

DIHYDROGENE 2019

L'hydrogène bien qu'étant l'élément le plus présent dans l'univers (92 % atomique, 75 % en masse) est peu présent dans l'atmosphère terrestre avec 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. Sa teneur dans l'écorce terrestre est de 0,22 %, en masse.

Dans le corps humain, il représente 10 % de son poids.

Il existe des sources naturelles de dihydrogène. En 1906 une telle source avait été mise en évidence, en France, à Vaux en Bugey (01) lors d'un forage destiné à rechercher du [sel](#), puis dans les années 1930 aux États-Unis. Du dihydrogène est présent dans des fluides hydrothermaux des dorsales médio-océaniques avec par exemple une teneur de 36 % de H₂ en Islande, dans les gaz émis par les volcans, avec par exemple 58 % de H₂ dans des gaz s'échappant de l'Etna, en Sicile, dans des eaux de sources hyperalcalines, par exemple en Oman, dans les mines...

Ces dernières années ont été découvertes, dans l'ouest de la Russie et aux États-Unis, des structures géologiques particulières, en surface, sous forme de dépressions circulaires ou ovoïdes de quelques centaines de mètres à quelques km de diamètre, émettant du dihydrogène à des débits qui peuvent atteindre 27 000 m³/jour. Toutefois, il n'est pas actuellement envisagé d'exploiter ces sources.

Au sud-ouest du Mali, la société canadienne [Hydroma](#), ex [Petroma](#), exploite un gisement de dihydrogène naturel permettant de produire, depuis 2011, de l'électricité pour le village de Bourakégougou.

Matières premières

Le dihydrogène est principalement obtenu à partir de l'[eau](#), des hydrocarbures ([gaz naturel](#) et [pétrole](#)) ou du charbon.

Fabrication industrielle

Son principe repose sur la réduction de l'[eau](#) par :

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

Matières premières utilisées, dans le monde, pour produire le dihydrogène, en 2014 : elles sont à 96 % d'origine fossile.

Gaz naturel	49 %	Charbon	18 %
Hydrocarbures liquides	29 %	Électrolyse	4 %

Source : IHS

En 2018, la consommation mondiale de gaz naturel pour produire du dihydrogène est de 205 milliards de m³ soit 6 % de la consommation totale. Pour le charbon, la consommation mondiale, principalement en Chine, est de 107 millions de t soit 2 % de la consommation totale. Les émissions

de CO₂ résultant de ces consommations sont de 830 millions de t. Elles sont de 10 t de CO₂/t de H₂ pour une production à partir de gaz naturel et de 19 t CO₂/t H₂ à partir de charbon.

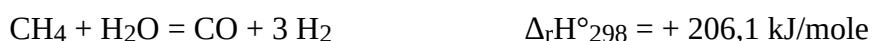
Les parts relativement importantes des hydrocarbures liquides et du charbon sont dues à une coproduction de dihydrogène d'une part lors du raffinage du pétrole et d'autre part lors de la production de [coke](#) destiné à la [sidérurgie](#). Par ailleurs, la production par électrolyse provient, à 90 %, d'une coproduction lors de l'obtention de [dichlore](#) et d'[hydroxyde de sodium](#). L'électrolyse directe de l'eau ne concerne que 10 % de la production par électrolyse.

D'autre part, du dihydrogène est coproduit dans de nombreux autres procédés chimiques.

Reformage du gaz naturel

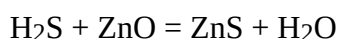
C'est la principale source de dihydrogène. Depuis 1970, le reformage du [naphta](#) est, en général, remplacé par celui du gaz naturel.

Principe : le gaz de synthèse (mélange de dihydrogène 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 reformage, 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 du sulfure de nickel : 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 diéthanolamine (voir la récupération du soufre des hydrocarbures 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 :

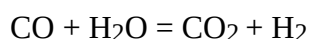


En France, en 2019, il y a 17 unités de production de dihydrogène par reformage de gaz naturel avec une capacité de 1 317 t/jour.

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 H₂, dans les proportions stœchiométriques de la réaction de formation de NH₃. Le [dioxygène](#) 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 de dihydrogène, en 2 étapes. On obtient ainsi un gaz contenant 70 % de H₂.



$$\Delta_r H^\circ_{298} = -41 \text{ kJ/mole}$$

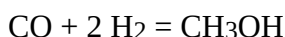
- à 320 – 370°C avec un catalyseur à base d'oxyde de [fer](#) (Fe_3O_4) et d'oxyde de [chrome](#) (Cr_2O_3) avec ajout métallique à base de [cuivre](#). Le catalyseur est sous forme de pastilles obtenues à partir de poudre d'oxydes ou de spinelles, sa durée de vie de 4 à 10 ans et plus. Les 2 à 3 % en 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_2 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_2 est libéré, et la solution recyclée.

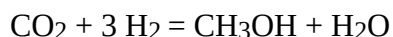
Le dihydrogène, en présence de diazote, est ensuite utilisé pour synthétiser l'[ammoniac](#) (voir ce chapitre).

Utilisation directe du gaz de synthèse pour produire du [méthanol](#) :

Le [gaz de synthèse](#), obtenu par vaporeformage à partir du gaz naturel, vers 830°C, sous une pression de 18 bar, possède la composition suivante en volume : [H₂](#) (72 %), CO (13 %), [CO₂](#) (8 %), impuretés (eau, [méthane](#)). Il est alors refroidi et comprimé (15 à 100 bar), puis introduit dans le réacteur de synthèse. Les réactions ont lieu vers 250°C, en présence d'un catalyseur aux oxydes de [cuivre](#) et de [zinc](#) sur [alumine](#) (durée de vie de 3 ans) :



$$\Delta_r H^\circ = -108 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta_r H^\circ = -68 \text{ kJ/mol}$$

Les réactions étant exothermiques, il est nécessaire de refroidir le mélange réactionnel par une trempe (introduction de [diazote](#) froid dans le réacteur).

Le mélange final contient 75 % de méthanol et 25 % d'eau. Une distillation permet de séparer le méthanol des impuretés (eau, éthanol, diméthyléther, formiate de méthyle).

Utilisation du gaz de synthèse avec récupération de CO et H₂ :

Le reformage est une source intéressante de dihydrogène et de monoxyde de carbone qui peuvent être séparés et commercialisés.

Après l'opération de reformage, la conversion n'est pas réalisée, le dioxyde de carbone présent est éliminé et le gaz de synthèse est séché. Le dihydrogène et le monoxyde de carbone sont alors 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 H₂ contient de 2 à 5 % de CO.
- Par refroidissement par lavage au méthane liquide : CO a une pureté de 98-99 %, et H₂ ne contient que quelques ppm de CO.

Capacités des installations industrielles : couramment 100 000 m³/h et jusqu'à 220 000 m³/h.

Pyrolyse du charbon

Il contient environ 5 % de H₂ : la production de [coke](#) (par élimination des matières volatiles du charbon, à 1 100-1 400°C) donne un gaz contenant environ 60 % de H₂ et 25 % de 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 et l'énergie libérée récupérée (voir le chapitre [gaz naturel](#)). En 2008, la production française dans ce secteur a été de 127 000 t de dihydrogène, utilisées par combustion pour produire de l'énergie. En 2019, en France, il y a 3 cokeries possédant une capacité de production de 384 t/jour.

Gazéification du charbon

Source principale de H₂ avant l'utilisation du gaz naturel. Actuellement elle est surtout utilisée en Chine et en Inde ainsi qu'en Afrique du Sud (par la société [Sasol](#)) qui produit ainsi du gaz de synthèse destiné à fabriquer du carburant synthétique. En 2018, dans le monde, il y a 130 unités de production situées à 80 % en Chine.

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



La réaction, endothermique, nécessite un soufflage de [O₂](#) pour maintenir la température par combustion du carbone. Composition du gaz : 50 % de H₂ – 40 % de CO.

La production de H₂ peut être améliorée 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 par coproduction

Raffinage du pétrole et pétrochimie :

- Reformage et craquage catalytique des produits pétroliers : 100 m³ de H₂/t de pétrole brut sont produits lors du craquage catalytique. Le gaz obtenu ne possède qu'une teneur de 70 à 80 % en dihydrogène. Le raffinage pétrolier, principalement lors du craquage catalytique produit du dihydrogène 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 donne 370 m³ de H₂/t d'éthylène pour une consommation de 180 m³ de H₂/t d'éthylène soit un bilan positif de 190 m³ de H₂/t d'éthylène. En France, en 2019, il y a 6 unités de production avec une capacité de 129 t/jour.
- Sous-produit de la fabrication du [styrène](#) : la production de dihydrogène est de 220 m³ de H₂/t de styrène. En France, en 2019, il y a une unité de production avec une capacité de 36 t/jour.

En France, en 2008, sur un total de 473 000 t de dihydrogène 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 de dihydrogène 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 ($2 \text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + 3 \text{H}_2$) qui donne $3\,400 \text{ m}^3$ de H_2/t d'acétylène ou par décomposition d'hydrocarbure sous arc électrique qui donne $2\,470 \text{ m}^3$ de H_2/t d'acétylène.
- Lors de la fabrication d'acide cyanhydrique selon la réaction : $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 = \text{HCN} + 3 \text{H}_2$ qui donne $2\,470 \text{ m}^3$ de H_2/t de HCN.
- Gaz de purge des unités de fabrication d'[ammoniac](#).

Électrolyse

De [NaCl](#) en solution aqueuse : H_2 coproduit (28 kg de H_2 par tonne de Cl_2) donne 4 % du H_2 mondial (12 % en Europe). Voir le chapitre [dichlore](#). La production française, en 2008, est de 51 000 t. En 2019, en France, il y a 9 unités de production qui possèdent une capacité de production de 105 t/jour.

De [H₂O](#) : 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 du dihydrogène, du moins pour les électrolyseurs de forte capacité ($> 200 \text{ Nm}^3/\text{h}$), est lié à celui de l'[électricité](#). La consommation est comprise entre $4,5 \text{ kWh}/\text{m}^3 \text{ H}_2$ pour les électrolyseurs de forte capacité à $6 \text{ kWh}/\text{m}^3 \text{ H}_2$ pour des électrolyseurs de faible capacité ($< 1 \text{ Nm}^3/\text{h}$). Les capacités mondiales installées, soit $33\,000 \text{ m}^3$ de H_2/h , donnent moins de 1 % du H_2 mondial. La production française, en 2008, est de 180 t. En 2019, en France, il y a 5 unités de production avec une capacité de 0,61 t/jour.

La technologie la plus utilisée est l'électrolyse alcaline avec comme électrolyte 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. La tension est comprise entre 1,8 et 2,2 V. La puissance par électrolyseur peut atteindre 2,2 à 2,5 MW.

Deux autres technologies, issues des travaux sur les piles à combustible, sont en voie de développement :

- L'électrolyse à membrane échangeuse de proton (PEM : Proton Exchange Membrane),
- L'électrolyse à haute température (PCFC et SOFC).

Elles fonctionnent à l'inverse des piles à combustible : alimentées en électricité et en eau elles fournissent du dioxygène et du dihydrogène alors que les piles à combustibles sont alimentées en dioxygène et en dihydrogène et fournissent de l'électricité et de l'eau.

Les électrolyseurs de type PEM à électrolyte solide, ont été développés au cours du programme

spatial américain Gémini-Apollo (1962-1966) afin de générer du dioxygène. Cette technologie est également employée comme générateur de dioxygène dans les sous-marins américains et britanniques. L'électrolyte, solide, est une membrane polymère conductrice de protons de type Nafion. Elle est actuellement en train de s'implanter dans les applications industrielles pour des capacités de production jusqu'à 50 Nm³/h. Pour des productions plus importantes, l'électrolyse alcaline reste la seule technologie actuellement disponible sur le marché mais plusieurs sociétés telles que [Areva H2Gen](#), aux Ulis (91) développent des électrolyseurs PEM de l'ordre du MW pour répondre aux futurs marchés du stockage des énergies renouvelables.

Les électrolyseurs à haute température de type SOFC (Solid Oxid Fuel Cell), fonctionnent entre 650 et 1000°C, avec un électrolyte solide en zircone, conductrice des anions O²⁻. La cathode, poreuse est alimentée en vapeur d'eau. Les anions O²⁻ diffusent au travers de la zircone pour se recombinaison en dioxygène sur l'anode. Le dihydrogène se forme à la cathode et reste en présence de la vapeur d'eau.

Les électrolyseurs à haute température de type PCFC (Proton Ceramic Fuel Cell), à électrolyte céramique conducteur protonique, fonctionnent entre 400 et 600°C. L'électrolyte peut être de diverses natures, par exemple de structure perovskite AMO₃ avec A : Ba ou Sr, M : Ce ou Zr.

Obtention de H₂ de haute pureté :

Des applications telles que l'électronique, l'agroalimentaire, la propulsion spatiale nécessitent du dihydrogène de très haute pureté. Souvent le dihydrogène de haute pureté est obtenu par électrolyse. Il est purifié par adsorption des impuretés sur du charbon actif (procédé PSA, voir le chapitre [diazote](#)). La pureté obtenue peut être supérieure à 99,9999 %.

Le dihydrogène et la transition énergétique

On distingue différents types de dihydrogène en fonction des émissions de dioxyde de carbone induites par sa fabrication et de leur influence sur le réchauffement climatique.

- Le dihydrogène gris, est produit à partir de sources fossiles sans séquestration du CO₂ associé. C'est actuellement, à plus de 95 %, la principale source de dihydrogène.
- Le dihydrogène bleu est toujours produit à partir de sources fossiles, mais une partie du CO₂ émis est séquestré de telle sorte que son émission soit réduite de 60 % de celle qui serait émise sans séquestration.
- Le dihydrogène vert est issu de sources d'énergie renouvelables par exemple par électrolyse à condition que l'électricité utilisée soit issue de sources renouvelables.

Conditionnement – Transport

Auto-production : la plus grande partie du dihydrogène utilisé est auto-produite ou coproduite par les industries consommatrices : pour la production de NH₃, de CH₃OH, 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. Dans le monde, en 2018, 85 % de la production est autoproduite par les industries consommatrices.

Transport par [hydrogénoducs](#) : les canalisations utilisées par Air Liquide ont un diamètre de 10 cm sous une pression de 100 bar.

Dans le monde, en 2016, le réseau a une longueur de 4 542 km.

Dans l'Union européenne, le réseau a, en 2016, une longueur totale de 1 609 km dont 1 349 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 au [dioxygène](#). Le réseau exploité par Linde représente 172 km en Allemagne et au Royaume Uni, celui exploité par Air Products, 57 km principalement aux Pays Bas.

Le réseau développé aux États-Unis, par Air Products (1 062 km), Praxair (739 km), Air Liquide (545 km), possède une longueur de 2 608 km, principalement le long de la côte du Golfe du Mexique.

Compression : 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 m³ sous 200 bar. En 2006, en Europe, le volume transporté sous cette forme a été de 425 millions de m³.

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 2016, il y a 4 liquéfacteurs en fonctionnement avec une capacité de production totale de 26 t/jour, par Air Liquide à Waziers (59), avec 10,5 t/j, Air Products à Rozenburg (Pays Bas), avec 5,4 t/j, Linde, en Allemagne, à Ingolstadt, avec 4,4 t/j et Leuna, avec 5,7 t/j. Le dihydrogène 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) avec 9,9 t/jour et à Kourou (Guyane) avec 2,5 t/jour.

La capacité de production des États-Unis est de 182 t/jour.

Productions

En 2018, pour le dihydrogène pur, hors celui présent dans le gaz de synthèse et non séparé du monoxyde de carbone. Monde : 74 millions de t, Chine, 22 millions de t, États-Unis, 10 millions de t.

Matières premières utilisées pour la production d'hydrogène :

	Monde	Union européenne	France
Gaz naturel	49 %	41 %	40 %
Pétrole	29 %	42 %	40 %
Charbon	18 %	5 %	14 %
Électrolyses	4 %	12 %	6 %

Sources : IHS, 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, le dihydrogène provenant d'une coproduction lors de la fabrication du coke destiné à la sidérurgie.

Fin 2018, dans l'Union européenne à 28 plus la Norvège, la Suisse et l'Islande, il y a 457 sites de production de dihydrogène avec une capacité de production de 11,5 millions de t/an et de 9,9 millions de t/an si on ne tient pas compte de celui co-produit lors de l'élaboration du coke. Ces capacités se répartissent selon les proportions suivantes :

- 65 % sont captives avec 140 unités de production destinées à 48 % à produire de l'ammoniac, 44 % pour le raffinage du pétrole, 8 % pour d'autres applications chimiques dont la production de méthanol.
- 20 % sont issues de coproductions avec 133 unités de production provenant à 68 % de la fabrication du coke, 16 % de l'éthylène, 9 % du dichlore et de la soude, 5 % du styrène.
- 15 % sont des productions marchandes avec 184 unités. En 2019, la production est 1,36 million de t dont 407 000 t en Allemagne, 258 000 t aux Pays Bas, 154 000 t, en 2018, en Pologne, 102 000 t en Espagne, 87 000 t en France, 75 000 t en République tchèque, 55 000 t en Finlande, 57 000 t en Italie, 32 000 t en Hongrie, 23 000 t au Royaume Uni. Les productions de la Belgique sont confidentielles.

Capacités de production, fin 2018, dans l'Union européenne.

en millions de t

Allemagne	2,5	France	0,7
Pays Bas	1,5	Espagne	0,7
Pologne	1,3	Belgique	0,6
Italie	0,8		

Source : [Clean Hydrogen Monitor 2020](#)

Aux États-Unis, la capacité de production de dihydrogène marchand est de 5 millions de t/an.

Producteurs :

- Utilisations captives : producteurs d'[engrais](#) (NH₃), d'éthylène, raffineries de [pétrole](#). Par exemple, dans le monde, début 2016, les capacités de production des raffineries de pétrole sont de 13,3 millions de t dont 3,7 millions de t/an, aux États-Unis. Le principal producteur mondial de dihydrogène est le groupe chinois [CHN Energy](#) qui à l'aide de 80 unités de gazéification du charbon produit 8 millions de t/an de H₂.
- Producteurs d'hydrogène marchand : dans le monde, fin 2016, la capacité de production est de 23 650 t/jour, en Europe, plus Norvège, Suisse et Islande, en 2018, elle est de 4 246 t/jour à 39 % par Linde, 36 % par Air Liquide, 13 % par Air Products, aux États-Unis, de 13 643 t/jour à 42 % par Air Products, 35 % par Praxair, 13 % par Air Liquide, 8 % par Linde.
 - [Air Products](#) possède une capacité de production de 8 553 t/jour avec 60 unités de production,
 - [Linde](#), 8 522 t/jour après la fusion, en février 2019, avec Praxair,
 - [Air Liquide](#), 5 130 t/jour. En 2019, la capacité de production d'Air Liquide est de 1,26 million de t/an, à partir de 46 grandes unités de production de gaz de synthèse et de 40 électrolyseurs. Le réseau de pipeline est de 1 850 km, en Europe, aux États-Unis (voir ci-dessus) et à Singapour.

Situation française

Les valeurs des productions sont, si non précisées, celles de 2008.

Production

922 000 t.

Productions captives : avec une capacité de production, en 2019, de 1 050 t/jour à partir de 7 unités de reformage de gaz naturel.

- Pour la production d'[ammoniac](#) : 215 000 t, par [Borealis](#), à Grandpuits (77), Grand Quevilly (76) et Ottmarsheim (68) et [Yara](#), au Havre (76).
- Pour le raffinage pétrolier par reformage de gaz naturel : 292 000 t, [Total](#), à Gonfreville (76), Donges (44), Feysin (69) et Grandpuits (77), [Esso](#) à Port Jérôme (76) et Fos-sur-Mer, [Ineos](#) à Lavera (13).

Coproductions : avec une capacité de production, en 2019, de 611 t/jour, à partir de 17 unités de production.

- D'[éthylène](#), [styrène](#) : 139 000 t, [Total](#) à Gonfreville (76), Feysin (69) et Lavera (13), [ExxonMobil](#) à Notre Dame de Gravenchon (76), Versalis, filiale du groupe [Eni](#), à Dunkerque (59), [Lyondellbasell](#) à Berre l'Étang (13).
- [Cokeries](#) : 127 000 t, [ArcelorMittal](#), à Fos-sur-Mer (13), Dunkerque (59) et Sérémaigne (57).
- D'électrolyses : 51 000 t, [Vencorex](#) à Pont de Claix (38), [Tessenderlo](#) à Loos (59), [Vynova](#) [PPC](#) à Than (68), [Nouryon](#) à Ambès (33), [Inovyn](#) à Tavaux (39), [Arkema](#) à Jarrie (38) et Saint-Auban (04), [Kem One](#) à Lavera (13) et Fos-sur-Mer (13).

Productions marchandes : avec une capacité de production, en 2019, de 326 t/jour. En 2019, la production a été de 87 200 t.

- [Air Liquide](#) à Port Jérôme (76), avec une capacité de production de 54 t/j, Gueugnon (71), avec 1,7 t/j, Waziers (59), avec 10,5 t/j, Lacq (64), avec 3,9 t/j, Le Pont de Claix (38), avec 22,2 t/j, Saint Fons (69), avec 32,4 t/j et Lavera (13), avec 54 t/j, principalement par reformage de gaz naturel (voir cartes dans le chapitre [dioxygène](#)).
- [Linde](#) à Fos sur Mer (13), avec 1,9 t/j et Chalampé (68), avec 45 t/j, par reformage d'hydrocarbures.
- [Messer](#), à Saint-Leu-d'Esserent (60).

Commerce extérieur

En 2019.

Les exportations étaient de 1 281 t avec comme principaux marchés à :

- 83 % l'Allemagne,
- 7 % la Suisse,
- 6 % l'Italie.

Les importations s'élevaient à 2 271 t en provenance principalement à :

- 36 % de Belgique,
- 32 % les Pays Bas,
- 29 % d'Allemagne.

Utilisations

Consommations : dans le monde, elles sont estimées, en 2018, à 74 millions de t/an dont 1 million de t/an en France sous forme de dihydrogène pur ainsi que de 42 millions de t/an sous forme de dihydrogène mélangé à d'autres gaz (gaz de synthèse...) destiné à la fabrication de méthanol, à la réduction directe de minerais de fer ou comme source de chaleur.

- Synthèse de [NH₃](#) : 1 975 m³/t NH₃.
- Synthèse du [méthanol](#) : 1 500 m³/t CH₃OH. Ce secteur a consommé, en 2011, 6 millions de t d'hydrogène.
- Fabrication du [peroxyde d'hydrogène](#) : 735 m³/t de H₂O₂.
- Hydrocraquage : 300 m³/t de produit.

Secteurs d'utilisation : en 2018.

	Monde	Europe*	France
Raffinage du pétrole	33 %	45 %	60 %
Ammoniac , engrais	27 %	34 %	25 %
Chimie de base, dont méthanol	11 %	12 %	10 %
Métallurgie	3 %	–	1 %

Sources : Actualité chimique n°347, Alpea, France Stratégie, IFP, IEA

*: l'Europe prend en compte l'UE à 28 plus la Norvège, la Suisse et l'Islande.

Dans le tableau ci-dessus, le dihydrogène 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.

Utilisations diverses :

- Hydrodésulfuration et hydrocraquage des coupes pétrolières. L'hydrodésulfuration est destinée à l'élimination du [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 États-Unis, Air Products et Praxair alimentent, dans la région de Houston, des raffineries de pétrole par pipeline.
L'hydrocraquage consiste à casser les chaînes carbonées des hydrocarbures lourds de la charge pour obtenir des produits plus légers.
- Synthèse de l'ammoniac utilisé surtout 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, en 2018, de plus de 31 millions de t/an.

- [Méthanol](#) : voir ce chapitre. En 2018, la consommation de dihydrogène dans ce secteur est de plus de 12 millions de t.
- [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](#) : lors de la réduction directe des minerais de fer (4 millions de t/an) ainsi que pour le recuit des bobines de tôles minces.
- Hydrogénation des huiles insaturées pour produire la margarine.
- Fabrication du [peroxyde d'hydrogène](#), voir ce chapitre.
- Atmosphères non oxydantes pour fritter des poudres métalliques ([W...](#)), les pastilles de [combustible nucléaire](#).
- 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 O₂ de l'air) et de haute densité énergétique : 121 kJ/g (50,3 kJ/g pour le méthane) utilisée en propulsion spatiale par [Safran](#) et [Arianespace](#). Ariane 5 emporte 162 t de [dioxygène](#) liquide et 28 t de dihydrogène liquide pour l'alimentation de son moteur cryogénique.

Le dihydrogène commence à être utilisé comme « vecteur énergétique » dans les piles à combustible, destinées, en particulier, aux véhicules de transport, par exemple pour les Toyota Mirai, Hyundai Nexa ou Honda Clarity, avec 11 200 véhicules en circulation dans le monde en 2018.

Dans le monde, des stations de fourniture de dihydrogène commencent à s'implanter avec, en 2018, 381 stations dans le monde dont 130 au Japon, 89 en Allemagne, en 2019, 63 aux États-Unis, 14 en France, en 2019. Par exemple, Air Liquide a conçu et fourni dans le monde 120 stations. En France, la première a été construite à Saint-Lô (50) en 2015. En 2018, en Ile de France, fonctionnent 4 stations, à Paris, au pont de l'Alma, sur la zone aéroportuaire d'Orly, à Versailles pour alimenter des bus et à Roissy Charles de Gaulle. A Paris, la société de taxis [Hype](#) utilise plus de 100 véhicules fonctionnant à l'hydrogène. En France, une première ligne avec 2 bus fonctionnant avec une pile à combustible a été inaugurée en septembre 2019 entre Versailles et Jouy-en-Josas. d'autres sont prévues dans le Pas de Calais, à Pau et à Auxerre.

En Allemagne, le land de Basse Saxe, a commandé à [Alstom](#) 14 trains fonctionnant à l'aide d'une pile à combustible pour une mise en service fin 2021. Deux premiers trains sont entrés en service commercial en septembre 2018.

Conversion de l'électricité en gaz (Power to Gas) :

La production d'énergie par des sources renouvelables comme l'[éolien](#) et le [solaire](#) est intermittente. Le stockage de l'énergie superflue est actuellement, réalisé à 99 % par pompage de l'eau de barrage, avec, en 2012 dans le monde, une puissance installée de 128 GW. Des études sont en cours afin d'utiliser l'électricité excédentaire pour produire du dihydrogène par électrolyse.

L'hydrogène ainsi produit peut être utilisé, via une pile à combustibles, pour produire de l'électricité pendant les périodes de non production des sources intermittentes. Par exemple, une plateforme expérimentale [Myrte](#) (Mission hydrogène renouvelable pour l'intégration au réseau électrique) fonctionne en Corse, à Ajaccio, sur le site de l'Université de Corse à Vignola. Elle est constituée d'une centrale photovoltaïque de 560 kWc et d'une chaîne hydrogène comprenant un électrolyseur de 10 m³/h, des cuves de stockage du dihydrogène de 1 400 m³ et du dioxygène de 700 m³ et une pile à combustible de 100 kW.

Le dihydrogène produit par électrolyse peut aussi être injecté dans le réseau de distribution de [gaz naturel](#). Par exemple, le [projet Grhyd](#), à Cappelle-la-Grande, dans la banlieue de Dunkerque (59), piloté par [Engie](#) et inauguré en juin 2018, consiste à alimenter un nouveau quartier de 200 logements par un mélange de dihydrogène et de gaz naturel. L'enjeu principal de ce projet est d'évaluer la proportion optimale (a priori jusqu'à 20 %) de dihydrogène à injecter dans les canalisations afin de tester leur résistance. Le projet consiste également à alimenter une flotte de 30 bus roulant à Hythane, gaz naturel enrichi à 7 % puis 20 % de dihydrogène.

Enfin, après électrolyse, le dihydrogène peut réagir avec du [dioxyde de carbone](#) (réaction de méthanation) pour produire du méthane synthétique pouvant être injecté dans le réseau de [gaz naturel](#). La réaction de méthanation ou réaction de Sabatier est la suivante :



Elle est réalisée entre 320 et 430°C et entre 5 et 15 bar et nécessite l'utilisation de catalyseurs tels que, par exemple, du [nickel](#) sur [alumine](#). La difficulté de la maîtrise de cette réaction réside dans sa forte exothermicité. Divers démonstrateurs sont en fonctionnement ou en projet. Par exemple, le projet [Jupiter 1000](#), à Fos-sur-Mer (13), est piloté par [GRT Gaz](#), filiale d'[Engie](#). Le dihydrogène proviendra de deux électrolyseurs de 0,5 MW chaque, l'un par électrolyse alcaline, l'autre par membrane échangeuse de proton (PEM), l'électricité étant produite à l'aide de sources renouvelables. La production prévue est de 200 m³/h de dihydrogène. Dans un premier temps, en juin-juillet 2018, le dihydrogène sera injecté dans le réseau de gaz naturel. Ensuite, une partie du dihydrogène sera transformé en méthane synthétique par méthanation à l'aide de dioxyde de carbone capté dans les fumées d'une usine voisine, avec une production prévue, en 2019, de 25 m³/h, qui sera injectée dans le réseau de gaz naturel.