

DIHYDROGENE 1991

MATIERES PREMIERES : principalement les hydrocarbures (gaz naturel) et l'eau.

FABRICATION INDUSTRIELLE : principe : réduction de H₂O par :

- les hydrocarbures, principalement le gaz naturel,
- électrolyse,
- le carbone.

Réformage du gaz naturel : principale source de dihydrogène.

Depuis 1970 : le réformage du naphta est, en général, remplacé par celui du gaz naturel.

- Principe : le gaz de synthèse est produit par vaporéformage, à 900°C et à 40 bar, en présence de catalyseur à base de nickel (anneaux d'alumine imprégnés par 10 à 12 % de Ni) :



La réaction, très endothermique, nécessite un apport continu d'énergie. Le mélange gazeux circule dans des tubes contenant le catalyseur. De l'ordre d'un millier de tubes de 10 cm de diamètre et 15 m de long sont placés dans un four.

Un réformage secondaire est effectué pour éliminer le méthane non transformé (de l'ordre de 7,5 % de méthane dans le gaz issu du réformage primaire). Si le gaz de synthèse est utilisé pour produire de l'ammoniac, on ajoute de l'air en quantité telle que le diazote contenu donne un rapport H₂/N₂ satisfaisant. O₂ de l'air oxyde le CH₄ restant. Catalyseur utilisé : aluminat de calcium ou Ni (12 à 20 %) sur alumine en anneaux de Raschig, durée de vie de 5 à 10 ans.

A la sortie du réformage secondaire, la teneur en CO est de 10 à 15 %. Ce CO est ensuite transformé, par conversion, en CO₂ avec production complémentaire de H₂, en 2 étapes. On obtient ainsi un gaz contenant 70 % de H₂.



- à 320 - 370°C avec un catalyseur à base d'oxyde de fer (Fe₃O₄) et d'oxyde de chrome (Cr₂O₃) avec ajout métallique à base de cuivre. Le catalyseur est sous forme de pastilles obtenues à partir de poudre d'oxydes ou de spinelles, sa durée de vie de 4 à 10 ans et plus. Les 2 à 3 % de CO résiduel sont convertis dans une deuxième étape,

- à 205 - 240°C avec un catalyseur à base de cuivre et d'oxydes de chrome et zinc sur alumine, durée de vie 1 à 5 ans. Après conversion : CO résiduel de l'ordre de 0,2 %.

- CO₂ est éliminé par dissolution dans une solution de carbonate de potassium sous 35 atm, à 80°C. 1 m³ de solution à 250 g K₂CO₃/l absorbe 25 m³ de CO₂. Par détente à la pression atmosphérique, CO₂ est libéré, et la solution recyclée.



Electrolyse :

- de NaCl : H₂ coproduit (28 kg H₂ par tonne de Cl₂) donne 3 % du H₂ mondial. En Europe, plus de la moitié du dihydrogène distribué par les producteurs de gaz industriels provient de cette source.
- de H₂O : en général, pas actuellement rentable. La rentabilité est liée au coût de l'électricité, la consommation est de l'ordre de 4,5 kWh/m³ H₂. Les capacités mondiales installées, soit 33 000 m³ de H₂/h, donnent de l'ordre de 1 % du H₂ mondial.

L'électrolyse est réalisée à l'aide d'une solution aqueuse de KOH (de 25 à 40 % de concentration), en utilisant une eau la plus pure possible (filtration sur charbon actif et déminéralisation totale par résines échangeuses d'ions). La résistivité doit être supérieure à $2 \cdot 10^4$ Ohm.cm. La cathode est en acier doux activé par formation d'un dépôt de surface à base de Ni. L'anode est en acier nickelé ou en nickel massif. Le diaphragme le plus utilisé est en amiante (chrysotile). La tension est comprise entre 1,8 et 2,2 V. La puissance par électrolyseur peut atteindre 2,2 à 2,5 MW.

Pyrolyse du charbon qui contient environ 5 % de H₂ :

La production de coke (par élimination des matières volatiles du charbon, à 1100-1400°C) donne un gaz à 60 % H₂ - 25 % CH₄ (1 t de charbon donne 300 m³ de gaz). Depuis l'utilisation du gaz naturel pour produire H₂, le gaz de cokerie est souvent brûlé (récupération de l'énergie). Toutefois, dans le monde, encore quelques cokeries fournissent H₂ destiné à la synthèse de NH₃ et, en particulier, L'Air Liquide récupère le gaz de la cokerie de Zeebrugge pour approvisionner après purification, son réseau nord de distribution d'hydrogène.

Gazéification du charbon :

Source principale de H₂ avant l'utilisation du gaz naturel. Elle n'est plus utilisée actuellement sauf en Afrique du Sud (société Sasol) et dans quelques pays riches en charbon (Inde, Europe de l'Est). Cette technique n'est pas rentable actuellement sauf pour quelques unités de production de : NH₃ (Japon), méthanol (Allemagne), anhydride acétique (Etats-Unis, par Eastmann-Kodak).

- Principe : formation du gaz à l'eau ou gaz de synthèse, à 1000°C.



Réaction endothermique : soufflage de O₂ pour maintenir la température par combustion du carbone. Composition du gaz : 50 % H₂ - 40 % CO.

Amélioration de la production de H₂ par conversion de CO, voir ci-dessus.

- Technique utilisée : gazéification dans des gazogènes (Lurgi).

Dans l'avenir, la gazéification souterraine pourrait être utilisée.

Autres sources :

- Réformage et craquage catalytique des produits pétroliers.

- Vapocraquage du naphta (production d'éthylène).

- Sous-produit de la fabrication du styrène (Elf Atochem, Dow) : source importante.

- Craquage du méthanol (procédé Grande Paroisse) : utilisé à Kourou en Guyane, par L'Air Liquide, pour produire le dihydrogène liquide (10 millions de l/an) destiné aux vols d'Ariane.

- Oxydation partielle de coupes pétrolières (procédés Shell et Texaco).

- Gaz de purge des unités de fabrication d'ammoniac.

Bilan des origines du H₂ produit en France : en 1984.

Réformage du gaz naturel	67 %	Electrolyse de l'eau	2 %
Réformage des produits pétroliers	20 %	Sources diverses	11 %

Conditionnement - Transport :

- 99 % du dihydrogène utilisé est autoproduit par les industries consommatrices : pour la production de NH₃, de CH₃OH, le raffinage pétrolier. Seulement de l'ordre de 1 % de la consommation est distribuée par les producteurs de gaz industriels.

- Transporté par hydrogénoducs : réseau de l'Air Liquide dans le Nord de la France et en Belgique (650 km), dans la région lyonnaise (50 km) (voir cartes dans le chapitre consacré à l'oxygène).

L'hydrogénoduc le plus long au monde est exploité dans la Ruhr par Hüls : 210 km de long, capacité de 1 000 millions de m³/an, pression de 25 bar.

- Comprimé en semi-remorques de 3 500 m³, wagons de 5 400 m³, bouteilles de 10 m³ sous 200 bar (production de 384 millions m³ en 1993, en France).

- Dihydrogène liquide : seule l'industrie spatiale utilise directement le dihydrogène liquide, les autres applications nécessitent sa retransformation à l'état gazeux. A -253°C, température du dihydrogène liquide, les impuretés du gaz précipitent, le produit obtenu est très pur (> 99,995 %) ce qui permet son utilisation dans l'industrie des semi-conducteurs, pour l'hydrogénation des matières grasses alimentaires, la propulsion spatiale.

Le liquéfacteur de L'Air Liquide à Waziers (59) est le plus important d'Europe (10 t/jour). Il est alimenté par du dihydrogène gazeux provenant d'une usine d'ammoniac voisine et par canalisations. La capacité de stockage est de 750 000 l de dihydrogène liquide dans 3 réservoirs indépendants. Le dihydrogène produit est destiné, en priorité, au essais du programme Ariane 5. L'Air Liquide exploite d'autres liquéfacteurs à Frais Marais (59), Bécancour (Canada), Kourou (Guyane) et au Japon.

Stockage : au stade des recherches. H₂ pourrait être produit aux heures creuses par électrolyse puis stocké souterrainement.

PRODUCTIONS : en 1989. Monde : de l'ordre de 34 millions de t.

en France en 1991	H ₂ (hors ammoniac)	O ₂
volume (m ³)	7,8 milliards	2,0 milliards
masse (t)	0,7 million	2,8 millions

Producteurs :

- Utilisations captives : producteurs d'engrais (NH₃), d'éthylène, de Cl₂, raffineries de pétrole.
- Unités de production de L'Air Liquide en France.
- Producteurs mondiaux de H₂ liquide (pour la propulsion spatiale) et de haute pureté (pour l'électronique) :
- Air Products (Etats-Unis, filiale française : Prodair) : n°1 mondial en H₂ liquide, capacités de production : 70 t/jour. N°1 européen pour la production de H₂ gazeux.
- Praxair : 80 t/jour en H₂ liquide.
- L'Air Liquide : 25 t/jour en H₂ liquide.

UTILISATIONS :

Secteurs d'utilisation : en 1991, en France.

Ammoniac, engrais	62 %	Chimie de base	5 %
Raffinage du pétrole	32 %		

Consommations :

- Synthèse de NH₃ : 2 000 m³/t NH₃.
- Synthèse du méthanol : 1 500 m³/t CH₃OH.
- Hydrocraquage : 500 m³/m³ de matière transformée.

Utilisations diverses :

- Principale, synthèse de l'ammoniac utilisé principalement dans l'industrie des engrais : voir les

chapitres consacrés à l'ammoniac et aux engrais. En 1989, les pays producteurs d'hydrocarbures (pétrole, gaz naturel), donc de matières premières pour la fabrication du dihydrogène, assuraient 72 % de la production mondiale d'urée, 48 % de celle du méthanol, 47 % de celle de l'ammoniac.

- Méthanol : consommation mondiale de 18 millions de t en 1991, produit par réaction à 250°C et 100 bar sur catalyseur au cuivre. Procédé ICI (70 % des capacités mondiales), procédé Lurgi (20 %).



40 % de la consommation mondiale de méthanol est utilisée pour fabriquer du formaldéhyde (8 millions t/an dans le monde), 18 % pour élaborer des alcools supérieurs, du terbutanol (TBA), de l'éther méthyl-terbutylique (MTBE), 13 % pour former de l'acide acétique (5,6 millions de t en 1990 dans le monde).

- Hydrodésulfuration des coupes pétrolières afin d'éliminer le soufre : réalisée sous 40 bar, entre 330 et 400°C avec comme catalyseurs des sulfures de Mo et Co.

- Industrie du verre : protection contre l'oxydation du bain d'étain fondu utilisé pour produire le verre plat : verre flotté (float).

- Gaz pour respiration sous-marine : 49 % H₂ - 50,2 % He - 0,8 % O₂ utilisé par la Comex, en 1988, pour établir le record de plongée sous-marine à 520 m. En novembre 1992, le record a été porté à 701 m à l'aide d'un mélange gazeux aux proportions légèrement modifiées.

- Sidérurgie : recuit des bobines de tôles minces.

- Hydrogénation des huiles insaturées pour produire la margarine.

- Atmosphères non oxydantes pour fritter des poudres métalliques (W...).

- Source d'énergie non polluante (production d'eau en présence de O₂ de l'air) et de haute densité énergétique : 121 kJ/g (50,3 kJ/g pour le méthane) utilisée en propulsion spatiale par la SEP (Société Européenne de Propulsion) et Arianespace en France et MBB en Allemagne.