

## DIHYDROGENE 2010

Le dihydrogène bien qu'étant l'élément le plus présent dans l'univers (92 % atomique, 75 % en masse), est peu présent sur terre avec dans l'atmosphère, une teneur volumique de 0,0005 %. Chaque seconde, dans le soleil, 600 millions de t d'hydrogène sont converties, par fusion thermonucléaire, en hélium avec production d'énergie.

Sur terre, l'élément hydrogène est essentiellement présent sous forme combinée, principalement dans l'eau et les hydrocarbures.

**MATIERES PREMIERES** : l'hydrogène, sur terre, est principalement contenu dans l'eau et les hydrocarbures ([gaz naturel](#) ou [pétrole](#)).

**FABRICATION INDUSTRIELLE** : son principe repose sur la réduction de l'[eau](#) par :

- les hydrocarbures,
- l'électrolyse,
- le [carbone](#).

Matières premières utilisées, dans le monde, pour produire l'hydrogène : elles sont à 96 % d'origine fossile.

Gaz naturel	48 %	Charbon	18 %
Hydrocarbures liquides	30 %	Electrolyse	4 %

Source : CETH<sub>2</sub>, Salon des ENR, avril 2012

Les parts relativement importantes des hydrocarbures liquides et du charbon sont dues à une coproduction d'hydrogène lors d'une part du raffinage du pétrole et d'autre part lors de la production de coke destiné à la sidérurgie. De même, la production par électrolyse provient, à 90 %, d'une coproduction lors de la production de dichlore et d'hydroxyde de sodium ou de sodium. L'électrolyse directe de l'eau ne concerne que 10 % de la production par électrolyse.

Par ailleurs, du dihydrogène est coproduit dans de nombreux autres procédés chimiques.

**Reformage du gaz naturel** : c'est la principale source de dihydrogène.

Depuis 1970, le réformage du [naphtha](#) est, en général, remplacé par celui du gaz naturel.

- **Principe** : le gaz de synthèse (mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone) est produit par vaporeformage, à 800 - 900°C et à 3,3 MPa, en présence de catalyseur à base d'oxyde de [nickel](#) sur des anneaux d'[alumine](#) imprégnés par 10 à 16 % en masse de Ni (leur durée de vie est comprise entre 8 à 10 ans) :



La réaction, très endothermique, nécessite un apport continu d'énergie. Le mélange gazeux circule dans des tubes, chauffés extérieurement, contenant le catalyseur. De l'ordre d'une dizaine à quelques centaines de tubes (jusqu'à 500) de 10 cm de diamètre et 11 m de long sont placés dans un four. Après réformage, le gaz de synthèse contient de 5 à 11 % en volume de méthane non transformé.

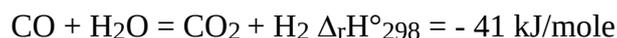
Le catalyseur est très sensible à la présence de [soufre](#) qui donne NiS : moins de 1 atome de soufre pour 1000 atomes de nickel suffit pour empoisonner le catalyseur. Le gaz naturel doit être désulfuré à moins de 0,1 ppm de soufre. Après une prédésulfuration obtenue par hydrogénation catalytique suivie d'une absorption dans une solution aqueuse de diéthanamine (voir le [traitement du gaz de Lacq](#) dans le chapitre [soufre](#)), une nouvelle hydrogénation effectuée vers 350 - 400°C, permet, en présence de catalyseurs molybdène-cobalt ou molybdène-nickel, de transformer tous les composés soufrés en [sulfure d'hydrogène](#). Le sulfure d'hydrogène est fixé, vers 380 - 400°C sur de l'[oxyde de zinc](#) selon la réaction :



- Utilisation du gaz de synthèse pour produire de l'ammoniac (sans récupération de CO) :

On réalise un reformage secondaire en ajoutant de l'air en quantité telle que le [diazote](#) contenu soit, avec H<sub>2</sub>, dans les proportions stœchiométriques de la réaction de formation de NH<sub>3</sub>. L'[oxygène](#) de l'air oxyde le méthane restant. Le catalyseur utilisé est à base d'oxyde de nickel.

Le monoxyde de carbone du gaz de synthèse est ensuite transformé, par conversion, en [dioxyde de carbone](#) avec production complémentaire d'hydrogène, en 2 étapes. On obtient ainsi un gaz contenant 70 % de H<sub>2</sub>.



- à 320 - 370°C avec un catalyseur à base d'oxyde de [fer](#) (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) et d'oxyde de [chrome](#) (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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 % en volume de monoxyde de carbone résiduel sont convertis dans une deuxième étape,

- à 205 - 240°C avec un catalyseur à base d'oxyde de cuivre (15 à 30 % en masse) et d'oxydes de chrome et zinc sur alumine, d'une durée de vie de 1 à 5 ans. Après conversion le monoxyde de carbone résiduel est d'environ 0,2 % en volume.

- CO<sub>2</sub> est éliminé par dissolution dans une solution d'amines à 35 bar ou dans une solution de carbonate de potassium. Par détente à la pression atmosphérique, CO<sub>2</sub> est libéré, et la solution recyclée.

- Le dihydrogène, en présence de diazote, est ensuite utilisé pour synthétiser l'[ammoniac](#) (voir ce chapitre)

- Utilisation du gaz de synthèse avec récupération de CO et H<sub>2</sub> :

Le reformage est une source intéressante de monoxyde de carbone, matière première pour la fabrication d'acide acétique, d'acide formique, d'acide acrylique, de phosgène et des isocyanates.

Après élimination du dioxyde de carbone présent et séchage, le dihydrogène et le monoxyde de carbone sont séparés. [Air Liquide](#) utilise deux procédés cryogéniques :

- Par refroidissement dans des échangeurs et condensation du monoxyde de carbone : CO a une pureté de 97-98 % et H<sub>2</sub> contient de 2 à 5 % de CO.

- Par refroidissement par lavage au méthane liquide : CO a une pureté de 98-99 %, et H<sub>2</sub> ne contient que quelques ppm de CO.

- Obtention de H<sub>2</sub> de haute pureté :

Des applications telles que l'électronique, l'agroalimentaire, la propulsion spatiale nécessitent du dihydrogène de très haute pureté. Celui-ci est purifié par adsorption des impuretés sur du charbon actif (procédé PSA). La pureté obtenue peut être supérieure à 99,9999 %.

Capacités des installations industrielles : couramment 100 000 m<sup>3</sup>/h et jusqu'à 220 000 m<sup>3</sup>/h.

**Electrolyse :**

- de NaCl en solution aqueuse : H<sub>2</sub> coproduit (28 kg de H<sub>2</sub> par tonne de Cl<sub>2</sub>) **donne 4 % du H<sub>2</sub> mondial (12 % en Europe)**. Voir le chapitre chlore. La production française, en 2008, est de 51 000 t.

- de H<sub>2</sub>O : elle est principalement utilisée dans des applications industrielles qui sont localisées loin d'un réseau de distribution ou bien dans des applications où la consommation électrique de l'électrolyseur est marginale au regard de la consommation du procédé final. Le coût de production de l'hydrogène, du moins pour les électrolyseurs de forte capacité (> 200 Nm<sup>3</sup>/h), est lié à celui de l'électricité. La consommation est comprise entre 4,5 kWh/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub> pour les électrolyseurs de forte capacité à 6 kWh/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub> pour des électrolyseurs de faible capacité (< 1 Nm<sup>3</sup>/h). Les capacités mondiales installées, soit 33 000 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>/h, donnent moins de 1 % du H<sub>2</sub> mondial. La production française, en 2008, est de 180 t.

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 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.

Une nouvelle technologie d'électrolyseur (de type PEM) à électrolyte solide, technologie développée au cours du projet spatial américain Gemini-Apollo (1962-1966), est actuellement en train de s'implanter sur les applications industrielles pour des capacités de production jusqu'à 50 Nm<sup>3</sup>/h. Pour des productions plus importantes, l'électrolyse alcaline reste la seule technologie actuellement disponible sur le marché mais plusieurs sociétés telles que CETH2 sont en cours de développements d'électrolyseurs PEM de l'ordre du MW pour répondre aux futurs marchés du stockage des énergies renouvelables.

**Pyrolyse du charbon** qui contient environ 5 % de H<sub>2</sub> :

La production de coke (par élimination des matières volatiles du charbon, à 1100-1400°C) donne un gaz contenant environ 60 % de H<sub>2</sub> et 25 % de CH<sub>4</sub> (1 t de charbon donne 300 m<sup>3</sup> de gaz). Depuis l'utilisation du gaz naturel pour produire H<sub>2</sub>, le gaz de cokerie est souvent brûlé et l'énergie libérée récupérée (voir le chapitre gaz naturel). En 2008, la production française dans ce secteur a été de 127 000 t d'hydrogène, utilisées par combustion pour produire de l'énergie.

**Gazéification du charbon :**

Source principale de H<sub>2</sub> avant l'utilisation du gaz naturel. Actuellement elle est surtout utilisée en Chine et en Inde ainsi qu'en Afrique du Sud (société Sasol) qui produit ainsi du gaz de synthèse

destiné à fabriquer du carburant synthétique. Dans le monde, le charbon donne 18 % de la production d'hydrogène.

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



La réaction, endothermique, nécessite un soufflage de O<sub>2</sub> pour maintenir la température par combustion du carbone. Composition du gaz : 50 % H<sub>2</sub> - 40 % CO.

Amélioration de la production de H<sub>2</sub> 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 :**

Raffinage du pétrole et pétrochimie :

- Réformage et craquage catalytique des produits pétroliers : 100 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>/t de pétrole brut lors du craquage catalytique. Le gaz produit ne possède qu'une teneur de 70 à 80 % en dihydrogène. Le raffinage pétrolier, principalement lors du craquage catalytique produit de l'hydrogène mais, il en consomme également, principalement lors des désulfurations après hydrogénation (170 000 t, en France, en 2008).

- Oxydation partielle de coupes pétrolières (procédés Shell et Texaco). La production française a été, en 2008, de 5 000 t.

- Vapocraquage du naphta (production d'éthylène). La production d'éthylène produit 370 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>/t d'éthylène pour une consommation de 180 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>/t d'éthylène soit un bilan positif de 190 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>/t d'éthylène.

- Sous-produit de la fabrication du styrène : la production de dihydrogène est de 220 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>/t de styrène.

En France, en 2008, sur un total de 473 000 t d'hydrogène consommées par le raffinage pétrolier et la pétrochimie, 349 000 t ont été coproduites dans ces secteurs, 66 000 t produites volontairement sur le lieu d'utilisation pour un usage captif, 58 000 t d'hydrogène marchand achetées à des producteurs de gaz industriels.

Autres :

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

- La production d'acétylène par oxydation partielle du méthane (2 CH<sub>4</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>) qui donne 3 400 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>/t d'acétylène ou par décomposition d'hydrocarbure sous arc électrique qui donne 2 470 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>/t d'acétylène.

- Lors de la fabrication d'acide cyanhydrique selon la réaction : CH<sub>4</sub> + NH<sub>3</sub> = HCN + 3 H<sub>2</sub> qui donne 2 470 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>/t de HCN.

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

## Conditionnement - Transport :

- La plus grande partie du dihydrogène utilisé est autoproduit ou coproduit par les industries consommatrices : pour la production de  $\text{NH}_3$ , de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , le [raffinage pétrolier](#). En France, en 2008, 59 % de la consommation de dihydrogène provient d'une coproduction de dihydrogène lors de la production d'autres produits, 30 % d'installations captive et 11 % assurée par les producteurs de gaz industriels. En conséquence, le volume transporté est réduit.

- Transporté par [hydrogénoducs](#) : dans l'Union européenne, le réseau a, en 2007, une longueur totale de 1 596 km dont 1 351 km exploités par Air Liquide dans le Nord de la France, les Pays Bas et la Belgique (949 km), la Ruhr, en Allemagne (240 km), dans la région lyonnaise (57 km), celle de Fos-sur-mer (42 km), voir les cartes dans le chapitre consacré à l'[oxygène](#). Le réseau exploité par Linde représente 170 km en Allemagne et au Royaume Uni, celui exploité par Air Products, 57 km aux Pays Bas. Le réseau développé aux Etats-Unis, par Praxair (451 km), Air Products (330 km), Air Liquide, possède une longueur de 1 150 km, principalement le long de la côte du Golfe du Mexique. Les canalisations utilisées par Air Liquide ont un diamètre de 10 cm sous une pression de 100 bar.

- Comprimé sous 200 ou 300 bar dans des tubes placés sur des semi-remorques (un millier, en Europe) contenant de 180 à 540 kg de dihydrogène, des wagons contenant 500 kg, des bouteilles de  $10 \text{ m}^3$  sous 200 bar. En 2006, en Europe, le volume transporté sous cette forme a été de 425 millions de  $\text{m}^3$ .

- Dihydrogène liquide : seule l'industrie spatiale utilise directement le dihydrogène liquide, les autres applications nécessitent sa retransformation à l'état gazeux. Dans l'Union Européenne, en 2007, il y a 4 liquéfacteurs en fonctionnement avec une production totale de 26 t/jour, par Air Liquide à Waziers (59), Air Products à Rozenburg (Pays Bas), Linde à Ingolstadt et Leuna (Allemagne). L'hydrogène liquide est transporté dans des camions citernes de 15 000 à 53 000 litres. La flotte d'Air Liquide est de 12 camions en Europe et 75 en Amérique du Nord. Le liquéfacteur de L'Air Liquide à Waziers (59) est le plus important d'Europe (10,5 t/jour). Il est alimenté par du dihydrogène gazeux 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, aux essais du programme Ariane 5. Air Liquide exploite d'autres liquéfacteurs à Bécancour (Canada), Kourou (Guyane) et au Japon.

**PRODUCTIONS** : en 2010. Monde : 60 millions de t (666 milliards de  $\text{m}^3$ ), Union européenne (2006) : 8,7 millions de t, France (2008) : 922 000 t.

Matières premières utilisées pour la production d'hydrogène :

	Monde	Union européenne	France
Gaz naturel	48 %	41 %	40 %
Pétrole	30 %	42 %	40 %
Charbon	18 %	5 %	14 %
Electrolyses	4 %	12 %	6 %

Sources : IFP, Actualité chimique n°347, CETH2

La part importante du pétrole provient principalement d'une coproduction lors de son raffinage. De même, en France, pour le charbon, l'hydrogène provenant l'une coproduction lors de la fabrication du coke destiné à la sidérurgie.

#### Producteurs :

- Utilisations captives : producteurs d'[engrais](#) (NH<sub>3</sub>), d'[éthylène](#), [raffineries de pétrole](#).

- Producteurs d'hydrogène marchand :

Dans le monde : n°1, [Air Products](#) avec, en 2011, une capacité de production de 26 milliards de m<sup>3</sup>, suivi de [Praxair](#), 10 milliards de m<sup>3</sup> puis [Air Liquide](#), avec, en 2010, 9 milliards de m<sup>3</sup> à partir de 41 unités de production de grande capacité.

En Europe : les producteurs d'hydrogène marchand représentent, en 2006, 6 % du marché européen avec les parts de marché suivantes :

<a href="#">Air Liquide</a>	50 %	<a href="#">Praxair</a>	1,5 %
<a href="#">Linde</a>	33 %	<a href="#">Messer Group</a>	0,5 %
<a href="#">Air Products</a>	12 %	Autres	3 %

#### SITUATION FRANCAISE, en 2008

- Production : 922 000 t.

- Productions captives :

- pour la production d'ammoniac : 215 000 t, par [GPN](#), filiale du groupe [Total](#), à Grandpuits (77) et Grand Quevilly (76), [Borealis](#), à Ottmarsheim (68) et [Yara](#), à Pardies (64) et le Havre (76).

- pour le raffinage pétrolier par reformage de gaz naturel : 292 000 t, [Total](#), à Gonfreville (76), Donges (44), La Mède (13), Feysin (69) et Grandpuits (77), [Esso](#) à Port Jérôme (76) et Fos-sur-Mer, [Ineos](#) à Lavéra (13).

- Coproductions :

- d'éthylène, styrène : 139 000 t, [Total](#) à Gonfreville (76), Carling-Saint Avoird (57), Feysin (69) et Lavéra (13), [ExxonMobil](#) à Notre Dame de Gravenchon (76), [Versalis](#), filiale du groupe [Eni](#), à Dunkerque (59), [Lyondellbasell](#) à Berre l'Etang (13).

- cokeries : 127 000 t, [ArcelorMittal](#), à Fos-sur-Mer (13), Dunkerque (59) et Sérémange (57).

- d'électrolyses : 51 000 t, [Perstorp](#) à Pont de Claix (38), [Tessenderlo](#) à Loos (59), [Société des Produits Chimiques d'Harbonnières](#) (80), [PP Chemicals](#) à Than (68), [Eka Chemicals](#) à Ambès (33), [Solvay](#) à Tavaux (39), [Arkema](#) à Jarrie (38), [ChemOne](#) à Lavéra (13) et Fos-sur-Mer (13), [Métaux Spéciaux](#) à Saint-Marcel (73).

- Productions marchandes : 98 000 t.

- [Air Liquide](#) à Port Jérôme (76), Gueugnon (71), Waziers (59), Lacq (64), Le Pont de Claix (38), Saint Fons (69) et Lavéra (13) principalement par reformage de gaz naturel (voir cartes dans le chapitre [oxygène](#)).

- [Linde](#) à Fos sur Mer (13) et Chalampe (68) par reformage d'hydrocarbures.

## UTILISATIONS :

### Secteurs d'utilisation :

	Monde (2006)	Union européenne (2006)	France (2008)
<a href="#">Raffinage du pétrole</a>	51 %	47 %	59 %
<a href="#">Ammoniac, engrais</a>	34 %	39 %	26 %
Chimie de base (dont méthanol)	8 %	8 %	10 %
Métallurgie	-	6 %	1 %

Source : Actualité chimique n°347, Alpheia

Dans le tableau ci-dessus, l'hydrogène utilisé par la sidérurgie pour sa valeur énergétique (gaz de cokerie, gaz de haut fourneaux) n'est pas pris en compte. Pour la France sa prise en compte donne les valeurs suivantes : raffinage : 51 %, ammoniac : 26 %, sidérurgie : 14 %, chimie : 8 %, métallurgie : 1 %.

La principale application est la pétrochimie puisque cette application, anciennement excédentaire en hydrogène est maintenant déficitaire en hydrogène à cause des réglementations environnementales qui nécessitent de pousser plus loin la désulfuration des produits raffinés.

### Consommations :

- Synthèse de  $\text{NH}_3$  : 1 975 m<sup>3</sup>/t  $\text{NH}_3$ .

- [Synthèse du méthanol](#) : 1 500 m<sup>3</sup>/t  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Ce secteur a consommé, en 2011, 6 millions de t d'hydrogène.

- Fabrication du peroxyde d'hydrogène : 735 m<sup>3</sup>/t de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

- Hydrocraquage : 300 m<sup>3</sup>/t de produit. Le raffinage pétrolier a consommé, en 2011, 40 millions de t d'hydrogène.

### 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. La consommation mondiale de dihydrogène dans ce secteur est de plus de 20 millions de t/an.

- [Méthanol](#) : voir ce chapitre.

- 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](#). Les sociétés pétrolières qui, en général, produisent elles-mêmes le dihydrogène qu'elles consomment, font appel de plus en plus à un approvisionnement par les producteurs de gaz industriels. Par exemple, aux Etats-Unis, Air Products et Praxair alimentent, dans la région de Houston, des raffineries de pétrole par pipeline.
  - [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 % H<sub>2</sub> - 50,2 % [He](#) - 0,8 % [O<sub>2</sub>](#) 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...](#)).
  - Refroidissement des paliers d'alternateurs (d'une puissance supérieure à 150 MW) dans toutes les centrales électriques du monde. C'est actuellement un des plus gros marchés de vente d'électrolyseurs dans le monde.
  - Source d'énergie non polluante (production d'eau en présence de O<sub>2</sub> de l'air) et de haute densité énergétique : 121 kJ/g (50,3 kJ/g pour le méthane) utilisée en propulsion spatiale par la [Snecma](#) (groupe [Safran](#)) et [Arianespace](#). Ariane 5 emporte 162 t d'oxygène liquide et 28 t d'hydrogène liquide pour l'alimentation de son moteur cryogénique.
- De nombreuses recherches sont en cours pour d'une part utiliser l'hydrogène comme "vecteur énergétique" dans les piles à combustible, destinées, en particulier, aux véhicules de transport et d'autre part produire de l'hydrogène à l'aide d'énergies renouvelables.