles conditions ces réactions conduiraient à des rendements en produit final supérieurs à ceux qui ont été observés jusqu'à présent. Au départ, il serait nécessaire d'étudier systématiquement les mécanismes de ces réactions et de déterminer les diverses étapes qui surviennent au cours de la synthèse induite par les produits de fission. Parallèlement, des recherches seraient effectuées en vue d'examiner l'influence des paramètres de la réaction et l'effet de catalyseurs homogènes et hétérogènes sur le rendement de l'irradiation. Ce n'est qu'après avoir obtenu des résultats satisfaisants sur ce programme initial que les synthèses chimiques sous radiations pourraient être examinées au moyen de boucles en pile. En cas d'aboutissement positif des essais exploratoires, il deviendrait possible d'envisager d'autres sources de radiations (neutrons, réacteurs n- γ , sources radioactives, résidus radioactifs), ce qui pourrait donner un nouveau départ aux applications industrielles des radiations.

2. DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'ACTIVITE

Les recherches seront effectuées en trois phases successives.

- Etudes à l'aide d'électrons rapides provenant d'un accélérateur 2 MeV (Van de Graaff, déjà disponible), de rayons X provenant d'un appareil de 250 keV ou de rayons gamma provenant d'une source de Co^{60} (à acquérir essentiellement pour les essais de catalyse hétérogène).

Les expériences sont à effectuer en capsules et en boucles, utilisant un Van de Graaff comme source de rayonnement.

- Après avoir obtenu une conclusion positive concernant ces travaux, il sera nécessaire soit de reproduire certaines expériences soit de définir de nouveaux essais à effectuer en réacteur sur la base des résultats obtenus au cours des essais antérieurs effectués en capsules. Ces essais auront pour but d'utiliser l'énergie cinétique des produits de fission comme source d'énergie, afin de pouvoir étudier les effets de transfert d'énergie linéaire (LET) qui peuvent apparaître.
- Se basant sur les conditions de réaction qui se seront démontrées prometteuses au cours des phases précédentes du travail et qui auront conduit à un accroissement essentiel du rendement, il sera envisagé d'effectuer éventuellement des essais dans un circuit dynamique en pile (boucle).

a) Fixation de l'azote par l'oxygène

Les étapes d'expérimentation envisagées sont les suivantes:

- Recherches des rendements de la formation d'oxyde d'azote par oxydation de l'azote induite par les rayonnements, à une température au dessus de 500°C. Les données sur la composition et le rendement des produits, pour ce domaine de températures d'intérêt pour un éventuel réacteur chimique, ne sont pas encore connues. Les recherches peuvent démarrer par des expériences effectuées à l'aide d'un circuit dynamique exposé à des électrons rapides provenant d'un accélérateur Van de Graaff.
- Explication du mécanisme de réaction de la formation du bioxyde d'azote (N_2O) au cours de la réaction - induite par le rayonnement - d'azote avec l'oxygène.

Le bioxyde d'azote (N_2O , G = 3) est, avec le NO et le NO_2 (G = 1,2 à 6), un produit essentiel de la fixation d'azote sur l'oxygène. Contrairement à NO et NO_2 , le N_2O est sans aucune valeur pour la transformation en nitrate, base des engrais synthétiques. Notre but est d'éviter la formation de N_2O et favoriser la formation de NO et NO_2 .

La fixation de l'azote par l'oxygène en présence de vapeur d'eau a conduit - au cours de recherches effectuées auparavant - à un meilleur rendement en acide nitrique (HNO_3) par rapport à la transformation directe en oxyde d'azote. Les deux produits finaux sont équivalents comme point de départ de la production d'engrais. Les paramètres qui influencent la réaction seront étudiés afin d'obtenir des valeurs de G les plus élevées possibles.

- La formation des produits souhaités (NO et NO₂) peut en général être influencée par addition de capteurs de radicaux et par catalyse homogène. Pour des expériences de ce genre il est possible d'utiliser un accélérateur Van de Graaff.

Des expériences de catalyse hétérogène et l'étude des effets de transfert d'énergie - ayant le même but - seront effectuées préférentiellement à l'aide de rayons X ou de rayons gamma provenant d'une source Co₆₀.

b) Formation de CO par rayonnement induit au départ de CO₂

Des expériences préalables effectuées sur les produits lourds provenant du cracking du CO₂ ont démontré la grande importance des inhibiteurs de réactions parasites pour l'accroissement du rendement des réactions induites par les produits de fission. Par addition de moins de 1% de bioxyde d'azote, le rendement de la formation de CO peut être considérablement augmenté. Le rôle du NO₂ dans ce processus est en grande partie inconnu. Par un éclaircissement du mécanisme de la réaction d'inhibition, on espère voir la possibilité de principe d'une catalyse homogène. La connaissance du rôle de ce catalyseur nous permettra peut-être d'en trouver d'autres plus efficaces pour d'autres réactions.

c) Fixation d'azote par le carbone

La réaction de l'azote actif avec le méthane ou l'éthylène est un système idéal pour l'étude de la catalyse hétérogène sur silicate d'Al, tamis moléculaires et autres agents solides d'adsorption, ainsi que les phénomènes de transfert d'énergie correspondants. Cette recherche devrait conduire à une complète compréhension de la formation des produits sans catalyse et ensuite être comparée avec les résultats catalytiques.

d) Etudes par spectrométrie de masse des réactions en phases gazeuses

A l'aide d'un spectromètre de masse équipé d'une source d'ions et d'une chaîne de comptage d'ions, on peut étudier les facteurs affectant le mécanisme de réaction de ces ions induite par rayonnement - comme par exemple la section efficace des ions positifs et négatifs, la section efficace des produits primaires neutres, les potentiels d'apparition de radicaux libres, formation des produits pendant la réaction entre les molécules et ions, valeur de G de la formation des produits finis et influence des effets catalytiques sur les produits intermédiaires et finaux.

3. ETAT ACTUEL DES RECHERCHES DANS CE DOMAINE

Au cours des huit dernières années, des études et projets menés aux USA et en URSS ont fait apparaître qu'il n'existait pas de barrière technologique qui s'oppose à la conception d'un réacteur chimionucléaire. Ce n'est que très récemment qu'un groupe de chercheurs du Brookhaven National Laboratory est parvenu à résoudre le problème d'un combustible uranium pour un tel réacteur. Il a été possible de construire des éléments combustibles dans lesquels 50% de l'énergie cinétique des produits de fission est disponible pour être employée à des fins radiochimiques. Les rendements réactionnels observés pour quelques procédés industriels intéressants n'ont cependant pas dépassé quelques pourcents de la valeur théorique. Il est néanmoins apparu qu'il n'est pas impossible d'augmenter ces rendements, possibilité démontrée par des essais réussis de la décomposition radiolytique du bioxyde de carbone en monoxyde de carbone. La catalyse homogène a permis une augmentation considérable du rendement. Les essais ont également porté sur la production d'hydrazine à partir d'ammoniac, par le choix judicieux des conditions de réactions; le rendement a pu être augmenté d'un facteur dépassant 10.

4. INTRODUCTION DES TRAVAUX PROPOSES DANS LE CADRE COMMUNAUTAIRE

Le programme proposé ci-dessus a reçu un accueil favorable lors de nos contacts avec les milieux industriels européens de la chimie: Montecatini-Edison, Union Chimique Belge. L'Université de Pavie a prévu pour le secteur proposé par nous un programme de recherche en commun avec le CCR Ispra et se déclare prête de mettre à notre disposition pour les essais radiochimiques le réacteur TRIGA MARK II. Les entretiens avec des radiochimistes compétents des six pays de la Communauté ont montré qu'il n'y a pas de travaux de recherche semblables entrepris actuellement dans les différents pays de la Communauté sur la chimie préparative sous rayonnement. Le but de nos recherches, à savoir si et dans quelle mesure il est possible d'augmenter les rendements radiochimiques, a obtenu un avis très favorable. On a insisté sur le fait que le succès de nos recherches pourrait avoir comme conséquence un intérêt croissant de l'industrie chimique pour la chimie préparative sous rayonnement.

5. MOYENS D'EXECUTION

L'établissement Ispra du C.C.R. dispose de la compétence nécessaire dans les domaines de l'irradiation, de la chimie des atomes chauds et de la chimie organique. Il est excellentement équipé pour les expériences d'irradiations au moyen de particules légères (accélérateur d'électrons Van de Graaff de 2 MeV à 250 μ A). Pour les expériences en pile, il est possible d'utiliser aussi bien le Triga de Pavie que le réacteur Essor d'Ispra. Les équipements auxiliaires pour les expériences comme pour les analyses (chromatographie en phase vapeur, spectrométrie de masse, résonance de spin électronique, équipements généraux pour le travail et l'analyse des molécules radioactives marquées) sont également disponibles.