



PRODUCTION D'HYDROGÈNE A PARTIR DES COMBUSTIBLES FOSSILES

Sommaire

Préambule

1. La production d'hydrogène par vaporeformage
 - 1.1 Le vaporeformage de gaz naturel
 - 1.2 Le vaporeformage de coupes pétrolières légères
 - 1.3 Investissement, consommation d'utilités et rendement énergétique
2. La production d'hydrogène par oxydation partielle
 - 2.1 Oxydation partielle de résidus pétroliers lourds
 - 2.2 Oxydation partielle de gaz naturel
 - 2.3 Investissement, consommation d'utilités et rendement énergétique
3. Perspectives d'évolution
 - 3.1 Le reformage autotherme
 - 3.2 Le reformage du méthanol
 - 3.3 Pyrolyse à la vapeur d'eau et reformage plasma
 - 3.4 La captage et stockage géologique du CO₂
 - 3.5 Production d'hydrogène à petite échelle

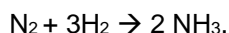
Références et bibliographie utile

Préambule

De par leur disponibilité, leur prix, leur intégration dans le raffinage et la pétrochimie et leur bonne réactivité chimique, plus de 90% de la production d'hydrogène est actuellement assurée à partir d'hydrocarbures. Sans surprise, la matière première dominante est, de loin (sauf en Chine et en Inde), le gaz naturel constitué principalement de méthane. D'autres matières premières fossiles sont utilisées puisqu'elles contiennent aussi de l'hydrogène libérable grâce à l'énergie qu'elles peuvent facilement fournir par oxydation.

En dehors de la coproduction d'hydrogène en raffinage et pétrochimie, les procédés les plus attractifs de transformation d'hydrocarbures en hydrogène passent par le **gaz de synthèse**, mélange de **CO + H₂**. Cependant le choix du procédé de fabrication optimal est intimement lié à l'utilisation finale du gaz de synthèse, car la majorité de l'hydrogène produit dans le monde est captif ; il conduit alors, dans des unités intégrées, à l'ammoniac et ses dérivés ou bien au méthanol.

Dans tous ces cas, les synergies sont habilement exploitées pour minimiser les coûts d'énergie et d'investissement afin de renforcer la compétitivité du produit final. Ainsi la production d'ammoniac - qui représente encore près de 38% des débouchés de l'hydrogène au niveau mondial, tous moyens de production confondus, juste derrière le raffinage, en forte augmentation avec près de 44% - exige, après la fabrication du gaz de synthèse, un reformage secondaire à l'air qui consomme l'oxygène de l'air en oxydant le monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone (CO₂) tout en fournissant les quantités appropriées d'azote (N₂) permettant la synthèse :



Près de la moitié de l'ammoniac produit dans le monde sort des usines intégrées d'ammoniac/urée qui utilisent le CO₂ produit dans les étapes précédentes où la plus grande partie des atomes de carbone est transformée en dioxyde de carbone.

La recherche de synergies et la quête de l'effet d'échelle resteront les règles d'or des nouvelles voies passant par le carrefour stratégique qu'est en train de devenir le gaz de synthèse. Deux d'entre elles ont un potentiel de développement considérable car elles débouchent respectivement sur les carburants et sur la production d'électricité :

- La voie GtL (*Gas to Liquid*) conduisant aux carburants de synthèse à partir du gaz naturel, et la voie CtL (*Coal to Liquid*) conduisant aux mêmes carburants de synthèse à partir de charbon.
- La voie IGCC (*Integrated Gasification Combined Cycle*) fournissant, à partir de résidus pétroliers lourds ou de charbon, un gaz combustible propre (mélange de CO et H₂) susceptible d'être utilisé dans des turbines à gaz.

Le dynamisme industriel dans ce secteur est une incitation à de gros efforts de R&D susceptibles de bouleverser les hiérarchies en place mais aussi de mettre la barre toujours un peu plus haute pour les prétendants à une part importante de ce marché prometteur. Les technologies existant au niveau industriel pour la production de gaz de synthèse sont aujourd'hui :

- Le vaporeformage d'hydrocarbures légers
- L'oxydation partielle d'hydrocarbures variés, de charbon et de biomasse (la biomasse n'est plus abordée dans la suite du texte)
- Le reformage autotherme, qui est une combinaison des deux précédentes (hydrocarbures légers uniquement)

Les technologies dominantes pour la préparation d'un hydrogène pur à partir du gaz de synthèse disponible, et après conversion du CO en hydrogène et CO₂ (*water gas shift*), sont :

- La purification sur tamis moléculaire avec PSA (*Pressure Swing Absorber*)
- La purification par méthanisation
- La purification par cryogénie ou par membranes

1. La production d'hydrogène par vaporeformage

Le reformage à la vapeur consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures en gaz de synthèse (mélange H₂, CO, CO₂, CH₄ et H₂O) par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur au nickel (*source [1] ; bibliographie ci après*). Cette transformation a lieu à haute température (840 à 920°C) et à pression modérée (de l'ordre de 20 à 30 bars).

Cette transformation peut être suivie par différentes opérations qui conduisent à la production d'hydrogène [10] mais aussi, on l'a vu, à l'obtention de carburant de synthèse. Dans ce dernier cas, toutefois, on associe le reformage à la vapeur à une unité d'oxydation partielle d'hydrocarbures lourds afin de disposer d'un mélange de gaz de synthèse aux propriétés adéquates vis-à-vis de la synthèse de carburants (H₂/CO=2 environ).

Dans tous les cas, la charge d'une unité de vaporeformage peut être du gaz naturel, du méthane, voire du naphta (le naphta est une fraction pétrolière liquide utilisée soit pour produire de l'essence après une étape de raffinage, soit comme charge des complexes pétrochimiques.). Le gaz naturel constitue la charge de référence du vaporeformage.

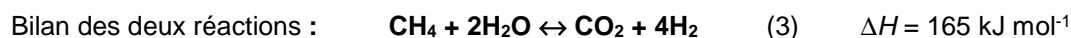
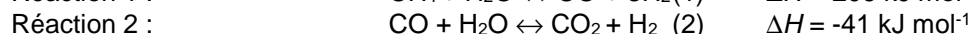
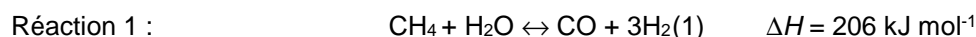
1.1. Le vaporeformage de gaz naturel

Le gaz naturel contient essentiellement du méthane. Toutefois, il doit généralement être désulfuré avant d'être dirigé vers l'unité de vaporeformage.

1.1.1. Principales réactions chimiques

Pour maximiser la production d'hydrogène, les deux principales réactions chimiques à mettre en œuvre sont la production de gaz de synthèse et la conversion du CO. On notera que ces réactions sont *thermodynamiquement équilibrées*, ce qui signifie que même si on laisse tout le temps nécessaire à la réaction chimique pour s'effectuer, une partie de la charge ne réagit pas et reste

mélangée aux produits. Dans le cas du vaporeformage, ceci se traduit par une fraction significative de méthane (CH₄) et de monoxyde de carbone (CO) en sortie d'unité.



La réaction 1 correspond au vaporeformage proprement dit. Elle est endothermique et se caractérise par un rapport H₂/CO généralement compris entre 3 et 5 en fonction de la qualité de la charge, des conditions de température et de pression retenues pour le dimensionnement du réacteur, et du rapport vapeur/carbone à l'entrée du réacteur.

Au niveau du réacteur, les conditions opératoires à mettre en oeuvre sont plus ou moins sévères et dépendent notamment du mode de purification final de l'hydrogène.

La réaction 2 correspond à la conversion du CO (ou *water gas shift*). Elle est légèrement exothermique et plus ou moins complète, selon qu'elle est effectuée en 1 ou 2 étapes. Globalement, le bilan des deux réactions précédentes est endothermique. On peut mentionner également que le gaz de synthèse, après conversion du CO, contient en moyenne 16 à 25% en volume de CO₂. Les deux étapes suivantes consistent à séparer le CO₂ et l'hydrogène puis à éliminer les dernières traces d'impuretés. Comme précédemment, ces étapes dépendent du mode de purification final de l'hydrogène.

1.1.2. Purification du gaz de synthèse

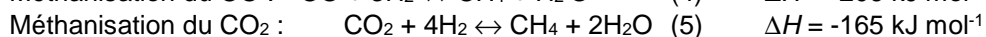
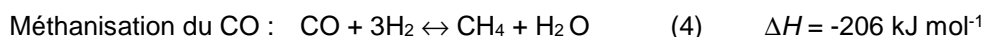
Deux technologies sont, ou ont été, principalement utilisées pour amener le gaz de synthèse post conversion à la pureté requise :

- Le PSA (*Pressure Swing Adsorption*) qui est basé sur l'adsorption sélective des impuretés (principalement CO, CO₂, CH₄) sur un tamis moléculaire,
- La méthanisation, qui consiste en la transformation catalytique du CO en méthane, précédée d'une étape d'élimination du CO₂.

Bien que la méthanisation ait été utilisée depuis très longtemps en aval des vaporeformeurs, elle semble aujourd'hui supplantée par le PSA qui présente l'avantage de produire un hydrogène très pur, pour un investissement modéré (avec toutefois une légère différence de rendement en sa défaveur).

- La voie **PSA** ne comporte pas d'étape de décarbonatation. Autrement dit, la purification de l'hydrogène (par adsorption des impuretés sur des lits de tamis moléculaire) est effectuée directement sur le gaz de synthèse qui contient 65 à 70% d'hydrogène, après conversion du CO. Il est possible d'obtenir une pureté d'hydrogène de 99,9% et au delà quelle que soit la charge. Les gaz de purge du PSA sont valorisés comme combustible dans les brûleurs du four de vaporeformage. Par conséquent, il suffit d'appliquer aux réacteurs des conditions opératoires modérées, qui conduisent à une teneur en méthane résiduel de 3 à 8%.
- Dans la voie **méthanisation**, les conditions opératoires à appliquer au réacteur de vaporeformage sont sévères afin d'obtenir un hydrogène de pureté supérieure à 97% en volume. Contrairement au PSA, cette étape de purification ne produit pas de gaz de purge utilisable comme combustible dans le four de vaporeformage. Celui-ci est donc alimenté par un apport direct de méthane.

Deux étapes distinctes se succèdent : la décarbonatation et la méthanisation. (voir Tableau 1)
Lors de la première étape, qui consiste à éliminer le CO₂, des procédés aux éthanol-amines ou aux carbonates sont utilisés. Le CO₂ restant ne représente plus que 0,005 à 0,1% en volume. Lors de la seconde étape, la méthanisation du CO et CO₂ résiduels est effectuée. Les teneurs finales sont alors inférieures à 0,001%.



(voir Tableau 1 et figure 1)

1.2. Vaporeformage de coupes pétrolières légères

Le vaporeformage peut convertir des charges hydrocarbonées légères (cf. [5]). Le naphta représente la charge la plus lourde acceptable pour une production à l'échelle industrielle (voir Tableau 2).

1.3. Investissement, consommation d'utilités et rendement énergétique

L'investissement, la consommation d'utilités (c'est-à-dire les consommations d'énergie autres que l'énergie contenue dans la charge de l'unité : électricité, vapeur, fuel) et le rendement énergétique d'une unité de vaporeformage dépendent bien entendu du schéma de purification considéré et de la technologie retenue. Le Tableau 3 présente les chiffres d'une unité type avec purification de l'hydrogène par PSA.

Tableau 1 - Les étapes du vaporeformage pour les voies méthanisation et PSA

Etape	Méthanisation	PSA
1 - Production de gaz de synthèse (vaporeformage)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (1)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (1) (CH_4 résiduel 3 à 8% vol)
2 - Conversion du CO en H₂ et CO₂ (water-gas shift unit)	Conversion en 2 étapes $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (2) (CO résiduel 0,3 à 0,8% vol)	Conversion en 1 étape $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (2) (CO résiduel 1% ou 2 à 3% vol)
3 - Elimination du CO₂	Décarbonatation - amines (MDEA ou MEA) - carbonate chaud (CO ₂ résiduel 0,005 à 0,1% vol)	-
4 - Purification de l'H₂	Méthanisation du CO et CO ₂ résiduaires $\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (4) $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (5) (CO et CO ₂ résiduels < 10 ppm)	Adsorption sélective (PSA)
Remarques : - Pureté de l'H ₂ - Taux de récupération de l'H ₂ (à partir du gaz de synthèse)	95 à 98% ~98%	99,9% 85 à 90%

Note : Les principales impuretés sont le méthane, le CO et le CO₂. La voie PSA permet d'obtenir un hydrogène plus pur mais en quantité légèrement inférieure à la voie méthanisation. Compte tenu du fait que l'hydrogène « perdu » dans l'étape de purification au PSA est réutilisé comme combustible dans le four principal à la place de méthane, la différence de rendement global entre le PSA et la méthanisation est néanmoins très faible.

Tableau 2 - Composition typique du gaz de synthèse obtenu par vaporeformage (avant conversion du CO) selon la nature de la charge

Matière première	Gaz naturel % volume (sur gaz sec)	Naphta % volume (sur gaz sec)
H ₂ /CO	4.3	3.0
CH ₄	7.5	5.4
CO	16.4	21.6
CO ₂	5.6	7.8
H ₂	70.2	65.2
N ₂	0.3	0.0

Note : En pratique, ces compositions peuvent varier selon les particularités de la technologie de vaporeformeur (notamment le rapport H₂/CO qui couvre toute la gamme entre 3/1 et 6/1).

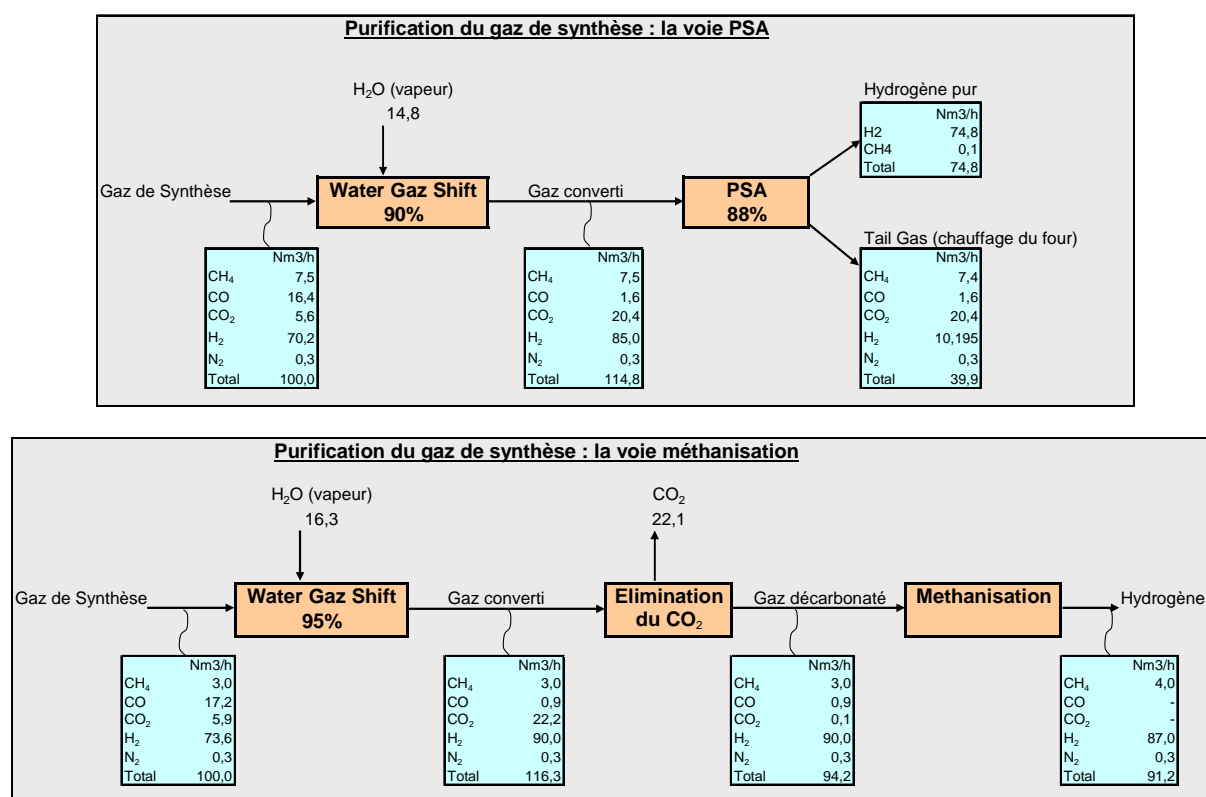


Figure 1 – Bilan matière comparé des deux voies de purification de l'hydrogène

Tableau 3 - Données économiques d'une unité de vaporeformage (Bases : 1er trimestre 2008 mais toujours valable en 2014)

Capacité	60 000 Nm ³ /h d'hydrogène (99,9% volume) soit 45300 t/an d'hydrogène (8400 h de fonctionnement annuel)
Charge	Gaz naturel soit environ 900 GJ/h (charge réacteur + complément de combustible)
Schéma	PSA (Taux de récupération H ₂ = 88%)
Investissement	75 M€ (+5% si la charge est du GPL, +7% Naphta)
Coût fixe (entretien, personnel, frais généraux et assurances)	330 €/h
Consommation d'utilités	- Electricité 1 500 kWh/h - Vapeur haute pression production nette de 45 t/h - Combustible (inclus dans la charge) - Catalyseur 66 €/h
Rendement énergétique	H ₂ /gaz naturel = 72% en pouvoir calorifique inférieur (PCI) (H ₂ +vapeur nette)/(Gaz naturel + électricité) = 82% en PCI
Emissions de CO₂ par tonne d'hydrogène produite	environ 9.3 tonnes (hors crédit CO ₂ lié à la vapeur produite et hors production de l'électricité consommée)
Coût de l'hydrogène (base Europe)	Environ 1600€/t (13.4€/GJ) pour 12% de retour sur investissement et une durée de projet de 15 ans

2. La production d'hydrogène par oxydation partielle

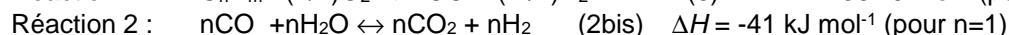
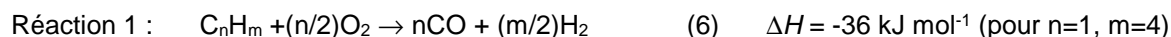
L'oxydation partielle peut être effectuée sur des produits plus ou moins lourds allant du gaz naturel aux résidus lourds, au charbon ou à la biomasse. D'un point de vue économique, l'utilisation de ces charges lourdes pour une production d'hydrogène ne se justifie que lorsque le surcroît d'investissement par rapport au vaporeformage est compensé par le moindre coût de la matière première, résidus pétroliers lourds, coke de pétrole ou charbon par exemple.

A haute température (classiquement de 900 à 1500 °C) et à pression élevée (classiquement 20 à 60 bars), en présence d'oxygène en tant qu'oxydant et d'un modérateur de température (la vapeur d'eau), l'oxydation partielle des hydrocarbures conduit, à l'instar du vaporeformage, à la production de gaz de synthèse. En revanche, la réaction est exothermique et se déroule (en général) sans catalyseur. Depuis les années 40 avec le procédé Lurgi, de nombreuses technologies de gazéification existent au stade industriel. Les deux technologies majeures sont les procédés Shell et Texaco.

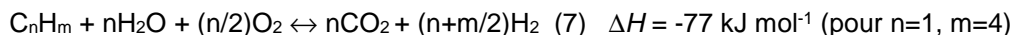
2.1. Oxydation partielle de résidus pétroliers lourds

Les deux principales réactions sont la production de gaz de synthèse (réaction globale simplifiée représentée par l'équation (6) et la conversion du monoxyde de carbone (équation (2bis)). Tout comme dans le vaporeformage, la plupart des réactions mises en œuvre dans les procédés d'oxydation partielles sont équilibrées, à l'exception notable de la réaction 1 (oxydation proprement dite), quasi-totale dans les conditions de haute température qui règnent dans le réacteur.

Un résidu sous vide type contient plus d'une cinquantaine d'atomes de carbone par molécule. Il est symbolisé ici par la chaîne hydrocarbonée C_nH_m , qui correspond à un rapport H/C égal à m/n .

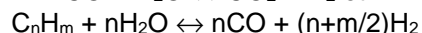
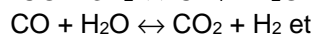
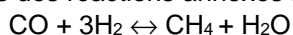


Bilan des deux réactions :



La réaction 1 correspond à l'oxydation partielle proprement dit. C'est en fait une combustion menée en défaut d'oxygène par rapport à la stoechiométrie totale. Elle est exothermique. Elle représente le résultat global d'un grand nombre de réactions qui conduisent principalement à la formation de CO et d' H_2 mais aussi de : H_2O , C (suie) et CH_4 .

On peut mentionner quelques unes des réactions annexes :



Avant conversion du CO, une composition typique (en volume) du gaz de synthèse est la suivante (Tableau 4)

**Tableau 4 – Composition classique d'un gaz de synthèse
(Charge : résidu pétrolier lourd)**

	(gaz sec)
H ₂ /CO	0.9
CH ₄	0.3
CO	49.4
CO ₂	4.8
H ₂	43.5
N ₂ + Ar	0.3
H ₂ S+COS	1.7

Note : Le rapport H₂/CO du gaz de synthèse dépend non seulement du rapport H/C de la charge, mais également de la température, de la pression, ainsi que de la quantité de vapeur haute pression introduite dans le réacteur (dont le volume est le plus souvent dicté par des impératifs technologiques). Pour des résidus pétroliers lourds, ce rapport varie entre 0.5 et 1.

Remarquons que le gaz de synthèse contient souvent des produits soufrés. En effet, le soufre contenu initialement dans la charge – résidus lourds pétroliers notamment - est converti essentiellement en H₂S et un peu en COS. C'est pourquoi ces deux produits se retrouvent dans le gaz de synthèse, qu'il faut donc désulfurer. Selon le procédé d'oxydation partielle utilisé, cette désulfuration est effectuée avant (Shell) ou après (Texaco) l'étape de conversion du CO.

Les technologies Shell et Texaco, relatives à la réaction 1, comprennent un brûleur, une section de récupération thermique (une chaudière qui génère de la vapeur pour Shell et un schéma de refroidissement par trempé pour Texaco) et une section d'élimination des suies. Selon le procédé utilisé, le gaz de synthèse obtenu diffère au niveau de sa teneur en eau et de sa température.

Quelle que soit la technologie choisie, la réaction 2 de conversion du CO est poussée au maximum réaliste (car contrairement au vaporeformage, l'oxydation partielle n'a pas besoin de la chaleur dégagée par la combustion des fractions de CO n'ayant pas été converties en H₂ dans le deuxième réacteur); Cette conversion est par ailleurs similaire à celle déjà décrite dans le cas du vaporeformage.

Les deux étapes suivantes sont la décarbonatation et la purification de l'hydrogène par méthanisation ou par adsorption. Dans le cas de l'adsorption, l'unité de décarbonatation n'est pas toujours requise. Ces deux étapes sont quasiment identiques pour les technologies Texaco et Shell. (voir Tableau 5)

Tableau 5 - Les étapes de l'oxydation partielle pour les technologies Texaco et Shell

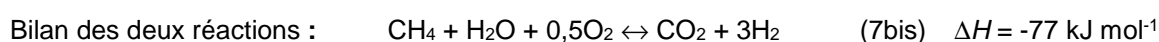
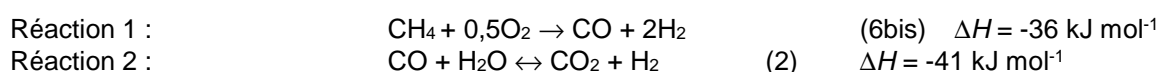
Etape	Texaco (Trempe)	Shell (Chaudière de récupération)
1 - Production de gaz de synthèse (oxydation partielle)	$C_nH_m + (n/2)O_2 \rightarrow nCO + (m/2)H_2$ (6)	$C_nH_m + (n/2)O_2 \rightarrow nCO + (m/2)H_2$ (6)
2 - Conversion du CO en H₂ et CO₂ + désulfuration	$nCO + nH_2O \leftrightarrow nCO_2 + nH_2$ (2bis) puis désulfuration	désulfuration puis $nCO + nH_2O \leftrightarrow nCO_2 + nH_2$ (2bis)
3 - Elimination du CO₂ (étape optionnelle)	Décarbonatation	Décarbonatation
4 - Purification de l'H₂	Méthanisation ou PSA	Méthanisation ou PSA
<ul style="list-style-type: none"> • Méthanisation du CO et CO₂ résiduaire ou • PSA* 	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ (4) $CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$ (5) Adsorption sélective	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ (4) $CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$ (5) Adsorption sélective
Remarques		
- Pureté de l'H ₂ - Taux de récupération de l'H ₂ (à partir du gaz de synthèse)	99,9% (PSA) 80 à 85% (PSA)	99,9% (PSA) 80 à 85% (PSA)

* La décarbonatation n'est pas nécessaire si le gaz de purge du PSA à faible PCI (2500 kJ/Nm³) peut être utilisé comme combustible dans l'unité.

2.2 Oxydation partielle de gaz naturel

Le procédé d'oxydation partielle de gaz naturel n'est généralement pas utilisé pour la production d'hydrogène : On lui préfère le plus souvent la technologie de vaporeformage décrite plus haut. En revanche, on peut se tourner vers l'oxydation partielle de gaz naturel pour des applications en chimie, quand on recherche un ratio H₂/CO légèrement inférieur à 2.

La charge est essentiellement composée de méthane. Les équations précédentes (6), (2bis) et (7)) deviennent, avec n=1 et m=4 :



La réaction 1 est exothermique et donne, selon les conditions du procédé, un rapport H₂/CO compris entre 1.6 et 1.9.

La réaction 2 est également exothermique

Pour le bilan des deux réactions, le rendement obtenu en hydrogène par rapport au méthane est classiquement de l'ordre de 27% poids. Remarquons que ce rendement est moins bon que celui obtenu avec la voie vaporeformage (30% poids).

Les étapes suivantes de décarbonatation et de purification de l'hydrogène sont identiques à celles déjà analysées précédemment pour le vaporeformage.

2.3. Investissement, consommation d'utilités et rendement énergétique

Les chiffres suivants représentent une unité d'oxydation partielle standard sur charge liquide. Des différences non négligeables ne sont pas à exclure, notamment en terme de consommation ou de production d'utilités (tableau 6).

**Tableau 6 - Données économiques d'une unité d'oxydation partielle
(Bases: premier trimestre 2008 mais toujours valable en 2014)**

Capacité	60 000 Nm ³ /h d'hydrogène (99,9% volume) <i>soit 43 150 t/an d'H₂ (8000 h de fonctionnement annuel pour deux unités opérant en parallèle dimensionnées à 60% de capacité chacune)</i>
Charge	Résidu pétrolier lourd (résidu sous vide ex-viscoréducteur) (31 tonnes/h ± 6% selon la nature de la charge) Valeur indicative : 35% de celle du fuel lourd à 3.5% de soufre
Schéma	PSA et unité de fractionnement d'air
Investissement	195 M€ (dont 44 M€ unité de fractionnement d'air.)
Coût fixe (entretien, personnel, frais généraux et assurances)	980 €/h
Consommation d'utilités	- Electricité 21 000 kWh/h - Vapeur 7 tonne de vapeur/h - Combustible 220 GJ/h (production nette de fuel gaz) - Catalyseur 30 €/h
Rendement énergétique	H ₂ /charge = 53% en pouvoir calorifique inférieur (PCI) (H ₂ +fuel gas)/(Charge + électricité+vapeur nette) = 67% en PCI
Emissions de CO₂ par tonne d'hydrogène produite	18 tonnes en moyenne (procédé seul, hors production de l'électricité consommée et hors crédit CO ₂ lié à la production de fuel gaz)
Coût de l'hydrogène (base Europe)	Environ 1660 €/t (13.8 €/GJ) pour 12% de retour sur investissement et une durée de projet de 15 ans

On remarquera que dans les conditions économiques les plus récentes, il devient pratiquement équivalent de produire de l'hydrogène à partir de gaz naturel dans un vaporeformage que dans une oxydation partielle à partir de résidus sous vide ex-viscoréducteur. Cette nouvelle compétitivité relative de la gazéification repose sur le différentiel de prix entre un gaz naturel cher (dont le cours est pratiquement indexé sur celui du pétrole) et la valeur très basse d'un résidu pétrolier de qualité médiocre (beaucoup plus visqueux et soufré qu'un fuel lourd industriel), donc difficilement valorisable.

Il n'en demeure pas moins que la gazéification est pénalisée par son rendement énergétique global (67% contre 82% pour le vaporeformage), ce qui conduit, dans un contexte de relative raréfaction de l'énergie, le vaporeformeur à rester l'unité de référence pour la production d'hydrogène.

Si l'on excepte quelques unités dans le monde (qui jouent sur une synergie production électrique/production d'hydrogène), le champ d'application de la gazéification se limite principalement à trois cas :

- besoin d'un gaz de synthèse de rapport H₂/CO inférieur ou égal à 2 (cas de la pétrochimie)
- indisponibilité d'hydrocarbures légers pouvant être traités par vaporeformage
- objectif de destruction de résidus d'hydrocarbures lourds difficilement valorisables

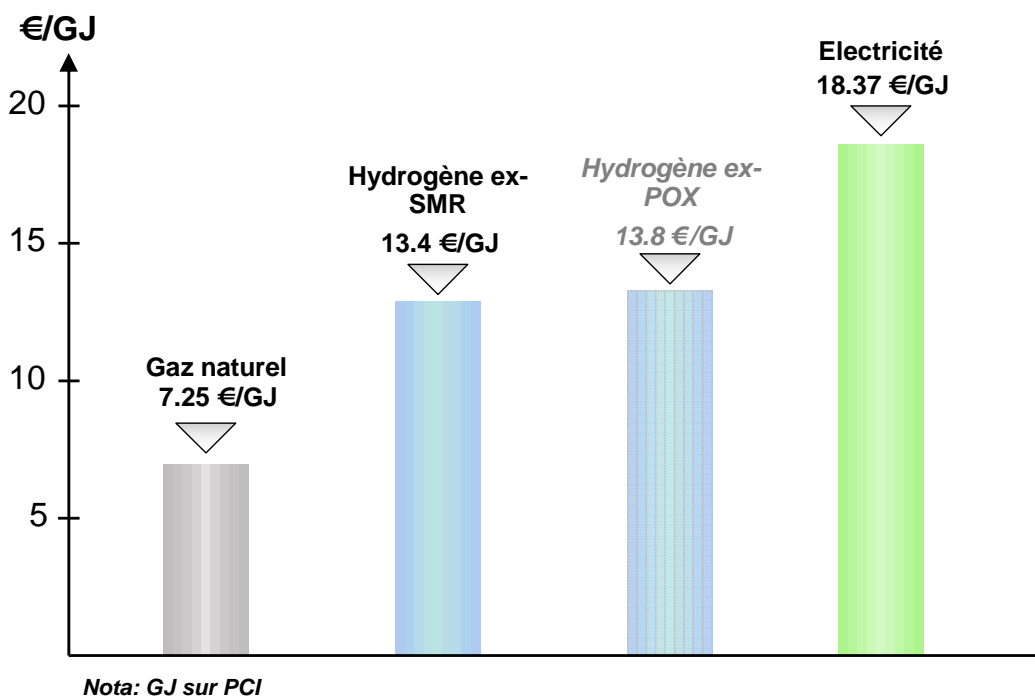


Figure 2 – Prix de marché de l'hydrogène vs. prix de marché du gaz naturel et de l'électricité (Bases : 1^{er} trimestre 2008 mais toujours valable en 2014)
(1 GJ = 8,33 kg d'hydrogène/PCI)

3. Perspectives d'évolution

Sur les bases technologiques que nous venons d'examiner s'est développée une production de masse d'hydrogène. On doit souligner cependant que dans un certain nombre de raffineries relativement simples (c'est-à-dire ne comportant pas de conversion dite « profonde ») et traitant des bruts légers, la quasi-totalité de l'hydrogène consommé est un co-produit « fatal » des unités de reformage catalytique d'essence. Ce type d'unités augmente l'indice d'octane des essences en transformant catalytiquement les naphthènes ou cycloparaffines en composés aromatiques de même nombre d'atomes de carbone avec rejet simultané de 3 moles d'hydrogène.

Avec le développement annoncé de la conversion profonde, l'alourdissement progressif des bruts traités en raffineries, et le durcissement continu des spécifications des carburants (notamment la teneur en soufre) on observe une constante augmentation des besoins en hydrogène pour les raffineries. Pour y faire face, ces dernières ont le choix, soit d'installer une unité de production d'hydrogène dédiée (on parle alors de « *self production* ») dont le dimensionnement se limite à leurs besoins, soit de confier à une compagnie gazière partenaire le soin d'investir et d'opérer cette unité d'hydrogène (on parle alors de « *Outsourcing* » et de contrats « *Over The Fence* »). Dans ce dernier cas, la fédération des besoins de plusieurs clients à travers l'installation de réseaux d'hydrogène de plus ou moins grande taille permet d'installer des unités de production de plus grande taille, et donc de réaliser des économies d'échelle sur l'investissement qui se traduisent dans le coût de production de l'hydrogène. Le progrès continu des technologies de vaporeformage permet de repousser sans cesse la capacité maximale au dessus de laquelle il est nécessaire de construire deux unités en parallèle. Aujourd'hui, on parle d'unité de grande taille (ou *world scale unit* en Anglais) pour des capacités supérieures à 100 000 Nm³/h. A titre d'exemple en matière d'effet d'échelle, une nouvelle étape vient d'être franchie avec l'unité de vaporeformage de Technip pour Syncrude Canada qui, en une seule ligne, produira 223 000 Nm³/h d'hydrogène et, en outre, 75 MW d'électricité. D'autres voies

sont aussi développées pour abaisser encore le coût du gaz de synthèse, maillon essentiel de la production d'hydrogène.

3.1 - Le reformage autotherme

Le reformage Autotherme (ou ATR) est un procédé particulièrement intéressant. On l'utilise essentiellement sur gaz naturel. Il est basé sur l'association, au sein d'un même réacteur, d'une oxydation partielle à l'oxygène pur, suivie d'une zone catalytique de vaporeformage. Sa conception permet de compenser les réactions endothermiques du vaporeformage par les réactions exothermiques de l'oxydation partielle. Dans ce procédé, le gaz naturel et l'oxygène sont mélangés en parallèle à de la vapeur d'eau avant d'être préchauffés. Ils sont ensuite dirigés vers le réacteur (catalyseur à base de nickel, pression de 20 à 60 bars et température de 900 à 1100°C) pour la production de gaz de synthèse. Le rapport H₂/CO « naturel » du gaz de synthèse obtenu est compris entre 2 et 2.8, mais le procédé possède la souplesse nécessaire pour ajuster ce rapport entre 1 et 3.5 selon les besoins de l'utilisateur final : une augmentation de la quantité de vapeur d'eau injectée permet d'augmenter ce rapport, tandis que le recyclage total ou partiel du CO₂ en sortie de réacteur permet de le diminuer (Tableau 7).

Tableau 7 - Variabilité des compositions du gaz de synthèse produit par un ATR

CAS	« Maxi » Vapeur	« Mini » Vapeur + recyclage du CO ₂
Gaz de synthèse (%mol/gaz sec)		
H ₂	66.8	39.5
CO	19.8	38.8
CO ₂	12.7	21.4
CH ₄	0.7	0.3
H ₂ /CO	3.37	1.02

Il est à noter que les émissions de NO_x sont nulles dans ce procédé.

Les étapes suivantes sont classiques : conversion, décarbonatation et PSA.

Outre sa grande souplesse dans l'ajustement du rapport H₂/CO, ce procédé présente l'intérêt d'un arrangement de réacteur très compact permettant, a priori, des capacités de production élevées. Pour ces raisons, il suscite beaucoup d'intérêt pour la filière GtL (*Gas to Liquid*) qui requiert un rapport H₂/CO de 2.1 environ. Comme pour l'oxydation partielle, le coût de l'oxygène est un paramètre important ; c'est pourquoi des travaux considérables de R&D sont engagés sur le réacteur membranaire. Grâce à des membranes céramiques, qui restent à valider en production industrielle, il serait possible d'éviter la dispendieuse étape du fractionnement d'air.

3.2 - Le reformage du méthanol

Depuis le milieu des années 70, à l'occasion de la première crise pétrolière, on s'est interrogé sur l'intérêt du méthanol comme vecteur énergétique ; on se demandait alors s'il ne fallait pas le préférer au GNL (*Gaz Naturel Liquéfié*) qui se transporte par bateau à -162°C alors que le méthanol se transporte avec autant d'aisance qu'un produit pétrolier liquide à la température ambiante.

Toutefois, il a toujours manqué à ce maillon important de la pétrochimie – vers le formaldéhyde, le Methyl Tertio Butyl Ether, l'acide acétique, etc... - un vaste marché qui puisse justifier de grandes unités bénéficiant d'un fort effet d'échelle. Celles-ci sont, en effet, la condition clef d'un méthanol bon marché (70 à 80 € par tonne, soit la moitié des cotations passées) qui s'appuierait aussi sur des ressources gazières inexploitées car « orphelines » de marchés attractifs (concept de « *stranded gas* » disponible à faible valeur).

Pour la production d'hydrogène, le méthanol s'est donc contenté, jusqu'à présent, d'un marché de niches avec de petites unités - quelques centaines de Nm³/h – capables de supporter une source d'hydrogène cher. Des conditions opératoires peu sévères – pression basse et température inférieure à 350°C – permettent de rivaliser avec des unités de vaporeformage handicapées par un effet d'échelle défavorable.

On observe donc que pour des raisons structurelles – méthanol pénalisé à la fois sur les rendements et les investissements spécifiques – le transport « direct » de grandes quantités de gaz naturel liquéfié (GNL) s'est révélé plus compétitif que le méthanol.

Considérant de plus que le méthanol présente une toxicité et est miscible à l'eau en toutes proportions (que se passerait-il en cas de fuites ?), plusieurs pays en ont déjà interdit l'utilisation dans certaines applications.

Pour toutes ces raisons, on ne voit donc pas de développement significatif de la filière « méthanol-hydrogène » et de son corollaire, le reformage du méthanol.

Les seules applications qui pourraient déboucher à court terme sont basées sur des piles à combustible de très petite taille avec reformage intégré de méthanol (recharge des batteries d'un ordinateur en mode « nomade » par exemple).

3.3 - Pyrolyse à la vapeur d'eau et reformage plasma

Avec des hydrocarbures contenant des atomes de carbone et d'hydrogène, les scientifiques et les ingénieurs ont toujours tenté de trouver un bilan approprié entre les deux ; soit pour obtenir des produits pétroliers plus légers et donc plus riches en hydrogène (par exemple l'unité de « coking » des raffineries), soit pour séparer carbone et hydrogène et produire de l'hydrogène d'un côté et du noir de carbone de l'autre. Ce dernier - utilisé pour les pneus, l'industrie du caoutchouc et celle des pigments – se valorise bien mais sur un marché de taille limitée. Cette voie, qui repose sur la pyrolyse du gaz naturel à 1400°C, se heurtera vite, dès qu'un large marché d'hydrogène est visé, à l'engorgement du marché du noir de carbone, mettant ainsi en péril la viabilité des projets.

Le reformage plasma consiste à provoquer une décharge électrique dans un milieu réactif d'hydrocarbures afin d'y créer un état ionisé, le plasma, créant une réaction en chaîne qui accélère la décomposition en hydrogène et en carbone. Le reformage plasma, de son côté, se heurte aux températures élevées du procédé, synonyme de pertes d'énergie, et à sa dépendance à l'énergie électrique qui en fait un procédé cher. D'une manière surprenante, ce procédé fait l'objet de l'intérêt du DOE qui y voit une application potentielle pour le reformage embarqué du diesel dans des piles à combustible de véhicules poids-lourds. L'intérêt du reformage embarqué de diesel sur une échelle significative n'est pas évident, car il ne résout en rien ni les problèmes d'émission de gaz à effet de serre (le CO₂ émis dans un véhicule ne pouvant pas être capté), ni les problèmes de dépendance au pétrole et d'approvisionnement énergétique.

D'une manière générale, on peut dire que les procédés de pyrolyse à la vapeur d'eau et de reformage plasma restent à un stade relativement précoce de leur développement, encore loin d'une quelconque production industrielle massive d'hydrogène.

3.4 - La captage et le stockage géologique du CO₂

Les travaux de développement en cours sur l'hydrogène ex-gaz naturel se situent dans un contexte de compétition émergente avec des ressources non-fossiles qui, elles, présentent l'avantage d'un bilan CO₂ flatteur bien qu'elles restent encore 2 à 5 fois plus chères dans les conditions économiques actuelles. La figure 3 compare les coûts de production de l'hydrogène par vaporeformage selon le type de charge :

- charge fossile (gaz naturel ou butane) AVEC captage de CO₂
- charge bio (éthanol, huiles végétales) SANS captage de CO₂

Dans les conditions Européennes de 2007, le prix de l'hydrogène produit à partir d'éthanol est 2.4 fois plus élevé que celui produit à partir de gaz naturel en incluant le coût de l'élimination du CO₂.

Dans cette dynamique de la réduction des émissions de CO₂, un maintien de la position avantageuse du gaz naturel en matière de coût, poussera encore plus vers de grosses unités où il est économiquement envisageable de procéder au captage et au stockage géologique du CO₂. Selon le prix relatif de l'électricité et du gaz naturel, on pourra envisager une production combinée d'hydrogène et d'électricité à partir du vaporeformage, incluant le captage de CO₂. Nous entrons dans une période de compétition stimulante pour la production d'hydrogène. On estime que la prééminence des hydrocarbures se maintiendra tant que :

- leur prix restera modéré (en particulier vis-à-vis de l'électricité), donc la ressource relativement abondante, notamment pour le gaz naturel
- les filières technologiques progresseront pour réduire les coûts ainsi que les émissions de CO₂.

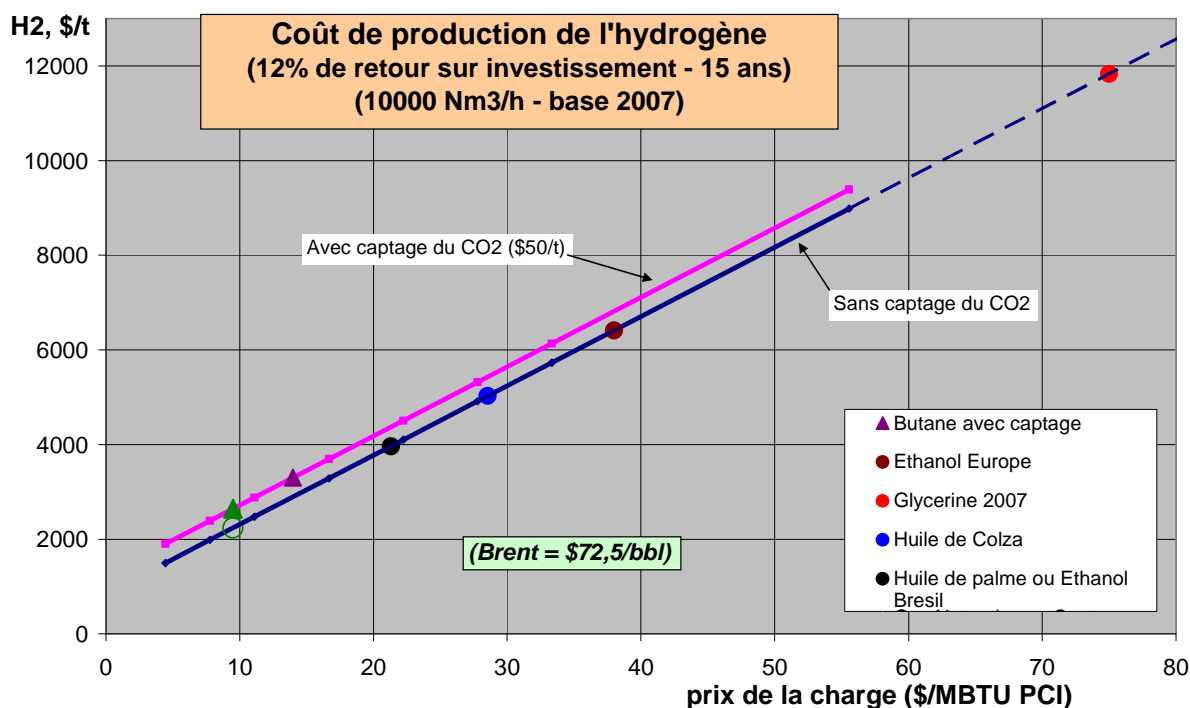


Figure 3 : Coût de production de l'hydrogène (vaporeformage « sans » émissions de CO₂) (Bases : 1^{er} trimestre 2007 mais toujours valable en 2014)

Sur ce dernier point l'émulation est forte car, au delà de la production d'hydrogène, elle concerne la filière électrique grosse émettrice de CO₂ avec les centrales au charbon et, à un degré bien moindre, les cycles combinés sur gaz.

De nombreux travaux et investigations sont donc menés pour définir les voies optimales permettant le captage puis le stockage du CO₂ :

- En ce qui concerne le captage, la technologie est largement éprouvée dans les installations de production d'hydrogène ou d'ammoniaque/urée. Comme on l'a vu au Tableau 1, les solvants aux amines ou au carbonate de potassium chaud permettent cette décarbonatation. Pour réaliser le captage il est aussi possible d'utiliser des tamis moléculaires en adsorption, des membranes ou des solvants physiques, ces derniers ayant l'avantage de libérer le CO₂ à une pression plus élevée que les solvants chimiques. Les travaux de R&D menés sur ces diverses options ont pour objectif de réduire la consommation d'énergie et les investissements.
- Le stockage géologique du CO₂ peut se faire selon les 3 options suivantes :
 1. injection dans des aquifères profonds
 2. injection dans des gisements d'hydrocarbures épuisés ou en fin d'exploitation.

3. injection dans des veines de charbon.

(L'injection en profondeur dans les océans, un temps envisagée, n'étant plus acceptée à cause de la présence d'espèces vivantes à ces grandes profondeurs, et du risque non négligeable de diffusion du CO₂ « piégé » au gré des courants marins et de sa solubilisation dans l'eau.)

Dans le premier cas, le procédé vise à piéger de manière définitive le CO₂ sans valorisation dérivée. Sa faisabilité technique a été bien établie avec le projet norvégien de *Sleipner* (1 million de tonnes par an) où le captage s'est fait avec des amines et le stockage réalisé dans la formation *Utsira* constituée de grès poreux à profondeur modérée (Ref 21)

Dans les deux autres, on espère une récupération accrue d'hydrocarbures :

- Un volume supplémentaire de pétrole peut être produit à partir du même réservoir par un effet « physique » (le CO₂ se dissout dans le pétrole dont il augmente le volume et diminue la viscosité, de sorte que le pétrole est en quelque sorte « poussé » plus facilement dans la conduite de production).
- Quand à l'injection de CO₂ dans les veines de charbon, il permet, par adsorption compétitive, de désorber le « grisou », ou méthane qui s'y trouve naturellement piégé, et donc de produire des volumes significatifs de méthane également appelé « CBM » (*Coal Bed Methane*).

L'injection de CO₂ dans les gisements pétroliers d'Amérique du Nord est testée dans le cadre d'un vaste projet (5000 t/j de CO₂ dans le gisement de Weyburn - Saskatchewan, Canada en opération depuis l'année 2001) ; ce CO₂ est produit dans l'usine de gazéification de charbon de Beulah (Nord Dakota) située à 320 km.

L'injection de CO₂ dans les gisements de gaz a aussi été testée, en particulier par Total: une telle expérimentation liant captage, transport et injection, avait été inaugurée le 11 janvier 2010 et a été menée jusqu'en janvier 2013. Elle a consisté à capter le flux de CO₂ émis par une chaudière, à le comprimer préalablement à son transport par canalisation, puis à l'injecter, à 4 500 m de profondeur, dans la limite de 90 000 tonnes, dans un gisement de gaz épuisé sur le site de Rousse (Lacq). Malgré quelques difficultés Total estime avoir prouvé la faisabilité du dispositif.

3.5 – Production d'hydrogène à petite échelle

Par ailleurs, la production d'hydrogène à petite échelle pour les piles à combustible (22) et les futures stations de remplissage des véhicules à hydrogène (23) est un domaine de développement en plein essor. Les matières premières à convertir sont le gaz naturel et les GPL qui bénéficient d'une infrastructure de distribution existante. On espère ainsi que de l'hydrogène à des prix acceptables puisse être fourni aux clients finaux. Cela passe par une amélioration des procédés pour pouvoir conserver des rendements élevés à petite échelle et pour pouvoir les mettre en œuvre dans des unités susceptibles d'être construites en série pour une réduction massive des coûts. Ces coûts resteront tout de même supérieurs à ceux obtenus par une production à grande échelle.

Si les réactions chimiques sont les mêmes qu'à grande échelle, plusieurs procédés considérés à petite échelle sont spécifiques. On peut citer :

- l'oxydation partielle catalytique,
- le reformage autotherme intégralement catalytique,
- les catalyseurs de shift non pyrophoriques,
- l'oxydation préférentielle du CO,
- les réacteurs membranaires et l'utilisation quasi-systématique de supports monolithiques.

Le reformage de l'éthanol est également une option largement spécifique, liée à l'intérêt pour la biomasse et le souci du développement durable mais pour laquelle le coût de l'hydrogène produit, reflet du coût relatif du gaz naturel et de l'éthanol, est encore quasiment le double du coût de l'hydrogène produit à partir de gaz naturel.

Références et bibliographie utile

[1] G. BOURBONNEUX, Chapitre « *Production d'hydrogène* » dans « *Procédés de transformation* » par P. LEPRINCE, Technip, 1998.

- [2] P. CHAUMETTE « *Conversion du gaz naturel* », Revue de l'IFP N°5, sept/oct1996.
- [3] "Gas Processes 2000", Hydrocarbon Processing, Avril 2000
- [4] Y. YURUM « *Hydrogen Energy System* », Kluwer Academic Publishers ,1995.
- [5] FOSTER WHEELER « *Heavy oil Processing and Hydrogen Conference*», Conference de Noordwijk - The Netherlands, 1994.
- [6] J. B. HANSEN « *Large scale manufacture of DME - a New alternative Diesel Fuel from Natural Gas* », SAE paper 950063, 1995
- [7] VCH « *Handbook of heterogeneous catalysis* », volume 4, éditions G. ERTL, H. KNOZINGER, J. WEITKAMP and K. KOCHLOEFL (« *Steam reforming* » section)
- [8] A. ROJEY « *Le gaz naturel. Production, Traitement, Transport* », Technip, 1994.
- [9] « *La conversion chimique du gaz : acteurs, évolution récente et perspectives* », IFP, 1999.
- [10] C. RAIMBAULT « *L'hydrogène industriel : synthèse, purification* », L'actualité chimique, Mai 1997.
- [11] « *L'hydrogène maillon essentiel du raffinage de demain* », Pétrole et Technique n°390, Septembre/Octobre 1994.
- [12] « *Natural Gas To Liquids (Fischer-Tropsch)* », Pétrole et Technique n° 415, Juillet/Août 1998.
- [13] Chem Systems « *Competition Among Gas, Oil & Coal for Ammonia, Methanol and F-T Liquids* », Presentation Eurogas 99 - Bochum-Germany, Mars 1999.
- [14] "Options for Refinery Hydrogen", SRI International n° 212, Février 1994.
- [15] « *Worldwide Refinery Processing Review* », Hydrocarbon Publishing, 1st & 2nd Q 1999.
- [16] « *Hydrogen production alternatives in IGCC plant* », Hydrocarbon Processing, Av.1999.
- [17] A. CHAUVEL « *Procédés de pétrochimie* », Technip, 1985.
- [18] "Outsourcing hydrogen" Ph. Morris and W. Baade, Air Products & Chemicals, HYDROCARBON ENGINEERING, Février 2001
- [19] S. RATAN, Technip Benelux BV , " *Advances in hydrogen technology*" AIChE Spring Meeting, Houston, 1999
- [20] J.P.JONCHERE, Beicip, « *Methanol seen as hydrogen source* », The Oil and Gas Journal, June 14, 1976
- [21] H.HOGSTOL, Statoil, " *Injection of CO₂ into an aquifer for storage* ", GAS CYCLING, Les Entretiens IFP, May 14, 1998
- [22] M. PRIGENT. *Les piles à combustible; état du développement et des recherches en cours*, Editions Technip, 1997
- [23] A. SCHWARZENEGGER " *Hydrogen fueling stations every 20 miles*", Election Speech of September 21, 2003. Fox News, California.