



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 La décomposition du gaz naturel en hydrogène et carbone : procédés plasma
 - 3.4 Le captage et stockage géologique du CO₂
 - 3.5 Production d'hydrogène à petite échelle
4. Réalisations industrielles
5. Eléments de coût de l'hydrogène

Références et bibliographie

Préambule

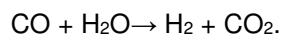
Les données sur l'origine de l'hydrogène produit dans le monde diffèrent largement selon que l'on comptabilise ou non l'hydrogène sous-produit de procédés n'ayant pas pour objectif la production d'hydrogène. Or il se trouve que les quantités d'hydrogène en tant que sous-produit sont du même ordre de grandeur que celles issues de procédés dédiés. C'est pour clarifier la situation qu'*Air Products* avait introduit la notion de « *On Purpose Hydrogen* », notion reprise récemment par l'Agence Internationale de l'Energie qui parle de « *dedicated Hydrogen* »¹. C'est de cet hydrogène dont il sera question dans la suite, une large fraction de l'hydrogène sous-produit n'entrant pas dans le marché car produit et consommé sur place, en particulier dans les raffineries de pétrole. De plus l'incertitude sur les quantités exactes d'hydrogène sous-produit est élevée.

La production annuelle mondiale actuelle d'hydrogène est voisine de 70 Mt, Elle provient à 76% du gaz naturel, à 23% du charbon et à moins de 2% de l'eau par électrolyse, seule technologie à ne pas donner lieu à émissions de CO₂ si l'électricité utilisée est « verte ». La production à partir de charbon est uniquement le fait de la Chine et est récente. Il y a une quinzaine d'années, la production mondiale à partir de charbon était négligeable car la centaine d'unités de gazéification du charbon de l'époque, visait essentiellement la production de gaz de synthèse CO + H₂ pour la production d'électricité. Le gaz naturel assurait alors 97% de la production d'hydrogène.

Il y a deux grandes familles de procédés qui permettent de produire de l'hydrogène à partir d'hydrocarbures :

¹ *The Future of Hydrogen*, rapport préparé par l'IEA pour le G20, Japon. Juin 2019

- Le vaporeformage endothermique par réaction avec l'eau qui permet non seulement de récupérer l'hydrogène de l'hydrocarbure mais aussi celui de l'eau. On aboutit ainsi à un gaz de synthèse riche en H₂. De plus, on peut encore augmenter la quantité d'hydrogène via la réaction complémentaire du gaz à l'eau:



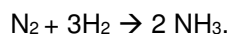
L'hydrogène pur est obtenu ensuite par séparation d'avec le CO₂ par un procédé membranaire, la *Pressure Swing Adsorption* (PSA), qui s'est imposé depuis la fin des années 1970.

- l'oxydation partielle exothermique par réaction avec une quantité d'oxygène sous-stœchiométrique par rapport à celle requise pour la combustion, qui permet d'obtenir un gaz de synthèse CO + H₂ correspondant à l'équilibre thermodynamique.

Le vaporeformage met en œuvre une série de catalyseurs² très sensibles à certains poisons tels le soufre. En conséquence le vaporeformage est limité à des charges légères, gaz naturels et GPL, que l'on peut aisément purifier. L'oxydation partielle ne met pas en œuvre de catalyseurs³ et est beaucoup plus tolérante. Toute la gamme des hydrocarbures et des solides contenant des dérivés carbonés (biomasse, déchets, ...) peut ainsi être traitée.

En pratique, il existe de très nombreux procédés de conversion des hydrocarbures en gaz de synthèse et hydrogène. Certains sont des procédés hybrides entre vaporeformage et oxydation partielle. Les critères de choix sont multiples mais les deux principaux sont la finalité du procédé, gaz de synthèse ou hydrogène, et la priorité accordée soit à l'optimisation économique soit à la flexibilité quant à la nature de la charge,

La matière première dominante est, de loin (sauf en Chine et en Inde), le gaz naturel constitué principalement de méthane contenant quatre atomes d'hydrogène pour un de carbone. Dans tous les 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, lui en forte augmentation avec près de 44% - exige, après la fabrication du gaz de synthèse, un reformage secondaire à l'air qui oxyde le monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone (CO₂) tout en fournissant les quantités appropriées d'azote (N₂) qui permettent la synthèse de l'ammoniac :



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 restent les règles d'or des nouvelles voies passant par le gaz de synthèse. Deux d'entre elles ont un potentiel de développement important 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. Cependant ces voies mettent en œuvre la réaction de Fischer-Tropsch, une réaction à la cinétique peu attrayante et peu sélective qui nécessite des investissements très lourds. Il y a moins de 5 usines Fischer Tropsch dans le monde, toutes érigées pour des raisons stratégiques
- 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) utilisé dans des turbines à gaz.

² Le vaporeformage est une réaction catalytique qui ne doit pas être confondue avec le reformage catalytique qui est un procédé utilisé en raffinage du pétrole pour augmenter l'indice d'octane des coupes aliphatiques. Le reformage catalytique (e.g. « Platforming ») les convertit en ramifiés et cycliques, à meilleur indice d'octane. Le reformage catalytique est générateur d'hydrogène, mais ce n'est pas le but premier. Néanmoins, jusqu'à la fin des années 1980, cela a largement contribué à assurer l'autosuffisance en hydrogène des raffineries.

³ Sauf applications particulière telles que celles visées par la CPO, Catalytic Partial Oxidation

Le dynamisme industriel dans ce secteur et l'apparition de nouvelles voies non génératrices de CO₂ telles que le PTL (Power to Liquids) 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.

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 de 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). La pression n'est pas un facteur favorable pour le rendement de la réaction mais une pression de 30 bars est le meilleur compromis pour minimiser les coûts d'investissement des unités.

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, afin de minimiser la taille des installations et l'investissement, on associe une unité de production d'oxygène pur à l'unité d'oxydation partielle afin de disposer d'un mélange de gaz de synthèse de composition optimale pour la synthèse de carburants (H₂/CO=2 environ).

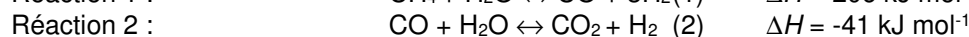
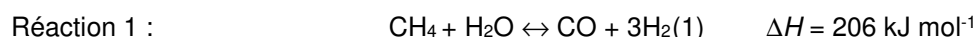
Dans tous les cas, la charge d'une unité de vaporeformage peut être du gaz naturel, du méthane, du GPL, voire du naphta (le naphta est une fraction pétrolière liquide utilisée soit pour produire de l'essence après une étape de raffinage, soit comme charge des complexes pétrochimiques.). Le gaz naturel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

Depuis la fin des années 1970 la méthanisation est supplantée par le PSA qui présente l'avantage de ne pas induire de consommation d'hydrogène et de pouvoir produire un hydrogène très pur, pour un investissement modéré (avec toutefois une légère différence de rendement en sa défaveur si la pureté recherchée de l'hydrogène est très élevée).

- Avec le **PSA** 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, dont de l'hydrogène résiduel, 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%.
- La voie **méthanisation**, largement supplantée par le PSA à l'échelle industrielle pour le reformage du gaz naturel, a trouvé une nouvelle jeunesse pour les applications piles à combustible, toutes de petite taille, avec l'élimination du CO, poison de la membrane électrolyte polymère des piles à combustible fonctionnant au gaz naturel. Le PSA n'est pas adapté pour cette échelle.

Le PSA a également largement supplanté la décarbonatation aux amines pour la séparation H₂/CO₂. Par contre le procédé aux amines reste complètement d'actualité pour la capture du CO₂ dans les fumées des installations de combustion, en particulier du charbon.

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	Méthanation	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 résiduaire $\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (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).

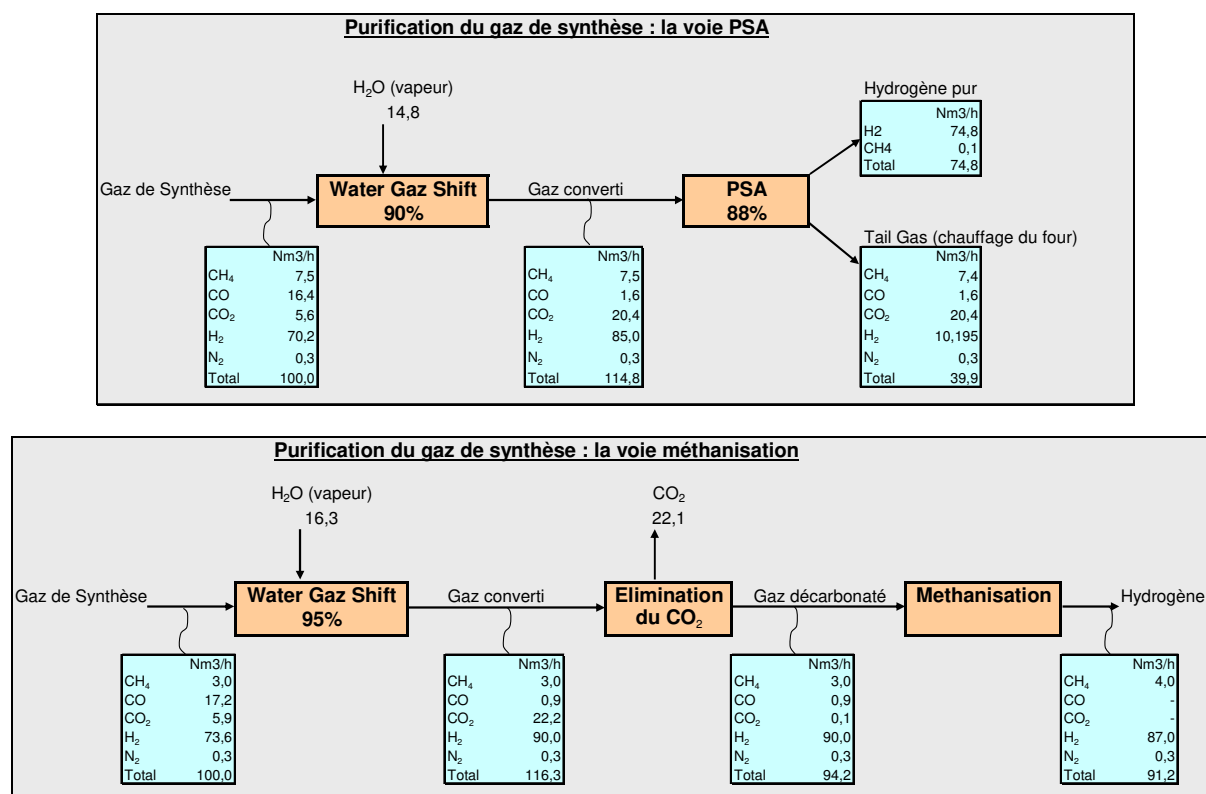


Figure 1 – Bilan matière comparé des deux voies de purification de l'hydrogène

**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) <i>soit 45300 t/an d'hydrogène (8400 h de fonctionnement annuel)</i>
Charge	Gaz naturel soit environ 900 GJ/h (charge réacteur + complément de combustible)
Schéma	PSA (<i>Taux de récupération H₂= 88%</i>)
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

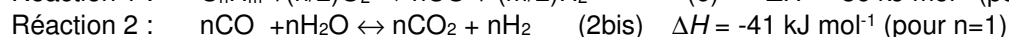
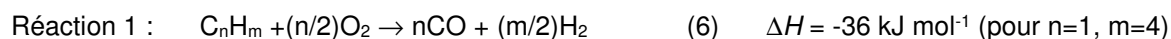
L'oxydation partielle peut être effectuée sur des produits plus ou moins lourds allant du gaz naturel aux résidus lourds, au charbon ou à la biomasse. D'un point de vue économique, l'utilisation de ces charges lourdes pour une production d'hydrogène ne se justifie que lorsque le surcroît d'investissement 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*.

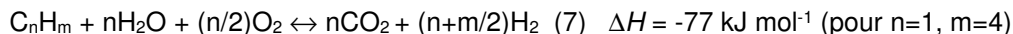
2.1. Oxydation partielle de résidus pétroliers lourds

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.

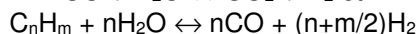
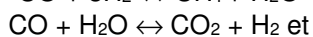


Bilan des deux réactions :



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 stœchiométrie 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'H₂ mais aussi de : H₂O, C (suie) et CH₄.

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 trempe 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 méthanation 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

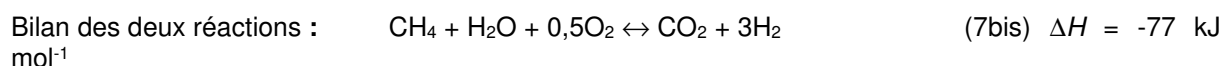
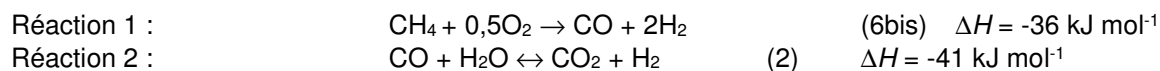
Etape	Texaco (Trempe)	Shell (Chaudière de récupération)
1 - Production de gaz de synthèse (oxydation partielle)	$C_nH_m + (n/2)O_2 \rightarrow nCO + (m/2)H_2$ (6)	$C_nH_m + (n/2)O_2 \rightarrow nCO + (m/2)H_2$ (6)
2 - Conversion du CO en H₂ et CO₂ + désulfuration	$nCO + nH_2O \leftrightarrow nCO_2 + nH_2$ (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 <i>ou</i> PSA	Méthanisation <i>ou</i> PSA
<ul style="list-style-type: none"> • Méthanisation du CO et CO₂ résiduels <i>ou</i> • 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 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 et en GTL, 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 termes 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 produit	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 rarefaction 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 et les nombreuses en Chine (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

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 » en particulier des unités de reformage catalytique.

Avec le développement 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 d' « *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. Les économies d'échelle, possibles pour le vaporeformage, permettent de repousser sans cesse la capacité maximale au dessus de laquelle il est nécessaire de construire deux unités en parallèle. Aujourd'hui, on atteint des capacités supérieures à 200 000 Nm³/h pour un réacteur unitaire de vaporeformage (« single train »), en particulier par *Technip FMC* pour *Syncrude Canada*.

3.1 - Le reformage autotherme

Le reformage Autotherme (ou ATR) est un procédé à base de gaz naturel au sein d'un même réacteur : une oxydation partielle à l'oxygène pur, suivie d'un 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 de par son fonctionnement à l'oxygène pur.

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 il serait possible d'éviter la dispendieuse étape du fractionnement d'air de par son fonctionnement à l'oxygène pur.

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). La voie MTG (Méthanol to Gasoline) commercialisée en Nouvelle Zélande entre 1985 et 1997 et qui avait été l'occasion de la construction de la plus grande unité de méthanol au monde pour le grand marché des carburants et non le marché restreint de la pétrochimie aurait pu renforcer ce maillon. Le retour à des prix du pétrole bas à la fin des chocs pétroliers combiné à l'adoption dans le monde de seuils sévères sur le pourcentage d'aromatiques dans l'essence a précipité l'abandon de cette filière. Elle perdure néanmoins à petite échelle et sous des variantes diverses en Chine et Asie, via en particulier des activités sur la filière DME (connue pour être au Diesel, ce que GPL est à l'essence).

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 Nm^3/h – capables de satisfaire des marchés où il existe des contraintes autres que le prix, comme par exemple, l'interdiction de faire circuler des camions de livraison de cadres d'hydrogène. Des conditions opératoires peu sévères pour la décomposition du méthanol – pression basse et température inférieure à 350°C – permettent de rivaliser avec de petites unités de vaporeformage sur site de gaz naturel (50-600 Nm^3/h) handicapées par un facteur 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 forte toxicité et est miscible à l'eau en toutes proportions (que se passerait-il en cas de fuites ou de contaminations volontaires des sources d'approvisionnement en eau potable ?), plusieurs pays en ont déjà interdit l'utilisation dans certaines applications. La Californie l'avait considéré comme carburant à l'époque des chocs pétroliers et avait finalement renoncé, en partie pour des raisons de sécurité.

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

Les seules applications qui semblent déboucher sont basées sur les piles à combustible de petite taille avec décomposition intégrée de méthanol (générateurs électriques pour les camping-cars et, à terme, recharge des batteries d'un ordinateur, par exemple).

3.3 – La décomposition du gaz naturel en hydrogène et carbone : procédés plasma

La décomposition du gaz naturel/cracking en ses éléments carbone et hydrogène jouit d'un regain d'intérêt car elle est maintenant perçue comme une voie éventuelle de production d'hydrogène sans émission de CO_2 . Dans les années 1960, UOP évalua, sans suite, en unité pilote un procédé de décomposition catalytique du gaz naturel pour la production d'hydrogène (procédé « HYPRO »). La présence de catalyseurs permet d'abaisser la température à laquelle la décomposition intervient. Le méthane, avec sa structure de gaz rare et son absence de moment dipolaire est inerte chimiquement et sa décomposition sans catalyseur ne peut avoir lieu qu'à une température très élevée⁴, proche de la température adiabatique de combustion. Il y a cependant une, et une seule compagnie, *Cancarb*, à notre connaissance, qui la met en œuvre depuis 1973 à Medecine Hat dans l'Alberta au Canada pour produire une variété de noir de carbone de haute pureté. Il n'y a que récemment que le sous-produit hydrogène a été valorisé. Cela pointe à une difficulté de la décomposition du gaz naturel qui est que la

⁴ A noter que les bactéries méthanotrophes décomposent le méthane dès 5°C

co-valorisation des produits hydrogène et noirs de carbone n'est possible que dans des situations de niche favorables tant les marchés respectifs, énergie et noirs de carbone, sont de tailles différentes.

Un exemple récent, représentatif de la situation énergétique actuelle, est fourni par la société *Monolith Materials* qui achève, dans le Nebraska, la construction d'une unité commerciale de fabrication de noirs de carbone. Ils utiliseront la technologie plasma développée et cédée par *MinesParis Tech*, Sophia Antipolis. Cette technologie a la flexibilité nécessaire pour la fabrication d'une large variété de noirs de carbone adaptés aux diverses demandes du marché tout en satisfaisant les critères environnementaux les plus strictes, ce qui représente un progrès considérable par rapport aux procédés traditionnels. La disponibilité d'électricité d'origine éolienne bon marché et un client identifié pour l'hydrogène vert coproduit ont été les facteurs déterminants pour le choix du site.

Techniquement, la décomposition du méthane est une technologie réaliste pour la production de noir de carbone et la valorisation de l'hydrogène coproduit peut se révéler possible dans certains cas. Par contre, en l'état actuel modeste des réflexions sur la gestion des grandes quantités de carbone produites par un procédé de décomposition visant essentiellement le marché de l'énergie, il est prématuré de considérer que la décomposition du méthane pourrait constituer une alternative au vaporeformage⁵.

3.4 - Le captage et le stockage géologique du CO₂

Le développement en cours concernant la production d'hydrogène issu du gaz naturel se situe 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 2 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 (éthanol⁶, 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.

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 isoler le CO₂ lors de l'opération de 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

⁵ *Methane cracking as a bridge technology to the hydrogen economy*. Lindsey Weger, Alberto Abanades, Tim Butler. IJHE, 2017, 42, p. 720-731.

⁶ Solution discutable car, à notre connaissance, on ne saurait pas faire le reformage de l'éthanol !

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 cas, 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, elle 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 pour la récupération assistée du pétrole est mise en œuvre 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 (North Dakota) située à 320 km au sud.

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 évidemment supérieurs à ceux de l'hydrogène produit à grande échelle mais à ces derniers, il faut rajouter le coût du transport de l'hydrogène, par camions par exemple, pour la mise à disposition au client. Ainsi, pour les clients éloignés des grands sites pétrochimiques, une production locale à petite échelle peut être compétitive.

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 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.

4. Réalisations industrielles

Quelques industriels se sont récemment positionnés sur le créneau de la production d'hydrogène à partir de combustibles fossiles.

4.1 – Septembre 2014 - *Kawasaki Heavy Industries* (KHI) à partir de lignite exploitée en Australie. La lignite a l'avantage d'être dix fois moins chère que le charbon. Cet hydrogène serait destinée à être exportée au Japon, sous forme cryogénique (cf. Fiche 4.1).

4.2 – Décembre 2015 – *Institute for Advanced Sustainability Studies* (IASS) à Potsdam et le *Karlsruhe Institute of Technology* (KIT) développent une nouvelle technologie pour extraire l'hydrogène du méthane sans production de CO₂ via un procédé de "methane cracking" qui s'opère à 750°C avec production de carbone de noir de carbone. Des travaux expérimentaux ont été menés de 2012 à 2015. Le coût de l'hydrogène produit est encore très incertain à ce stade des travaux mais devrait être dans la fourchette de 1,9 à 3,3 €/kg. Il était prévu que des travaux complémentaires seraient menés mais aucune information nouvelle n'a été publiée.

4.3 – Août 2016 – *HyGear*, aux Pays-Bas, annonce le lancement d'une collaboration avec St Gobain pour la mise en place d'un vaporeformeur HyGear destiné à une usine de verrerie en Espagne.

4.4 – Avril 2019 - *Osaka Gas Liquid* (groupe *Daigas*, Japon) annonce le lancement d'un nouveau générateur d'hydrogène de petite taille baptisé **HYSERVE-5** (cf. Fig. 2) alimenté par le réseau de gaz, qui complète la série HYSERVE de 30, 100 et 300 Nm³/h, introduite en 2004.



Figure 2 – le mini-générateur d'hydrogène HYSERVE-5 (2019)

Il fonctionne par « steam reforming » et produit 5 Nm³/h d'hydrogène. Ses caractéristiques principales sont données dans le tableau ci-dessous.

Production H ₂	5Nm ³ /h(par unité)
Alimentation gaz	Piped gas (13A), LPG
Pureté	99.99vol% ou supérieure
Consommation*1	0,35 Nm ³ -13A/Nm ³ -H ₂ 0,18 Nm ³ -LPG/Nm ³ -H ₂
Pression	0,65 MPaG
Dimensions*2	4,650 mm(W)×1,200 mm(D)×2,500mm(H)
Poids*3	Approx. 2,500kg

*1 : This indicator shows the required flow volume of raw material gas to produce 1Nm³hydrogen

*2 : Including body and compressor unit. Length of exhaust piping is excluded from the height.

*3 : Including body and compressor unit.

4. Éléments de coût de l'hydrogène

Plusieurs éléments sont fournis par la littérature et ont été rassemblés ci-après dans les figures 3 à 6.

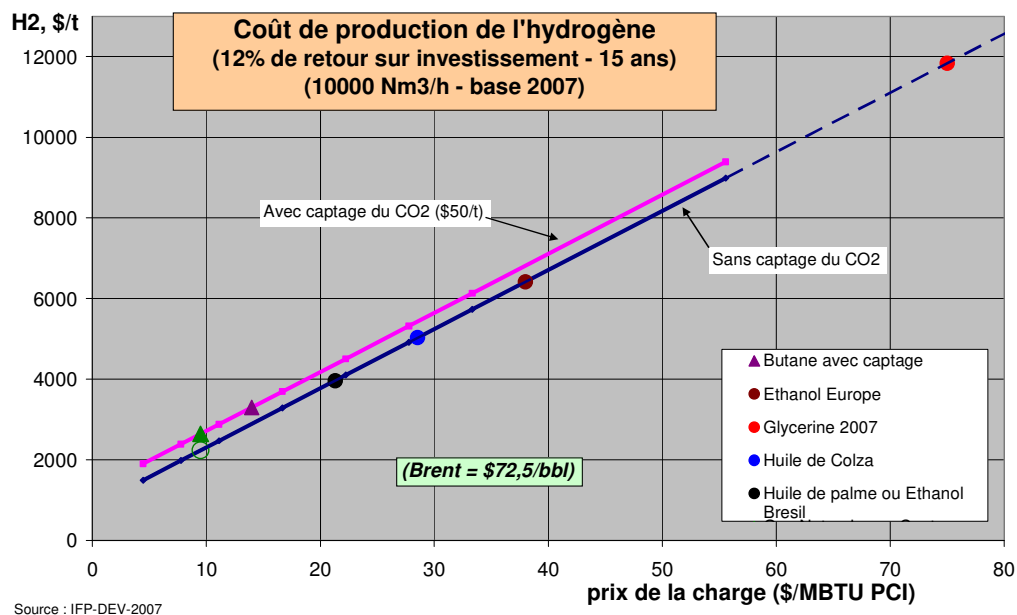


Figure 3 : Coût de production de l'hydrogène (vaporeformage « sans » émissions de CO₂)
(Bases : 1^{er} trimestre 2007 mais toujours valable en 2014)

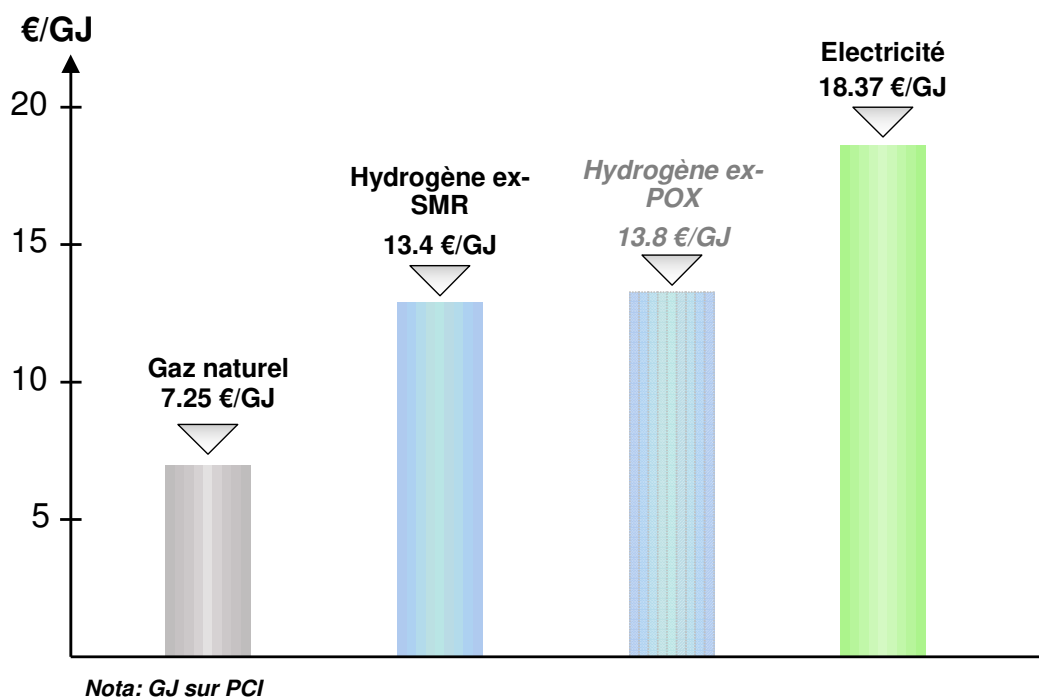
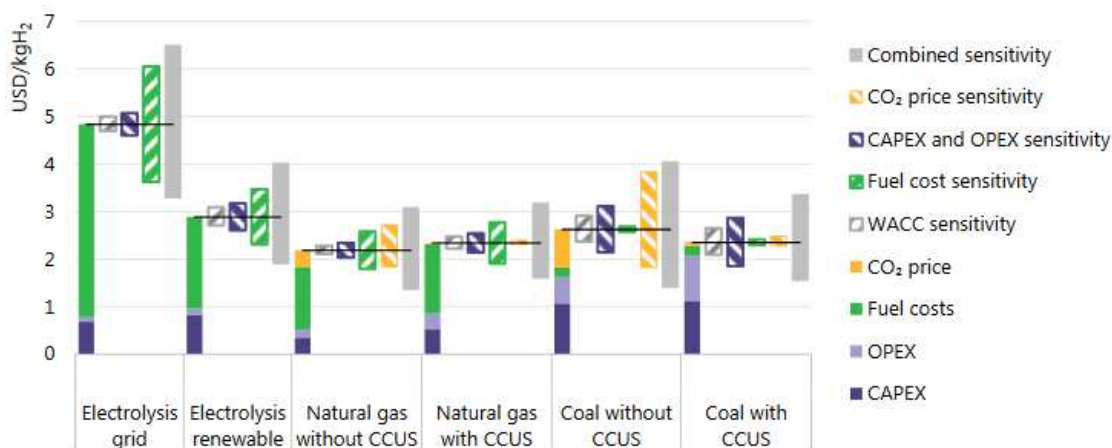


Figure 4 – Prix de marché de l'hydrogène vs. prix de marché du gaz naturel et de l'électricité (Bases : 1^{er} trimestre 2008 mais toujours valable en 2014)
(1 GJ = 8,33 kg d'hydrogène/PCI)

Hydrogen production costs for different technology options, 2030

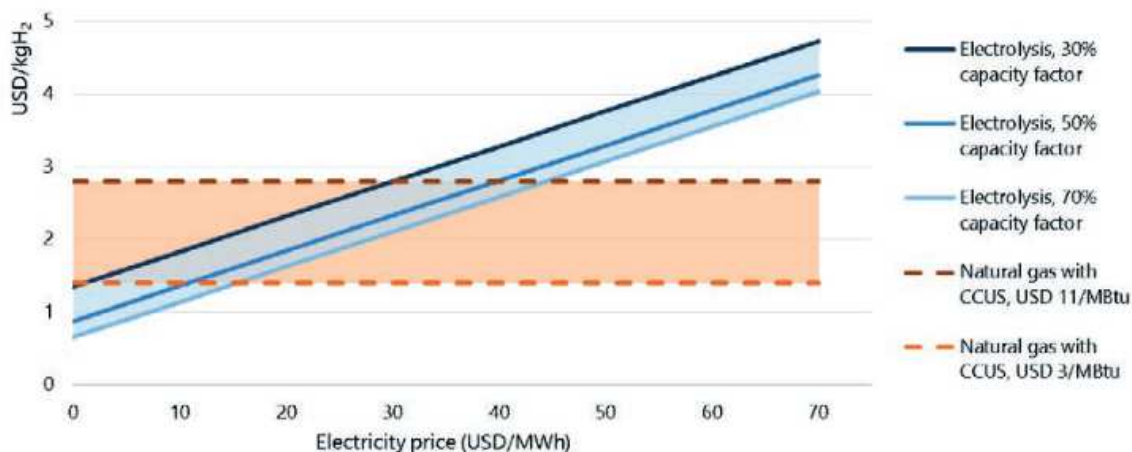


Notes: WACC = weighted average cost of capital. Assumptions refer to Europe in 2030. Renewable electricity price = USD 40/MWh at 4 000 full load hours at best locations; sensitivity analysis based on +/-30% variation in CAPEX, OPEX and fuel costs; +/-3% change in default WACC of 8% and a variation in default CO₂ price of USD 40/tCO₂ to USD 0/tCO₂ and USD 100/tCO₂. More information on the underlying assumptions is available at www.iea.org/hydrogen2019.

Source: IEA 2019. All rights reserved.

CCUS : Carbon Capture, Utilisation and Storage

Figure 5 – Coût de l'hydrogène estimé en 2030 (24)



Notes: More information on the underlying assumptions is available at www.iea.org/hydrogen2019.

Source: IEA 2019. All rights reserved.

Figure 6 – Comparaison des coûts de production d'hydrogène à partir d'électricité et de gaz naturel avec CCUS (Carbon Capture, Utilisation and Storage)

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.
- [24] *The Future of Hydrogen* – IEA - Juin 2019
<https://www.g20karuizawa.go.jp/assets/pdf/The%20future%20of%20Hydrogen.pdf>