

# La filière hydrogène

L'hydrogène, vecteur énergétique du futur ?

**E. Marty**

**Chef de projet**

**«Procédés de Conversion de la Biomasse »**

**Institut Français du Pétrole - Solaize**

**[eric.marty@ifp.fr](mailto:eric.marty@ifp.fr)**



# Hydrogène, vecteur énergétique du futur ?

---

- **Introduction**
- **Production & Purification**
  - H2 ex-combustibles fossiles
  - H2 ex-renouvelables
  - Procédés de purification
- **Distribution & Stockage**
- **Utilisation**
  - Éléments économiques
  - Analyse des filières
- **Conclusions**

- **Constat : réchauffement climatique et consommation énergétique**
  - **Augmentation de la concentration en GES dans l'atmosphère**
    - » de 370 ppm CO<sub>2</sub> en 2000 à 550 ppm en 2050 ?
  - **Augmentation de la température moyenne de la planète**
    - » + 0,5°C au XX<sup>ème</sup> siècle; + 1,5 à 4,5 °C au XXI<sup>ème</sup> siècle ?
  - **Niveau des réserves mondiales de combustibles fossiles**
  - **Croissance de la consommation énergétique mondiale**
    - » facteur 2,1 à 2,8 selon scénario en 2050
  
- **Enjeux : quel(s) vecteur(s) énergétique(s) pour le XXI<sup>ème</sup> siècle ?**
  - Electricité
  - Hydrocarbure issu de la biomasse (alcool...)
  - Hydrocarbure sans carbone : l'hydrogène

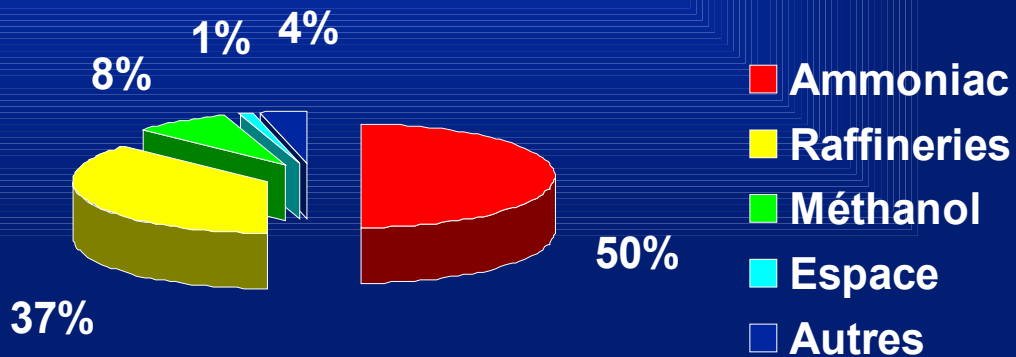
**Pour résoudre les problèmes environnementaux,**

**H2 sera-t-il demain un vecteur énergétique ?**

- **L'élément le plus abondant de la planète**
- **La molécule gazeuse la plus énergétique**
  - 120 MJ/kg ( ≈ 50 MJ/kg pour le gaz naturel)
- **Le gaz le plus léger (grande vitesse de diffusion)**
- **Un gaz ni polluant ni toxique dont la combustion ne génère que de l'eau**

**mais :**

- **Une densité énergétique volumique faible**
- **Des limites d'inflammabilité dans l'air large**
  - 4-75 % vol. contre 2,1 à 9,5 % vol. (propane)
- **Une énergie minimale d'inflammation faible**
  - 0,02 mJ contre 0,26 mJ (propane)
- **Une mauvaise image : gaz dangereux**



- **Consommation**

- Europe : 65 milliards Nm<sup>3</sup>/an
- Monde : 500 milliards Nm<sup>3</sup>/an

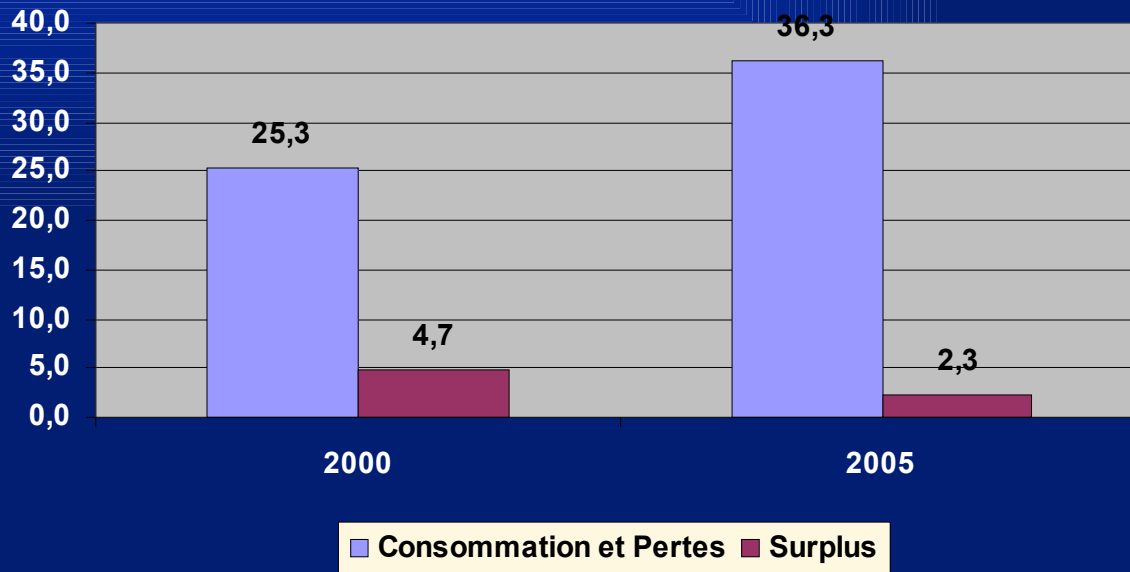
- **Production**

- 95 % par vaporeformage du GN
- 4 % par électrolyse de l'eau

H2 aujourd'hui gaz industriel sera-t-il demain un vecteur énergétique ?

- **Amélioration de la qualité des produits & augmentation de la part des produits légers**
- **Unités consommatrices**
  - **Hydrotraitement**  
(Essences et Distillats moyens ; DSV ; RSV)
  - **Hydrocraquage**
  - **Isomérisation**
- **Unités productrices**
  - **Reformage catalytique**
  - **Reformage à la vapeur (GN, naphta)**
  - **Oxydation partielle (POX)**
  - **Vapocraquage** (voire Coker et FCC)
  - **Imports/exports**

Amélioration de la qualité des produits & augmentation de la part des produits légers



Balance H2 du raffinage en Europe :

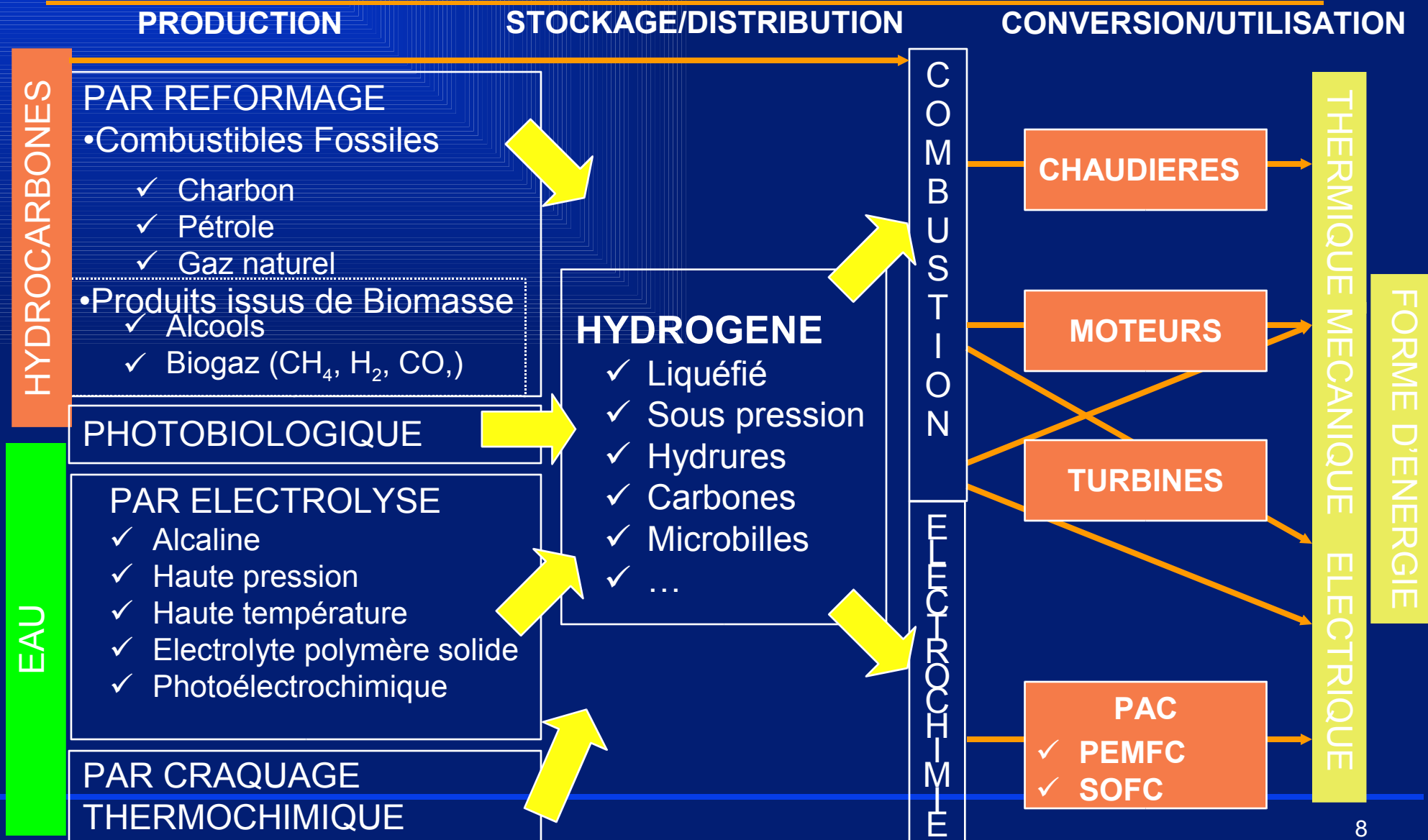
30,0 GNm3 (2,7 Mt/an) en 2000

38,6 GNm3 (3,5 Mt/an) en 2005

La raffinerie (via le POX) pourrait devenir un producteur d'hydrogène



# Introduction: les filières énergétiques de l'hydrogène





# Production d'hydrogène

## Deux voies majeures : hydrocarbures et électricité

**Énergie  
fossile**



Production de  
gaz de synthèse  
Vaporeformage  
Oxydation partielle  
Autotherme



Shift



Purification/  
Séparation  
PSA  
Méthanation  
Membrane  
Cryogénie



H<sub>2</sub>

**Source  
d'énergie  
primaire**



Électricité



Électrolyse



H<sub>2</sub>



## Production d'hydrogène : les charges

|                     | <b>C</b><br>(%pds) | <b>H</b><br>(%pds) | <b>S</b><br>(%pds) | <b>N</b><br>(%pds) | <b>O</b><br>(%pds) | <b>Cendres</b><br>(%pds) | <b>PCI</b><br>(MJ/kg) | <b>H2</b><br>(kg/100kg) |
|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------------|
| <b>Bois</b>         | <b>49,5</b>        | <b>6</b>           | <b>-</b>           | <b>0,5</b>         | <b>43</b>          | <b>1</b>                 | <b>18,4</b>           | <b>17</b>               |
| <b>Pétrole brut</b> | <b>84 à 87</b>     | <b>11 à 14</b>     | <b>0,05 à 6</b>    | <b>0,1 à 1,5</b>   | <b>0,1 à 0,5</b>   | <b>-</b>                 | <b>41,9</b>           | <b>42</b>               |
| <b>FO n°2 TBTS</b>  | <b>87</b>          | <b>11,3</b>        | <b>1</b>           | <b>0,24</b>        | <b>0,4</b>         | <b>-</b>                 | <b>40,6</b>           | <b>40</b>               |
| <b>OM</b>           | <b>28,8</b>        | <b>4,4</b>         | <b>0,2</b>         | <b>0,7</b>         | <b>18,2</b>        | <b>47,7</b>              | <b>12,8</b>           | <b>12</b>               |
| <b>Charbon</b>      | <b>73</b>          | <b>4,1</b>         | <b>0,8</b>         | <b>1,8</b>         | <b>9,4</b>         | <b>11,2</b>              | <b>28,4</b>           | <b>27</b>               |



# Production conventionnelle à partir d'hydrocarbures

---

- ✓ Schéma réactionnel
- ✓ Etapes nécessaires pour arriver à l'hydrogène
- ✓ Matières premières (charges) utilisées
- ✓ Procédés/technologies mis en jeu
- ✓ Avantages/Inconvénients POX/ Vaporéformage

## ✓ Schéma Réactionnel (très) simplifié

✓ formation du gaz de synthèse

✓ shift conversion

✓ purification





# Production conventionnelle à partir d'hydrocarbures

---

## ✓ Etapes nécessaires pour arriver à l'hydrogène

**Le passage des hydrocarbures au gaz de synthèse est globalement endothermique**

**Le passage du gaz de synthèse à l'hydrogène est exothermique**

**Les réactions sont équilibrées**

**Il faut donc 2 étapes séparées :**

**1 étape de conversion de la charge (température la + haute possible)**

**1 étape de passage à l'hydrogène (température la + basse possible)**



# Production conventionnelle à partir d'hydrocarbures

---

## ✓ Procédés/technologies mis en jeu

### ✓ Etape de production du gaz de synthèse :

#### - 1/ Steam reforming (vaporéformage)

Le gaz de synthèse est produit à l'intérieur de tubes remplis de catalyseur et réchauffés extérieurement par des brûleurs (technologie four tubulaire à radiation)



# Production conventionnelle à partir d'hydrocarbures

---

## ✓ Steam reforming : conditions opératoires types

- température : 750 à 850 °C
- pression : 30-40 bars max
- H<sub>2</sub>O/C mini : 2.5
- catalyseur à base de nickel (déposé sur alumine)
- pas de soufre dans la charge

## ✓ Steam reforming : charges

- du gaz naturel au naphta (désulfurés)
- pas de composés insaturés dans la charge (contraintes de bouchage du lit catalytique)



# Production conventionnelle à partir d'hydrocarbures

---

## ✓ Procédés/technologies mis en jeu

### ✓ Etape de production du gaz de synthèse :

#### - 2/ POX & ATR (autotherme)

Le gaz de synthèse est produit dans un réacteur. La chaleur nécessaire est apportée par combustion d'une partie de la charge (1/3)

- Utilisation d'oxygène
- POX : réacteurs d'oxydation partielle (non catalytiques)
- ATR : réacteurs autothermes (catalytiques)





# Production conventionnelle à partir d'hydrocarbures

---

## ✓ Oxydation partielle : conditions opératoires types

- température : 1300 à 2000°C
- pression : potentiellement jusqu'à 100 bars
- $H_2O/C$  : de l'ordre de 0.2 (et moins)

## ✓ Oxydation partielle : charges

- Tout type de charge : du gaz naturel au résidu
- Le soufre de la charge se transforme en  $H_2S$   
(attention aux procédés catalytiques en aval)
- Le procédé produit des suies même avec les charges légères



# Production conventionnelle à partir d'hydrocarbures

---

## ✓ Autotherme : conditions opératoires types

- Température : 900 à 1000 °C
- Pression : idem oxydation partielle
- $H_2O/C$  : mini 0.6 (contraintes liées au lit catalytique : suies)

## ✓ Autotherme : type de charges

- idem steam reforming (catalyseur à base de Ni)

## ✓ Steam reforming : avantages par rapport à la POX

- Maintenance plus facile que la POX
- Pas de liquéfaction d'air
- Problèmes de sécurité moins aigus que sur la POX
- Investissements moins élevés par rapport à la POX  
(rapport 1 à 2 sur l'ensemble de la chaîne H<sub>2</sub>)

## ✓ Steam reforming : inconvénients par rapport à la POX

- Taux de vapeur plus importants que la POX  
(contraintes de bouchage du lit catalytique)
- Limitation aux charges légères désulfurées (catalyseurs)
- Limitation de la pression (métallurgie des tubes)
- Prix des charges

- **Introduction/contexte**
- **Panorama des technologies possibles**
  - Vaporéformage des alcools (méthanol et éthanol)
  - Électrolyse de l'eau
  - Craquage thermique de l'eau
  - Procédés biologiques
  - Pyrolyse/gazéification de la biomasse
  - ....

- L'hydrogène n'est pas un composé présent dans la nature et doit donc être produit et purifié. Pour produire  $H_2$ , il faut :
  - » une source d'hydrogène
  - » une source d'énergie
- Pourquoi avoir recours à des charges non fossiles ?
  - » Plus de 95 % de l' $H_2$  est produit à partir de charges fossiles (reformage du GN).
  - »  $H_2$  « fuel propre » que si sources d'hydrogène et/ou d'énergie le sont.
- L'utilisation d' $H_2$  hors utilité est pilotée par des considérations environnementales : la totalité de la chaîne hydrogène doit donc être performante vs environnement (méthodologie ACV).
- Développement d'une filière hydrogène sans GES, surtout dans un contexte d'utilisation comme carburant pour PAC.

## Principe :



## Caractéristiques principales

- Température opératoire : 250 à 300°C.
  - Pression : 10 à 25 bars.
  - Réaction catalysée par cata. Cu/Zn.
  - Développement pour le reformage embarqué afin de fournir in-situ de l'H<sub>2</sub> pour PAC : applications transport.
- ⇒ Concurrencé par l'utilisation directe du MeOH comme combustible des PAC.
  - ⇒ Toxicité du méthanol
  - ⇒ Bilan CO<sub>2</sub> de la filière

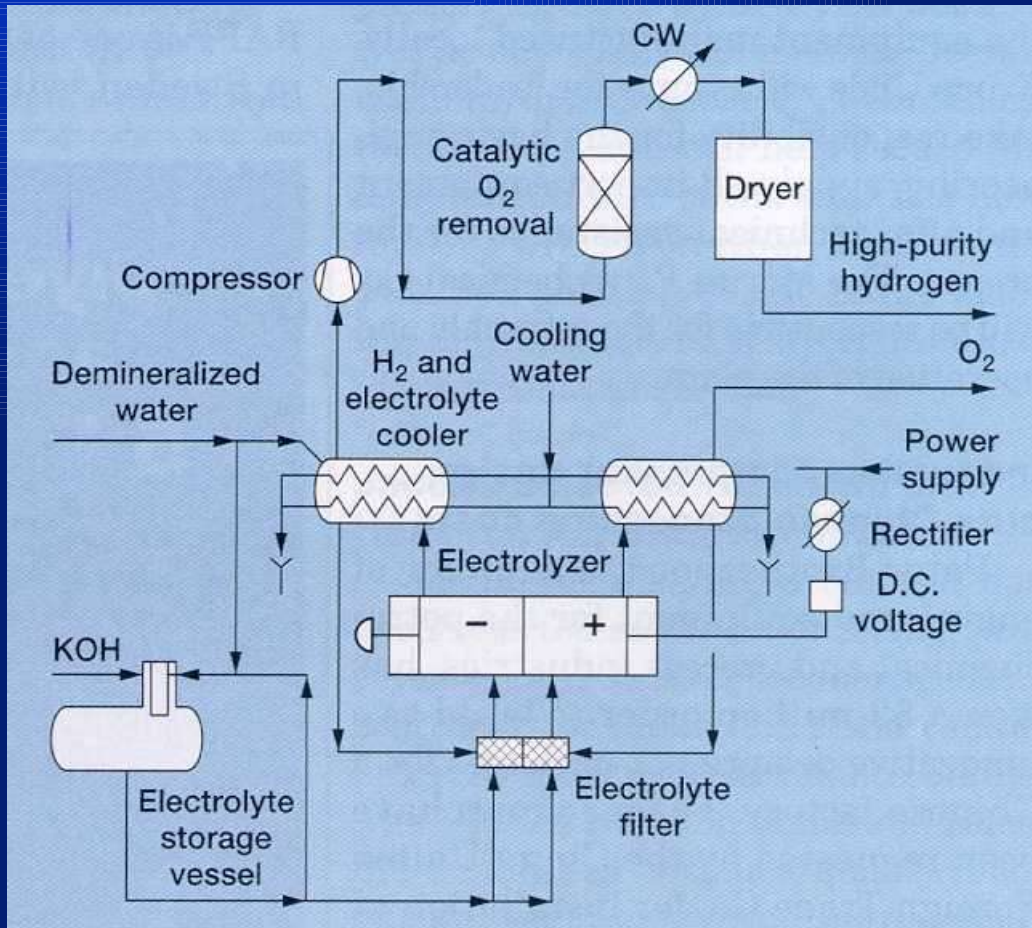
## Principe :



## Caractéristiques principales :

- Electrolyse en milieu aqueux alcalin ou acide.
- Production de 4 % de l 'H<sub>2</sub> mondial.
- Si électricité ex-ENR, H<sub>2</sub> renouvelable.
- Rendement énergétique mauvais et coût H<sub>2</sub> très élevé.
- Production d'H<sub>2</sub> pratiquement pur; Coproduction d'O<sub>2</sub> gazeux.
- Permet d'adapter la production à la demande; pas de stockage.

⇒ Intéressant pour production de petites quantités H<sub>2</sub> pur



**Purification :**

- deO<sub>2</sub> catalytique
- séchage

**Conso. Énergétique :**

**Hydraulique :** 35,3 MJ/Nm<sup>3</sup>

**Nucléaire :** 85,7 MJ/Nm<sup>3</sup>

**Solaire :** 214 MJ/Nm<sup>3</sup>

**2,6 kg CO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (moyen)**

**Coût de production très élevé, dépendant des tarifs électriques**

**Effet d'échelle très faible**



## Principaux développements :

- **Electrolyse haute température de vapeur**
  - Tréac. 1000°C
  - Développement de matériaux conducteurs ioniques adaptés (céramiques, oxydes métalliques poreux...).
  
- **Développement d'électrolyseur personnel pour PAC embarqué ou résidentiel**
  
- **Projet en développement (nucléaire)**
  - Electrolyse de l'eau en période creuse et stockage  $H_2$

## Principe :



## Caractéristiques principales :

- Eau source d'hydrogène.
  - Diverses sources de chaleur possibles :
    - Apport thermique à 900°C; réacteur nucléaire HTR haute température en développement/évaluation.
    - Arc plasma, laser, rayonnement haute énergie...
      - » Températures très élevées; quench rapide.
      - » conversion faible et rendementt énergétique médiocre.
- ⇒ Aucune application industrielle envisagée à moyen terme

## Principe :

- **Procédés qui ont en commun une étape faisant intervenir des organismes vivants**
  - Production de matière première pour production d'hydrogène
    - » production de CH<sub>4</sub> par fermentation anaérobie puis SMR
    - » Production d'alcools par fermentation alcoolique puis reformage
  - Production directe à partir d'eau et de lumière: photosynthèse orientée hydrogène.
  - Production directe à partir d'un substrat organique: fermentation orientée hydrogène.

## Production à partir d'eau et de lumière: photosynthèse orientée H<sub>2</sub>

- **Processus électrochimique cellulaire en plusieurs étapes :**
  - première étape : production d'O<sub>2</sub>
  - seconde étape : transport d'électrons (ferrédoxines)
  - troisième étape : production d 'H<sub>2</sub> (hydrogénases)
    - » Pb : l 'O<sub>2</sub> est un inhibiteur puissant des hydrogénases
- **Cyanobactéries**
- **Systemes photosynthétiques reconstitués**
- **Microalgues : *Chlamydomonas***

➔ **Essentiellement recherche fondamentale dans le domaine**

# Production d'H<sub>2</sub> par conversion thermochimique de la biomasse

---

Deux voies principales sont étudiées actuellement :

- **Gazéification sous pression ou atmosphérique pour produire du gaz de synthèse.**
  - T = 850°C/milieu fluidisé
  - chauffage indirect ou direct
  - oxydant : air/vapeur/O<sub>2</sub>
- **Pyrolyse flash et steam-reforming des huiles produites**
  - T=500-600°C/milieu transporté fluidisé à l'azote
  - steam-reforming à 750°C : cata. commercial au Ni
  - cokage très rapide du catalyseur

⇒ **Voies prometteuses en développement (IFP)**

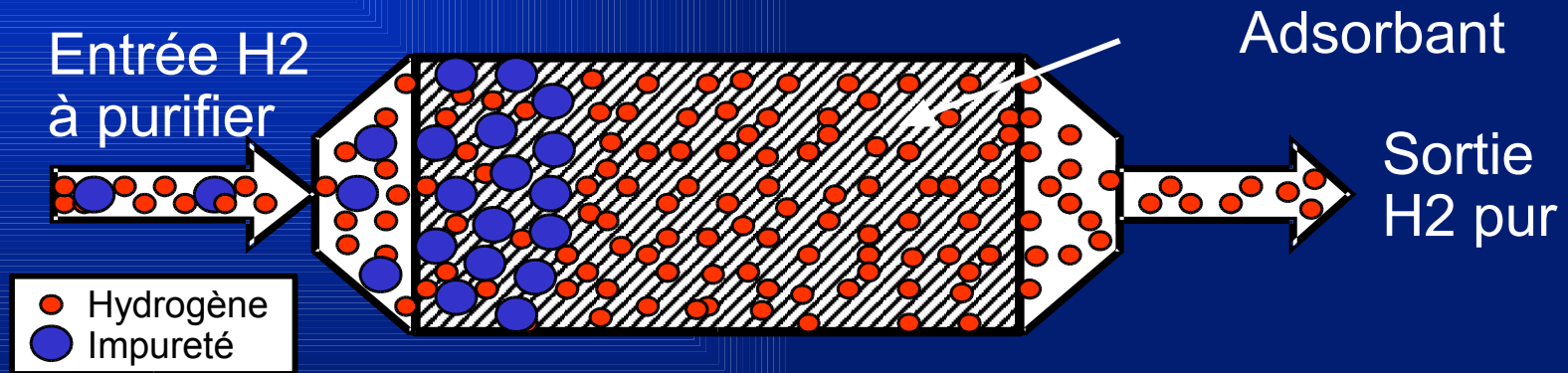
- Impuretés : CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S
- Techniques de purification

| Caractéristique spécifique de l'hydrogène         | Technique de purification |
|---|---------------------------|
| T° ébul. = -249,4° C                              | Cryogénie                 |
| Faibles interactions avec adsorbants courants     | Adsorption                |
| Petite molécule, diffusion rapide (matériaux, t°) | Membranes                 |

- ~~Spécificités CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S → absorption & « Scavengers »~~

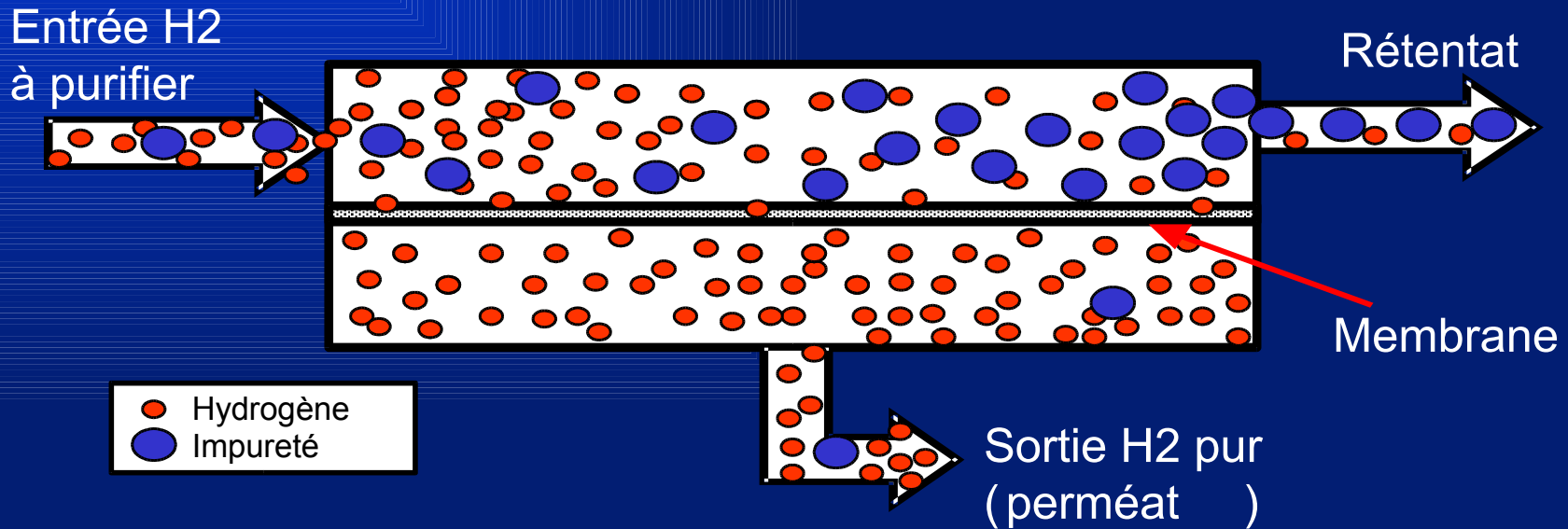
| Gaz       | T° ébullition<br>° C |
|-----------|----------------------|
| Hydrogène | - 249,4              |
| Azote     | - 195,8              |
| CO        | - 191,5              |
| Argon     | - 185,9              |
| Méthane   | - 161,5              |

- **Techniques : condensation, distillation, absorption**
- **Caractéristiques principales**
  - **Prétraitement**
  - **Pureté H<sub>2</sub> → 98-99 %**
  - **Couplage possible avec PSA**
  - **Rendement élevé**
  - **Grosses capacités, high-tech**



- PSA (Pressure Swing Adsorption)
  - Adsorbants : charbon actif, zéolithe, gel de silice, ...
  - Pureté H<sub>2</sub> → 99,9999 % & Rendement H<sub>2</sub> : 70-90 %
  - Cycles courts (3 ' à 10 ')
  - 3 à 12 adsorbateurs
  - Sensibilité aux « poisons »
  - Capacités : 100 - 100.000 m<sup>3</sup>/h
- TSA (Température Swing Adsorption)
  - Elimination de faibles quantités (<< 1 %)
  - Cycles longs (> 8 h)





- Technique : perméation gazeuse
- Caractéristiques principales
  - Modulaire
  - Capacité = nombre de modules
  - Rendement H<sub>2</sub> : 1 étage de séparation → « bulk removal »
  - Pureté H<sub>2</sub> : fonction du type de membrane

## Membranes

### \* Polymères (applications industrielles)

- P → 15 MPa, T → 100° C
- Modules compacts → 10.000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>
- Pureté H<sub>2</sub> → Sélectivité

### \* Métalliques (industrialisation en cours)

- Pd - Ag; T → 400° C
- Pureté H<sub>2</sub> → 100 %
- Sensible aux poisons : H<sub>2</sub>S...
- Coût élevé (Pd ≅ Au)

### \* Autres (en développement)

- Céramiques, Céramique/métal, Zéolithe...

- **Transport de l'hydrogène**
  - sous pression par pipe (20 à 100 bars)
  - liquéfié (transport cryogénique)
  - fabrication in-situ
- **Stockage de l'hydrogène**
  - **Stockage massif**
    - » cavités naturelles ou artificielles
    - » sous forme d'alcool (MeOH)
  - **Stockage de faible quantité**
    - » pressurisé (350 à 700 bars)
    - » liquéfié
    - » hydrures métalliques
    - » nanostructures de carbone



# Production d'hydrogène: éléments économiques

| Source primaire d'énergie       | Coût de l'H2 (\$/GJ) | Coût de l'e- (c/kWh) |
|---------------------------------|----------------------|----------------------|
| Gaz naturel SR                  | 5 à 8                |                      |
| Oxydation partielle des résidus | 7 à 11               |                      |
| Naphta SR                       | 9,4                  |                      |
| Charbon                         | 10 à 12              |                      |
| Biomasse                        | 9 à 17               |                      |
| Électrolyse                     |                      |                      |
| Réseau                          | 25                   | 4                    |
| Photovoltaïque                  | 37 à 76              | 10 à 21              |
| Solaire thermique               | 45 à 73              | 8 à 13               |
| Éolien                          | 30 à 46              | 5,4 à 8,8            |

### Applications fixes :

- Applications domestiques
- Applications professionnelles

### Utilisation finale

génération d'électricité  
co-génération

### Convertisseur

PAC  
MCI  
Turbines

### Applications Mobiles :

- Transport
- Électroniques grand public

VL, PL, Trains, bateaux :  
génération d'électricité  
travail mécanique

Téléphone portable ...:  
génération d'électricité

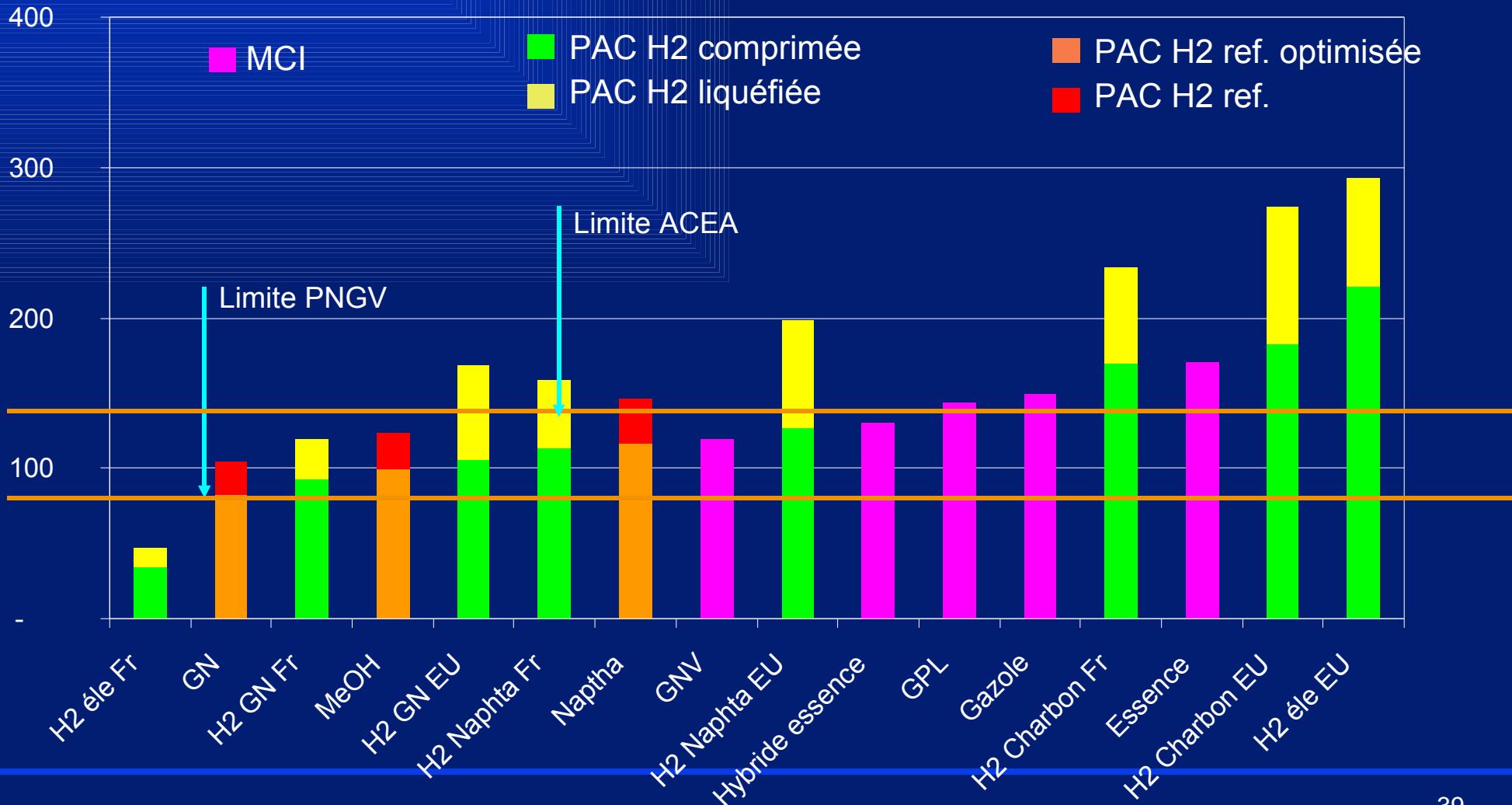
PAC  
MCI



# Utilisation

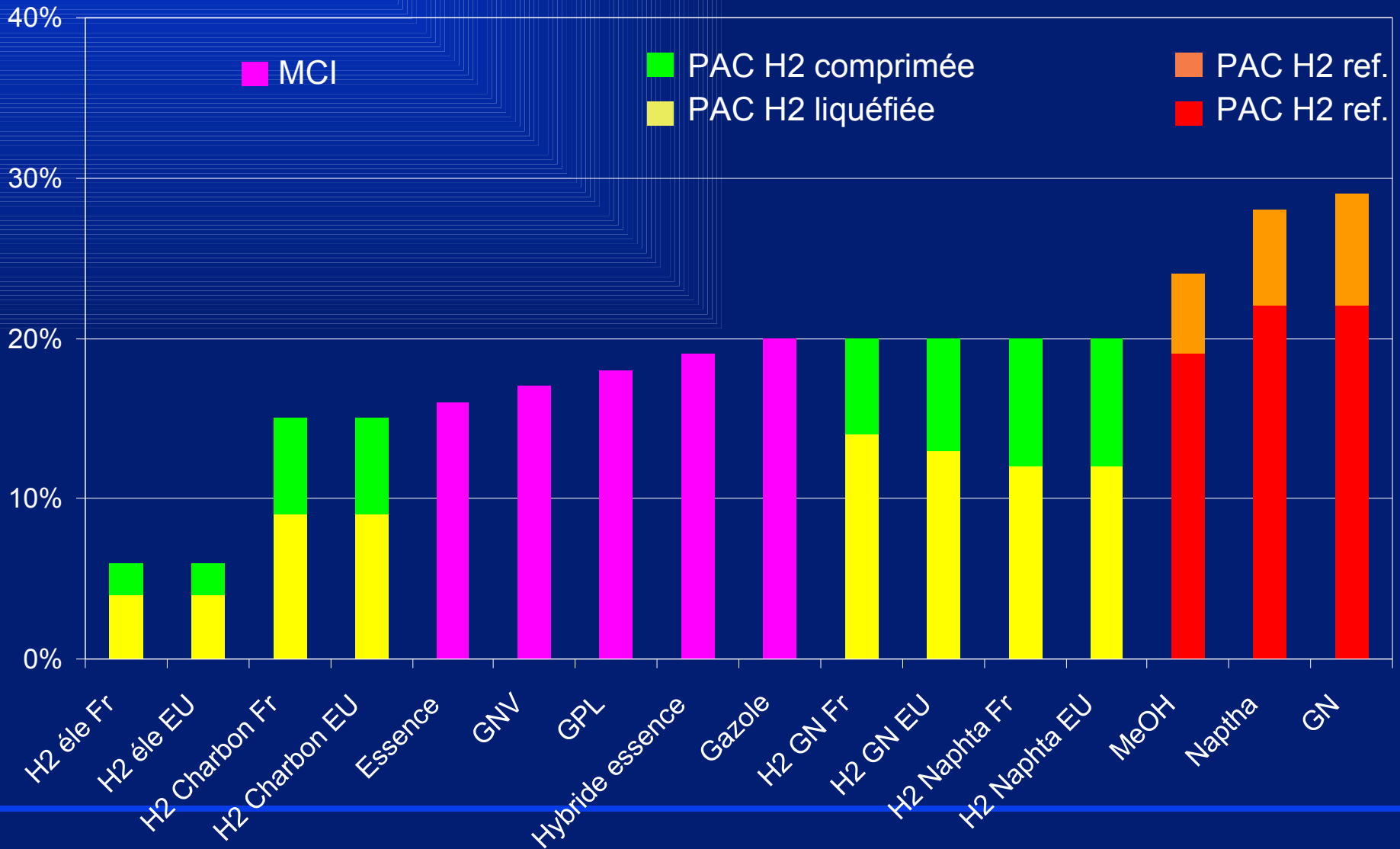
## Applications fixes : analyses de la concurrence

|                                | Aujourd'hui  |                        | Demain       |                        |
|--------------------------------|--------------|------------------------|--------------|------------------------|
|                                | Cout (\$/kW) | Efficacité énergétique | Cout (\$/kW) | Efficacité énergétique |
| <b>Production décentralisé</b> |              |                        |              |                        |
| Micoturbines                   | 350 - 1250   | 28%                    | 300          | 37%                    |
| MCI                            | 200 - 800    | 32%                    | 200-500      | 42%                    |
| Moteur stirling                | 400          | 30%                    | 200          | 40-45%                 |
| Petite turbines à gaz          | 300-870      | 35%                    | 300          | 45%                    |
| Moteur diesel                  | 200-250      | 40%                    | 200          | 48%                    |
| PEMFC                          | 3000         | 30-40%                 | 60           | 40-50%                 |
| SOFC                           | -            | -                      | 1300         | 60-70%                 |
| Photovoltaïques                | 7000         | -                      | 3000-5000    | -                      |
| Eolien                         | 940-1400     | -                      | 760-1000     | -                      |
| <b>Production centralisé</b>   |              |                        |              |                        |
| Turbines à gaz                 | <200         | 35%                    | <200         | 45%                    |
| CC                             | 500          | 57%                    | 350          | 62-63%                 |
| charbon pulvérisé              | 1300         | 43%                    | 900          | 46-50%                 |
| Charbon lit fluidisé           | 1800         | 42%                    | 1200         | 41-47%                 |



# Analyse des filières énergétiques “du puits à la roue”

## Résultats : rendement énergétique





# Conclusion

## L'hydrogène, vecteur énergétique du futur ?

---

### Principales qualités :

- Un vecteur respectueux de l'environnement :
  - certaines filières hydrogène ont de bons rendements ;
  - certaines filières hydrogène rejettent peu de polluants à l'atmosphère ;
  - il est un intermédiaire important dans le cadre de la mise en place de filières énergétiques décarbonées.

### Principaux défauts :

- Vecteur énergétique dont le coût de production peut être élevé
- Gaz très volatile : difficulté de distribution et de stockage notamment
- Inexistence des structures de production et de distribution de masse
- Dépendant du développement des PAC (technique et coût)

# Conclusion

## L'hydrogène, vecteur énergétique du futur ?

Scénario de pénétration de l'H<sub>2</sub> ex-renouvelable : A quel échéance ?

