

# 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**



# Environnement et ressources énergétiques

## Deux préoccupations majeures

---

- **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 ?**



# Introduction : l'hydrogène H<sub>2</sub>

---

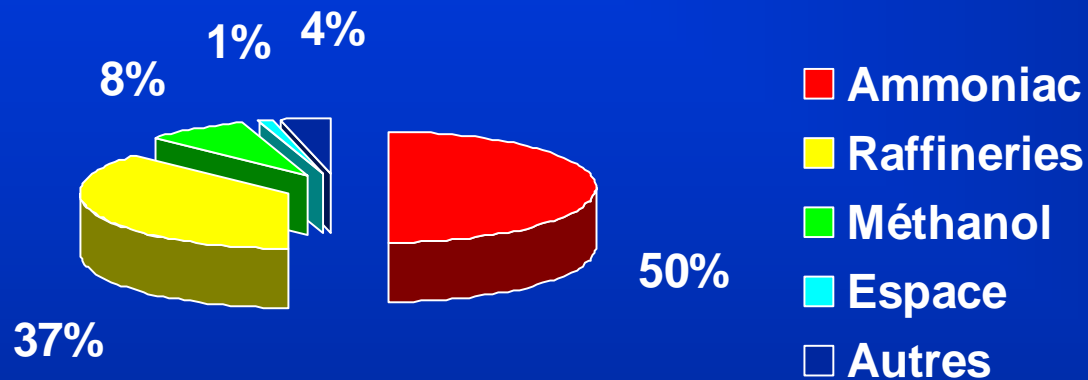
- L'élément le plus abondant de la planète
- La molécule gazeuse la plus énergétique
  - 120 MJ/kg (≈ 50 MJ/kg pour le gaz naturel)
- Le gaz le plus léger (grande vitesse de diffusion)
- Un gaz ni polluant ni toxique dont la combustion ne génère que de l'eau

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



# Introduction: les usages de l'hydrogène aujourd'hui



- **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 ?



# Besoins et sources d'hydrogène en raffinerie

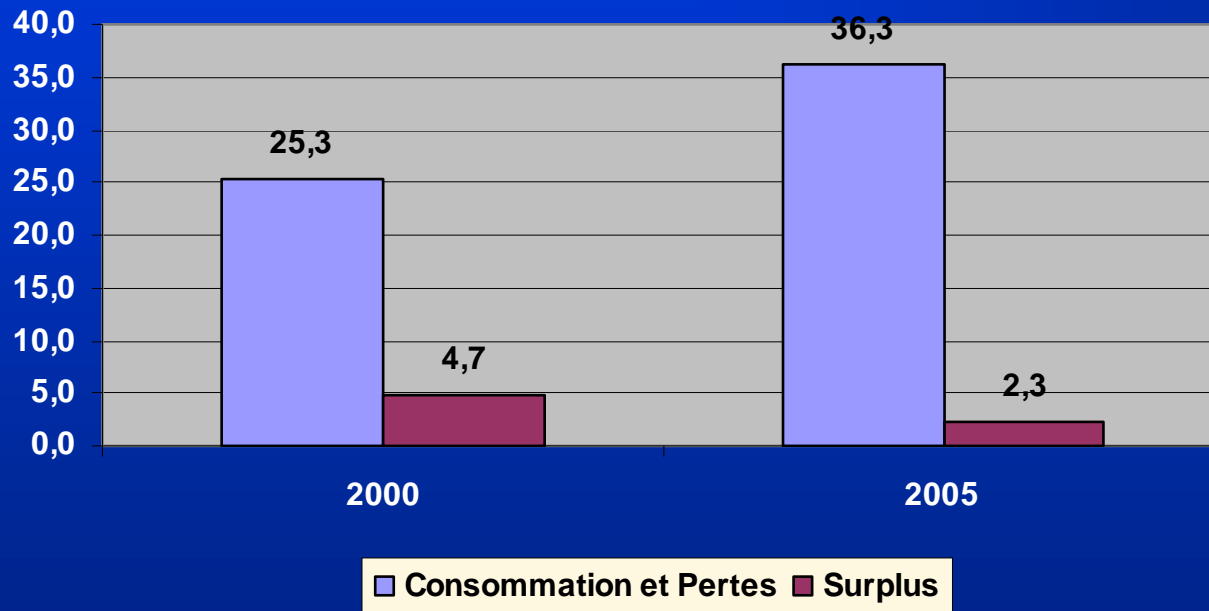
---

- **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**



# Hydrogène : les besoins de la raffinerie

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



Balance H2 du raffinage en Europe :

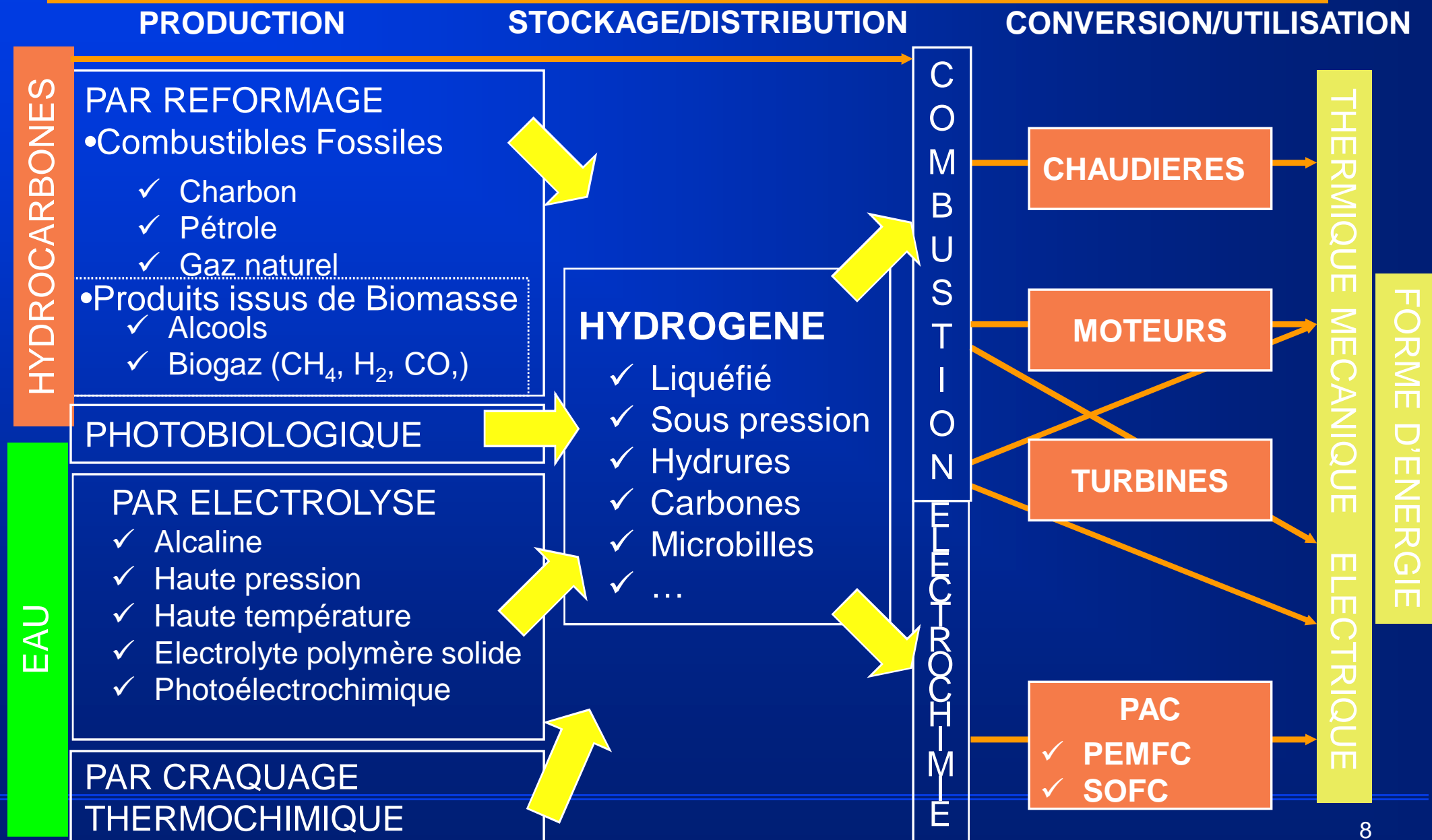
**30,0 GNm3** (2,7 Mt/an) en 2000

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



# Production conventionnelle à partir d'hydrocarbures

---

- ☞ Schéma réactionnel
- ☞ Etapes nécessaires pour arriver à l'hydrogène
- ☞ Matières premières (charges) utilisées
- ☞ Procédés/technologies mis en jeux
- ☞ 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<sub>2</sub>O/C : mini 0.6 (contraintes liées au lit catalytique : suies)

## Autotherme : type de charges

- idem steam reforming (catalyseur à base de Ni)



# Production conventionnelle à partir d'hydrocarbures

---

## 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



# Production d'H<sub>2</sub> à partir de charges non fossiles

---

- **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
  - ....



## Production d' $H_2$ à partir de charges non fossiles

---

- 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.



# Production d'H<sub>2</sub> par reformage du Méthanol

---

## 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

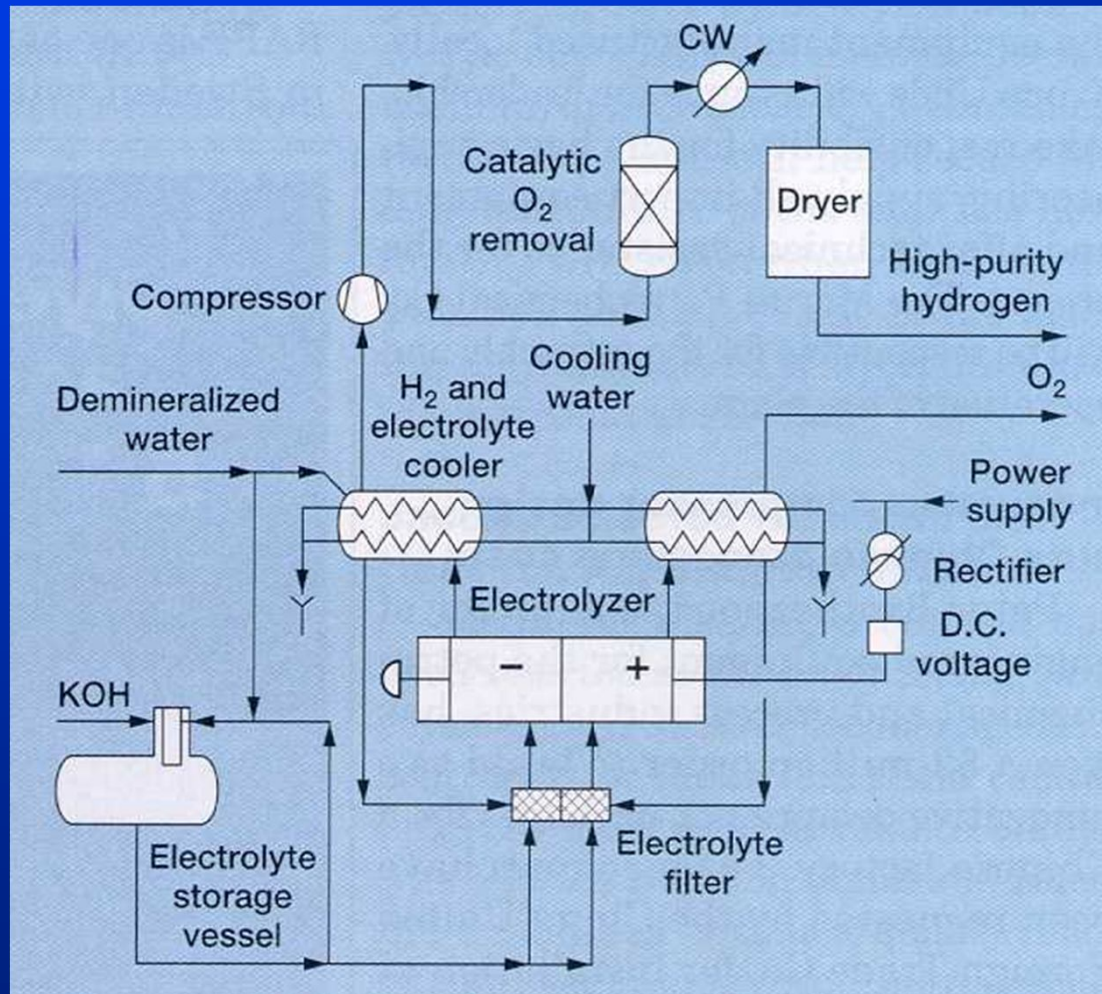
## Principe :



## 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 :

- deOxo 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





# Production d'H<sub>2</sub> par électrolyse de l'eau

---

## 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<sub>2</sub>



# Production d'H<sub>2</sub> par craquage thermique de l'eau

---

## 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
- Systèmes 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)**



# Purification d'hydrogène : techniques physiques

- 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

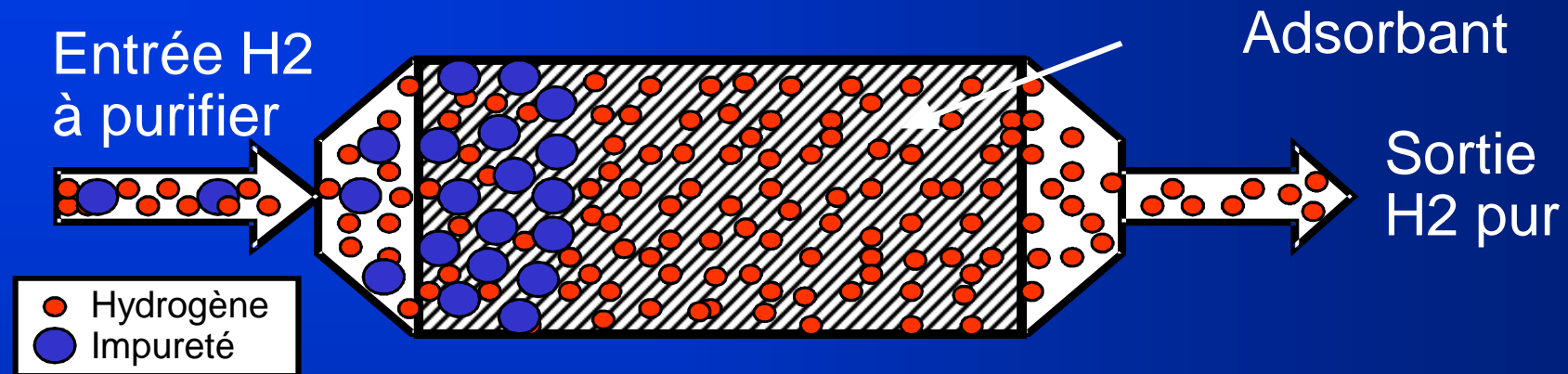
- Spécificités CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S → absorption & « Scavengers »



# Purification d'hydrogène par cryogénie

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

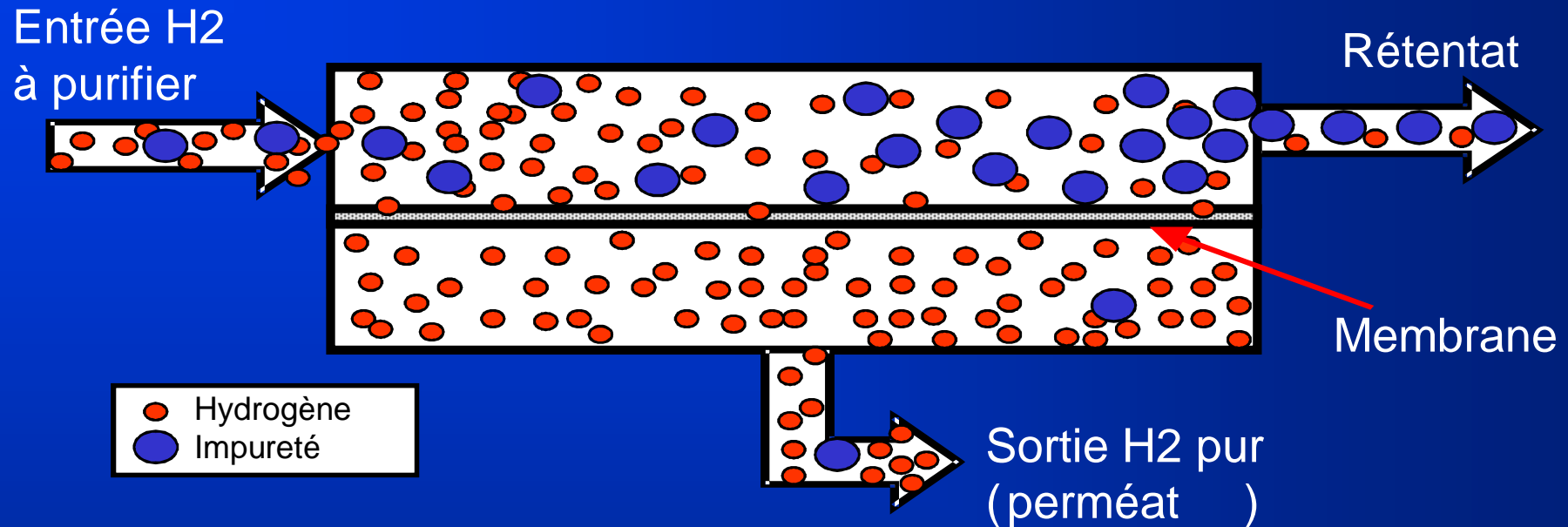
- **Techniques : condensation, distillation, absorption**
- **Caractéristiques principales**
  - **Prétraitement**
  - **Pureté H<sub>2</sub> → 98-99 %**
  - **Couplage possible avec PSA**
  - **Rendement élevé**
  - **Grosses capacités, high-tech**



- 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 adsorbeurs
  - 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)



# Purification d'hydrogène par membranes



- 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



# Purification d'hydrogène par membranes (suite)

---

## 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



# Utilisation

## Electricité/PAC, un couple au cœur de la problématique hydrogène

### 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

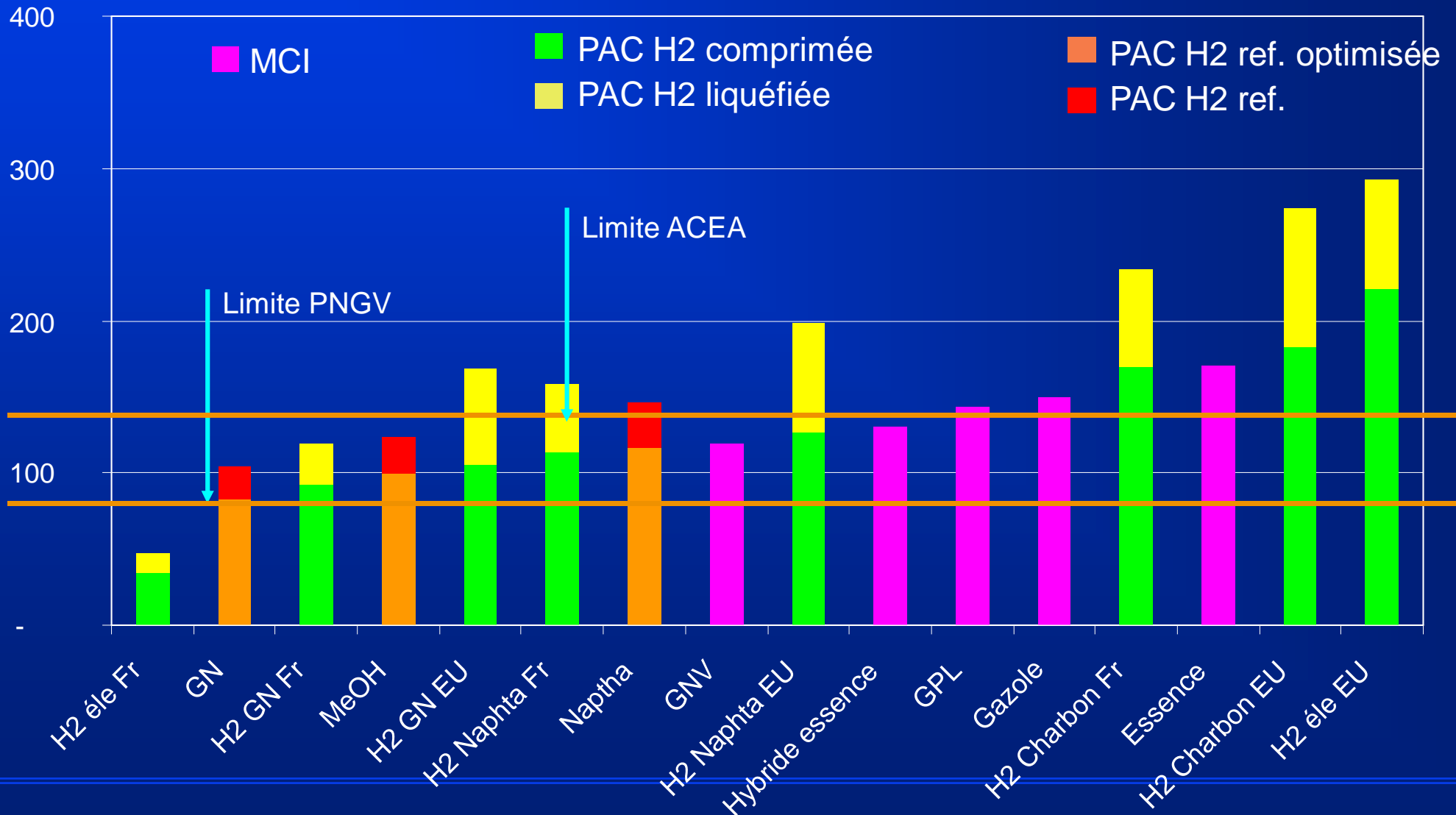
## Applications fixes : analyses de la concurrence

	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”

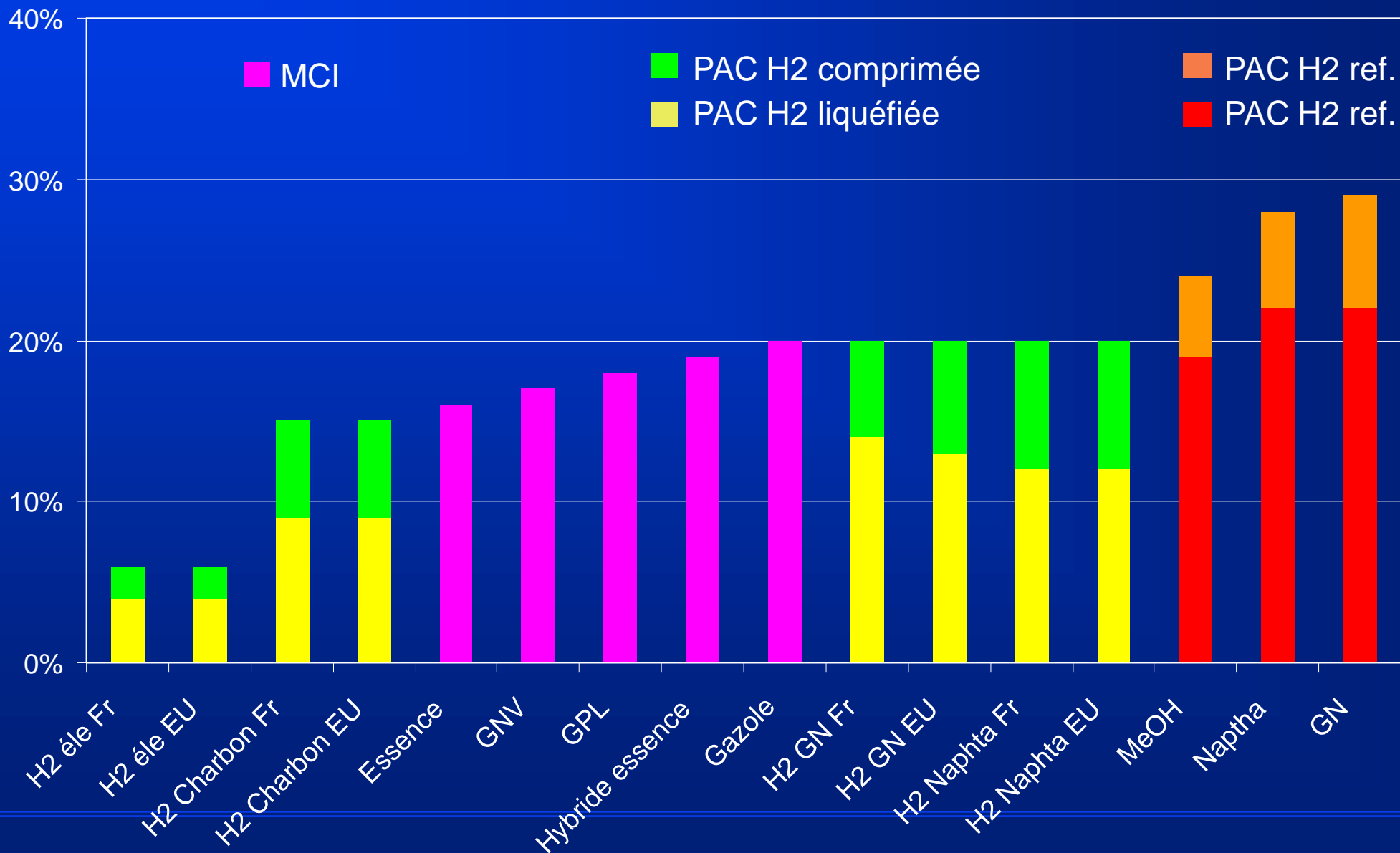
## Résultats : émission de CO2 en g/km





# 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 ?

