

**SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT**  
FRANÇAIS / ENGLISH

**PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE DECHETS**  
**ÉTAT DE L'ART ET POTENTIEL D'EMERGENCE**

**PRODUCTION OF HYDROGEN FROM WASTE**  
**STATE OF ART AND DEVELOPMENT POTENTIAL**

septembre 2015

O. MEGRET, L. HUBERT, M. CALBRY – SETEC Environnement

E. TRABLY, H. CARRERE, D. GARCIA-BERNET, N. BERNET – LBE INRA



Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

**Avertissement :**

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :  
**RECORD**, Production d'hydrogène à partir de déchets. Etat de l'art et potentiel d'émergence, 2015, 226 p, n°13-0239/1A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)  
[www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)

© RECORD, 2015

## **RESUME**

Dans le cadre de la recherche d'un système énergétique vertueux, la production d'énergie dite « propre » présente des enjeux majeurs tant environnementaux qu'économiques et sociétaux. Parmi les vecteurs énergétiques potentiellement utilisables, le dihydrogène s'avère être une alternative sérieuse aux énergies fossiles.

Les procédés de production dits « traditionnels » reposent sur l'extraction de ressources fossiles hydrocarbures et sont fortement décriés pour leurs impacts environnementaux et les dépendances à l'accès aux ressources fossiles. A ce jour, outre la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau à partir de ressources renouvelables, les filières de production d'hydrogène prometteuses sont celles de la bioraffinerie appliquée à des gisements de biomasse brute, de déchets organiques, de boues, etc. Elles mettent en jeu des procédés de conversion aussi bien thermochimiques que biologiques.

L'objectif de la présente étude est de réaliser un état de l'art détaillé de ces filières permettant la conversion des déchets de type biomasse et sous-produits, à l'échelle France, Europe et Monde.

L'étude permet ainsi d'identifier, de décrire et de caractériser les procédés thermochimiques et biologiques permettant la production de dihydrogène à partir de déchets de type biomasse. Les conditions opératoires pour en favoriser la production ainsi que les limites des systèmes sont présentées : température, pression, pH, qualité des gisements, indésirables, robustesse des équipements, etc.

Une étude succincte des gisements potentiels mobilisables est proposée, permettant d'esquisser le potentiel de production d'hydrogène, sans toutefois que l'identification des gisements dit « d'implémentation » (correspondant aux gisements réellement attendus compte tenu du contexte technique et économique et de la concurrence d'autres filières de valorisation) ne puisse être réalisée.

Pour les procédés thermochimiques, des exemples théoriques de procédés intégrés sont présentés et une estimation économique du coût de l'hydrogène a été présentée. Concernant des procédés biologiques, les projets identifiés et commentés, à l'échelle pilote ou semi-pilote pour les plus aboutis, montrent des résultats prometteurs bien que la rentabilité économique à grande échelle ne soit pas encore évaluable.

En considérant globalement le marché de l'hydrogène présenté en début de l'étude, il apparaît inopportun de considérer que ces technologies puissent concurrencer à grande échelle les procédés traditionnels de production de l'hydrogène. En effet, les procédés traditionnels sont actuellement fortement compétitifs et insérés dans un schéma global de production – distribution – consommation équilibrés et maîtrisés par seulement les quelques puissants acteurs gaziers. En outre, les pré-études économiques réalisées montrent entre autres que la compétitivité d'une telle filière, vis-à-vis des procédés classiques comme le vaporeformage ou l'électrolyse, semble difficile à atteindre sans optimisation énergétiques des procédés. Pour autant, l'analyse des coûts-distances entre producteur classique-consommateur met en évidence des zones plus propices à l'atteinte d'une compétitivité.

La cellule d'électrolyse microbienne apparaît toutefois comme une piste prometteuse car elle permet de s'affranchir presque intégralement de la problématique de la pureté que rencontrent les autres procédés. A ce titre, elle constitue une piste de développement forte qui sera d'autant plus intéressante que le coût de l'électricité augmente (impactant négativement le coût de l'électrolyse alcaline classique).

La disponibilité des fermes éoliennes, photovoltaïques, etc. engendrant ponctuellement des coûts négatifs de l'électricité peut donc retarder le développement de la pile microbienne, mais l'augmentation du rendement de l'électrolyse par ces microorganismes peut être très attractive dans le cadre d'un marché de l'électricité en hausse en moyenne.

Egalement, la ressource en biogaz étant disponible sur des unités existantes ou en projet, il est pertinent d'envisager le couplage des procédés de production d'H<sub>2</sub> et de valorisation des résidus en CH<sub>4</sub> à partir de substrats lignocellulosiques pour réduire les impacts environnementaux de production d'énergie renouvelable. Ceci est valable à la fois si l'objectif est de produire de l'H<sub>2</sub> seul (en valorisant la récupération d'énergie issue de la méthanisation) ou des biocarburants de type biohydrogène.

Le développement d'un tel biocarburant (hythane®) sera favorisé si les conditions de réinjection sur le réseau national (GrDF) des biogaz conditionnés sont facilitées. Ce scénario présente l'avantage de ne nécessiter que des investissements pour la production : les infrastructures de transport et de distribution existent à grande échelle. Il apparaît à ce jour l'étape la moins complexe dans le développement des technologies étudiées.

Concernant la mobilité hydrogène, la filière peine à se structurer notamment au regard de la nécessité d'alimenter des réseaux de station-service par trailers depuis les grands sites de production. La disponibilité des ressources déchets de type biomasse sur l'ensemble du territoire offre une place à des solutions décentralisées de petites productions de biohydrogène, évitant le recours au transport et pouvant les rendre plus compétitives (en particulier la gazéification).

## **MOTS CLES**

Hydrogène, gazéification, reformage, syngas, biomasse, biogaz, fermentation, bio-photolyse, photofermentation, cellule d'électrolyse microbienne, déchets, bois, effluents, énergie, electro-mobilité.

## **SUMMARY**

Within the framework of the search for a virtuous energy system, the energy production known as “clean” presents major stakes as well environmental as economic and societal. Among the potentially usable energy vectors, the dihydrogen gas proves to be a serious alternative to fossil energies.

The “traditional” production processes rest on extraction of hydrocarbon fossil resources and are strongly disparaged for their environmental impacts and the dependences with international access to fossil resources. To date, in addition to hydrogen production by water electrolysis based on renewable resources, the promising sectors of hydrogen production are those of the bioraffinery applied to layers of rough biomass, waste organic, sludges, etc. They involve both thermochemical and biological conversion processes.

The objective of this study is to carry out a detailed state of the art of these alternative processes allowing the conversion of biomass-type wastes and by-products, on the scale of France, Europe and World.

The study thus makes it possible to identify, describe and characterize the thermal and biological processes. The operating conditions to increase hydrogen production as well as the limits of the systems are presented: temperature, pressure, pH, quality of the layers, undesirable, gear robustness, etc.

A brief study of the potential layers is proposed, making it possible to outline the potential of hydrogen production; however identification of the layers known as “of implementation” (corresponding to the layers really expected taking into account the technical and economic context and of the competition of other valorization sectors) was not performed.

For the thermal processes, theoretical examples of integrated processes are presented and an economic estimate of the hydrogen resulting cost is introduced. Regarding biological processes, the study identifies and analyses projects (on a pilot-scale for the most succeeded) which show promising results although economic profitability on a large scale is not yet appraisable.

By considering the whole hydrogen market (presented at the beginning of the study), it appears inappropriate to consider that these technologies can compete on a large scale with the traditional processes of production of hydrogen. Indeed, the traditional processes are currently strongly competitive and are inserted in a total diagram of production – distribution – consumption, balanced and controlled by only few powerful gas actors. Moreover, the economic preliminary studies carried out show that the competitiveness of such a sector, with respect to the classical processes like the steam reforming or electrolysis, seems difficult to reach without energy optimization of the processes. However, a cost-distances analysis between classical producer classical and consumer highlights advantageous areas for competitiveness achievement.

Microbial electrolysis cells appear then as a promising track because they enable to almost completely free production from purity issues that the other processes meet. La cellule d'électrolyse microbienne apparait toutefois comme une piste prometteuse car elle permet de s'affranchir presque intégralement de la problématique de la pureté que rencontrent les autres procédés

For this reason, it constitutes a strong track of development which will get even more interesting as the cost of electricity increases (impacting negatively the cost of classical alkaline electrolysis).

Availability of wind mills, photovoltaic, etc. power plants can punctually generate negative electricity costs and thus delay the development of the microbial electrolysis cell. However, the increase in the electrolysis output by these micro-organisms can be very attractive within the framework of an electricity market in rise on average.

Also, the resource “biogas” being available on existing units or project, it is relevant to consider the coupling of the processes of H<sub>2</sub> production and valorization of the residues in CH<sub>4</sub> starting from lignocellulosic substrates to reduce the environmental impacts of production of renewable energy. This is valid at the same time if the objective is to produce only H<sub>2</sub> (by developing the recuperation of energy resulting from methanisation) as well as biomass fuel of the biohythane type. The development of such a biomass fuel (hythane®) will be favoured if the re-injection conditions in the gas domestic network of conditioned biogases are facilitated. This scenario has the advantage of requiring only investments for production materials: the transport and distribution infrastructures exist on a large scale. It appears to be the least complex stage in the development of studied technologies.

Regarding hydrogen mobility, the sector struggles to get structured and particularly by the need for feeding the hydrogen service station networks with trailers from the great production sites. Biomass waste resources availability on the whole territory offers a place to decentralized solutions of small bio-hydrogen productions, avoiding hydrogen transport and leading them to be more competitive (in particular gasification technologies).

## **KEY WORDS**

Hydrogen, gasification, reforming, syngas, biomass, biogas, fermentation, bio-photolysis, photofermentation, microbial electrolysis cell, waste, wood, sludges, energy, electro-mobility.

## Introduction

Le devenir énergétique mondial passera par un mix varié de ressources énergétiques qui permettront de pallier non seulement à une demande en énergie croissante mais aussi à une diminution des stocks disponibles en énergies fossiles. Parallèlement, il est devenu indispensable de privilégier des solutions durables et renouvelables afin de préserver au mieux l'environnement pour les générations futures.

Dans ce cadre, la production d'énergie dite « propre » présente des enjeux majeurs tant environnementaux qu'économiques et sociétaux. Une telle énergie doit pouvoir être produite dans le cadre d'une filière ayant un impact le plus faible possible sur l'environnement et dans un contexte sociétal et économique favorable, c'est-à-dire acceptable par l'utilisateur dans la notion de maîtrise des risques et du coût de l'énergie dans un contexte mondiale de réduction du pouvoir d'achat. L'approvisionnement énergétique doit également permettre de répondre à des besoins énergétiques aux caractéristiques variées (industries, particuliers, transports, etc.).

Parmi les vecteurs énergétiques potentiellement utilisables, le gaz dihydrogène, s'il est produit selon des voies « propres », s'avère être une alternative sérieuse aux énergies fossiles : abondant sur la planète, sa combustion ne génère que de la vapeur d'eau, sans rejet d'autres gaz à effet de serre tels que le CO<sub>2</sub>.

Mais malgré sa présence abondante - il s'agit du troisième élément naturel le plus abondant sur terre, essentiellement dans l'eau et les chaînes hydrocarbonées - il ne se trouve pas sous sa forme pure (molécule d'hydrogène) et n'est donc pas directement exploitable. Sa récupération nécessite des étapes d'extraction et de conversion de matières premières.

Les procédés dits « traditionnels » de récupération de l'hydrogène qui reposent sur l'extraction de ressources fossiles hydrocarbures sont très énergivores et fortement décriés pour leurs impacts environnementaux (émissions de GES, etc.) et les dépendances à l'accès aux ressources fossiles. C'est pourquoi une volonté est apparue de générer de l'hydrogène combustible à partir de ressources renouvelables, prenant l'appellation de biohydrogène.

A ce jour, mise à part la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau à partir de ressources renouvelables (éolien, photovoltaïque, hydraulique, etc.), l'un des axes prioritaires de développement est la production d'hydrogène à partir de déchets de type biomasse. Les filières de production concernées dont celle de la bioraffinerie appliquée à des gisements de biomasse brute, de déchets organiques, de boues, etc. Elles mettent en jeu des procédés de conversion aussi bien thermo-chimiques que biologiques.

L'objectif de la présente étude est de réaliser un état de l'art détaillé des filières en cours de développement pour la conversion des déchets de type biomasse et sous-produits en « biohydrogène » et d'évaluer leur potentiel d'émergence.

Le présent rapport présente de quelle manière et à quel coût l'hydrogène peut être récupéré des gisements de déchets de type biomasse. L'étude détermine les procédés techniques qu'il est possible de mettre en œuvre, en estime le degré de maturité et identifie les verrous et leviers principaux de leur essor.

Un focus sur les risques associés à ces technologies ainsi que sur leur intérêt environnemental global est également présenté. Un point sur les principales réalisations existantes et sur les industriels qui se positionnent sur ces marchés conclut le document.

*Note : dans l'ensemble du rapport et par abus de langage, le terme « hydrogène » sera utilisé pour désigner la molécule de dihydrogène H<sub>2</sub>.*

## Introduction

*Future global energy prospects will entail a varied mix of energy resources, which will not only address the growing energy demand but also the decline in fossil energy stocks. At the same time, supporting more sustainable and renewable solutions has become essential in order to best preserve the environment for future generations.*

*Within this framework, the production of so-called « clean » energy is of particular significance in terms of the environment, the economy and society. That energy has to be produced within the framework of the energy system presenting the lowest possible impact on the environment, and within favorable societal and economic conditions, which means that it should be acceptable for the user with regard to energy risk and cost assessment and within a global context of purchase power reduction. The energy supplying means must also meet the characteristics of all the various energy needs (industries, households, transportation, etc.).*

*Among the various potentially usable energy carriers, dihydrogen gas produced via “clean” means is proving to be a very promising alternative to fossil energy: with both its abundant presence on the planet and the fact that its combustion only generates water vapor without producing any greenhouse gasses such as CO<sub>2</sub>.*

*However, despite its abundant presence – it constitutes most abundant natural element on Earth, essentially present in water and hydrocarbon chains-, it cannot be found in pure form (hydrogen molecule), and therefore isn't usable directly. Its recovery requires extraction and conversion steps for raw materials.*

*So-called « traditional » hydrogen recovery methods, which consist in the extraction of fossil hydrocarbon resources, are both energetically intensive and strongly criticized because of their environmental impact (greenhouse gas emissions, etc.) as well as their dependence on access to fossil energy resources. This is why a will to generate hydrogen fuel from renewable energy resources has appeared, promoting a new form of renewable energy called biohydrogen.*

*Up until now, with the exception of the production of hydrogen by electrolyzing water using renewable energy resources (wind, photovoltaic and hydraulic energy, etc.), one of the major development axis has been the production of hydrogen from biomass-type waste. The production sectors concerned include bio-refineries applied to raw biomass stocks, organic waste, sludge, etc. They involve both thermo-chemical and biologic conversion processes.*

*The purpose of the present study is to develop a detailed state-of-the-art of the various growing sectors dealing with the conversion of biomass-type waste and by-products into biohydrogen, and to evaluate their development potential.*

*This report details the various methods and costs of hydrogen recovery in biomass-type waste sources. It defines the technical processes that can be implemented, estimates their degree of maturity and defines the impediments and key drivers to their development.*

*A particular focus is placed on the risks associated with these technologies as well as their global environmental benefits. This study also includes, as a conclusion, an overview of the main existing achievements and the various manufacturers who position themselves on these markets today.*

## Etat des lieux du marché de l'hydrogène actuel et à venir

### Principaux modes de production actuels de l'hydrogène

Au-delà d'un regroupement par procédé de production employé, l'hydrogène peut être classé dans trois catégories qui diffèrent selon sa nature de production. L'hydrogène est alors qualifié de :

- **captif**, dans le cas où il est volontairement produit sur place puis consommé par l'industriel,
- **coproduit** ou sous-produit, s'il provient de procédés chimiques non dédiés à sa production,
- **marchand**, s'il est produit ou acheté par les gaziers puis revendu à leurs clients.

Les liens étroits qui existent entre ces trois provenances rendent la comptabilisation des quantités d'hydrogène produites difficile, et c'est pourquoi des différences peuvent survenir dans les chiffres annoncés selon l'origine des diverses sources.

La production d'hydrogène représentait environ :

- 60 millions de tonnes au niveau mondial en 2011,
- 8,7 millions de tonnes dans l'Union Européenne en 2006,
- 922 000 tonnes en France en 2008.

Les moyens de production actuels sont principalement les suivants :

- Le reformage de chaînes carbonées longues (ressources fossiles : gaz, pétrole, charbon),
- La décomposition de l'eau par électrolyse.

Les techniques de production d'hydrogène basées sur la conversion des ressources fossiles sont très largement favorisées. En effet, la part cumulée des trois ressources gaz, pétrole et charbon est de l'ordre de 90 %, quelle que soit l'échelle considérée.

En revanche, la production d'H<sub>2</sub> par électrolyse est minoritaire en raison des coûts d'investissement et de fonctionnement nettement supérieurs à ceux engagés lors de l'utilisation de ressources fossiles (deux à trois fois supérieurs).

Quand la production est réalisée par transformation des ressources fossiles, la production d'hydrogène se déroule en trois étapes :

- Formation d'un gaz de synthèse, mélange riche en CO et H<sub>2</sub> : cette étape peut être réalisée par différents procédés ;
  - le reformage à la vapeur, également appelé vaporeformage, principalement utilisé pour la conversion des charges légères ;
  - l'oxydation partielle, encore appelée gazéification lorsque la charge est solide, adaptée aux charges plus lourdes telles que les résidus pétroliers ou le charbon ;
  - le reformage autotherme, qui est une combinaison des deux précédents processus,
  - le reformage à sec, aussi appelés reformage auCO<sub>2</sub>, existe également mais n'est pas aussi répandus que les trois précédents.
- Conversion shift pour convertir leCO, en H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>, par réaction à l'eau au contact d'un catalyseur : cette réaction constitue une première étape de purification du gaz de synthèse (élimination du CO) et donne lieu à une production supplémentaire d'hydrogène, associée à une coproduction de dioxyde de carbone, nécessitant d'en trouver l'usage.
- Purification du mélange pour atteindre la pureté requise (la pureté est de 99,95 % pour les usages classiques, et peut atteindre 99,999 % pour les applications très spécifiques

*Note: throughout the report, and through a generally accepted misuse of language, the term « hydrogen » will be used to designate the dihydrogen molecule H<sub>2</sub>.*

## Inventory of the current and future hydrogen market

### Current means of hydrogen production

*Beyond the classification by production process used, hydrogen can be classified into three categories - which vary according to the nature of its production. Hydrogen is therefore referred to as:*

- **captive hydrogen**, in the case where it is voluntarily produced on site and then used in the industrial sector,
- **co-produced hydrogen** or hydrogen as a by-product, if it comes from chemical processes not dedicated to its production,
- **mercantile hydrogen**, if it is produced or bought by gas supply operators and then sold to their clients.

*The close links that exist between these sources present a challenge for accurate estimation of these quantities of hydrogen, which is why differences can be observed in the announced numbers depending on the origin of the various sources.*

*Global hydrogen production represented approximately:*

- 60 million tons globally in 2011,
- 8.7 million tons within the EU in 2006,
- 922 000 tons in France in 2008.

*The current production means are essentially the following:*

- The reforming of long carbon chains (fossil fuels: gas, oil, coal),
- Water decomposition through electrolysis.

*The hydrogen production techniques based on the conversion of fossil resources are widely favored. Indeed, the combined share of those three resources (gas, oil and coal) is close to 90%, irrespective of the scale considered.*

*However, the production of d'H<sub>2</sub> through electrolysis represents a minority because of investment and operating costs that are significantly higher than those linked to the use of fossil resources (2 to 3 times more expensive).*

*When the production is carried out through the transformation of fossil resources, the production of hydrogen is comprised of three steps:*

- Forming a synthesis gas rich in CO and H: which can be carried out using several processes:
  - steam reforming, mainly used to convert light charges;
  - partial oxidation, also called gasification when the charge is solid, adapted to heavier charges such as oil residue or coal;
  - autothermic reforming, which is a combination of the latter two processes,
  - dry reforming, also called CO reforming, also exists but is much less prevalent than the latter three.
- Conversion shift to convert the CO, in H and CO, through a chemical reaction of the water in contact with a catalyst. This reaction constitutes the first step towards the purification of a synthesis gas, (CO removal) and causes an additional production of hydrogen, associated with a coproduction of carbon dioxide which requires finding uses for it.
- Purification of the mix in order to reach the required purity rate (purity equals 99,95 % for classic uses, and can

comme les semi-conducteurs). Actuellement les procédés de purification de l'hydrogène sont :

- le lavage aux amines,
- l'adsorption modulée en pression, communément appelée PSA (Pressure Swing Adsorption),
- la perméation membranaire,
- la distillation cryogénique.

Quand la production d'hydrogène est réalisée par décomposition de l'eau, plusieurs solutions peuvent être mises en œuvre :

- La décomposition par électrolyse : l'énergie nécessaire est fournie par un courant électrique. Plusieurs technologies d'électrolyseurs existent :
  - Electrolyse alcaline : C'est le procédé le plus utilisé en industrie ;
  - Electrolyse à membrane acide PEM utilisant un électrolyte solide à membrane polymère PEM, utilisée depuis plusieurs dizaines d'années pour des applications sous-marines et spatiales et le plus porteur en termes de développement industriel ;
  - Electrolyse à haute température (EHT) : encore au stade du développement, doit permettre de réduire les coûts de consommation électrique en augmentant fortement la température de réaction (>800 °C).
- La dissociation thermique de l'eau : l'énergie de dissociation décroît avec l'augmentation de la température, et la dissociation devient irréversible dès 3000 K. Il s'agit donc d'augmenter très fortement la température, ce qui présente une forte complexité au niveau des matériaux. Les deux pistes explorées sont :
  - le couplage avec un réacteur nucléaire à haute température refroidis au gaz (HTR),
  - le recours aux cycles thermo-chimiques (la ressource thermique provoque une succession de réactions chimiques pour parvenir à éclater la molécule d'eau) qui permettent d'opérer la dissociation à des températures entre 800 et 1000 °C.

En sortie d'électrolyseur, les procédés de purification peuvent être différents car les composés présents ne sont pas les mêmes. Sont notamment utilisées :

- Une DéOxo pour éliminer l'oxygène par recombinaison d'une partie du H avec l'O,
- Une condensation pour éliminer l'eau présente (jusqu'à 230 ppm),
- Un sécheur à gaz par adsorption sur sels pour réduire encore l'humidité à 5 ppm.

L'étude détaille les conditions de production d'hydrogène ainsi que leurs principales caractéristiques en termes de coûts et de performance, pour chaque procédé.

### Principaux usages de l'hydrogène

Cette partie de l'étude détaille les principaux usages de l'hydrogène et précise notamment les caractéristiques techniques et économiques de l'approvisionnement (pureté, coûts d'achat).

Les secteurs d'activités consommateurs d'hydrogène hors énergie sont :

- l'industrie pétrolière :
  - L'hydrotraitement
  - Les réactions d'isomérisation,
  - L'hydrocraquage,
- la production d'ammoniac,
- l'industrie chimique :
  - Synthèse du méthanol,

reach 99,999 % for very specific applications such as semi-conductors). The current processes to purify hydrogen are the following:

- Amine scrubbing,
- Pressure swing adsorption (PSA),
- Membrane permeation,
- Cryogenic distillation.

When hydrogen production is carried out through water decomposition, several solutions can be implemented:

- Decomposition through electrolysis: the energy required is supplied by electric current. Several electrolyzing technologies exist:
  - Alkaline electrolysis: this process is the most frequently used in the industry sector;
  - Proton Exchange Membrane PEM using a solid electrolyte with polymer membrane PEM, that has been used for several decades for underwater and spatial applications, it is the most promising one in terms of industrial development;
  - High temperature electrolysis: still in the development stage, it should help reduce electrical energy consumption costs by strongly increasing the reaction temperature (>800 °C).
- The thermal decoupling of water: the decoupling energy decreases with the increase in temperature, and the decoupling become irreversible as soon as 3000 K. Therefore, the temperature has to be very highly increased, which represents higher complexity regarding materials. The main two approaches explored are:
  - coupling with a high temperature gas-cooled nuclear reactor (HTR),
  - a recourse to the thermo-chemical cycles (the chemical resource induces a succession of chemical reactions that will burst the water molecule) which will allow for the decoupling to happen in temperatures comprised between 800 and 1000 °C.

After the electrolyzer, the purification processes can be different since the compounds present are not the same. The following ones are particularly used:

- A system called "DéOxo" allowing the removal of oxygen through recombination of part of the H with the O,
- Condensation in order to remove the water (down to 230 ppm),
- A gas adsorption dryer on salts to decrease humidity down to 5 ppm.

The study details the hydrogen production conditions as well as their main characteristics in terms of costs and performance, for each process.

### Main uses for hydrogen

This section of the study details the main uses of hydrogen, especially the technical and economical characteristics of the supplying process (purity, acquisition costs).

The various sectors of activity that use hydrogen, except for energy, are the following:

- The oil industry:
  - Hydrotreatment
  - Isomerization reactions
  - Hydrocracking,
- The production of ammonia,
- The chemical industry:
  - Methanol synthesis,
  - Manufacturing polymers and polyurethanes,

- fabrication de polymères et de polyuréthanes,
- hydrogénation des acides gras et synthèse du mannitol en agroalimentaire,
- les procédés de traitement :
  - Agent réducteur de minerai,
  - Traitement des métaux,
  - Production du verre,
  - Industrie des semi-conducteurs (électronique),
- Autres usages :
  - Fluide caloporteur,
  - Fabrication de peroxyde d'hydrogène,
  - Gaz pour respiration sous-marine,
  - Synthèse de composés chimiques solvants par des réactions d'hydrogénation telle que synthèse d'amines, d'esters, d'alcools, d'eau oxygénée, et autres détergents et peintures,
  - Méthanation, ou valorisation du CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub>,
  - Etc.

Les deux filières les plus consommatrices en dihydrogène sont le raffinage et la synthèse d'ammoniac, qui ont recours à l'hydrogénation dans leurs procédés industriels. Les consommations en dihydrogène cumulées de ces deux secteurs représentent plus de 85 % de la consommation totale.

L'usage énergétique de l'hydrogène énergétique est par ailleurs en fort développement. Les principales activités de ce secteur sont :

- Moteur à combustion notamment pour propulsion spatiale,
- Mobilité hydrogène via pile à combustible,
- Plus généralement, production électrique décentralisée par piles à combustible,
- Mobilité gaz par mélange avec le méthane « Hythane® ».

Enfin, l'étude indique la place de l'hydrogène dans les scénarios énergétiques (ADEME, ANCRE, Négawatt). L'hydrogène y est notamment décrit comme moyen de stockage de l'électricité excédentaire et levier d'un système intelligent « Power to Gas ». On y remarque l'absence dans ces scénarios des procédés de production en biohydrogène objet de la présente étude, probablement au regard des réticences technologiques à lever, liés à la complexité de la déconstruction de la biomasse lignocellulosique, de la maîtrise des micro-organismes et/ou enzymes utilisées ainsi que de l'intégration de l'ensemble de ces procédés émergents au sein de filières plus globales de production.

## Production d'hydrogène à partir des déchets

L'objet de cette deuxième partie est de référencer l'ensemble des techniques de production d'hydrogène à partir des déchets, classées selon deux voies principales : thermo-chimique et biologique. En plus d'exposer le principe de fonctionnement et les technologies associées, cette partie passe en revue les procédés d'épuration mis en place afin de garantir l'élimination des impuretés présentes dans les mélanges gazeux produits.

### Production d'hydrogène par gazéification des déchets

La gazéification regroupe un ensemble de transformations thermo-chimiques qui surviennent lorsqu'un matériau solide carboné réagit avec un agent gazéifiant pour former du gaz de synthèse. Elle se décompose en quatre étapes principales à savoir le séchage, la pyrolyse, le reformage des produits de pyrolyse et la gazéification du résidu carboné.

Selon certains paramètres (gisement converti, conditions opératoires appliquées, etc.), le gaz de synthèse formé peut

- Hydrogenation of fatty acids and mannitol synthesis in the agro-food sector
- The treatment processes:
  - Reduction agent for ore,
  - Metal treatment,
  - Production process for glass,
  - Semi-conductors industry (electronics),
- Other uses:
  - Heat-bearing fluid,
  - Manufacturing of hydrogen peroxide,
  - Gas for underwater breathing,
  - Synthesis of chemical solvent components through hydrogenation reactions such as the synthesis of amine, esters, alcohols, oxygenated water, and other detergents and paints,,
  - Methanation, or recovery of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub>,
  - Etc.

*The two sectors that use the most in dihydrogen are refining and ammonia synthesis, which make use of hydrogenation in their industrial processes. The cumulated dihydrogen users from these two sectors represent more than 85 % of the total consumption.*

*Besides, the use of hydrogen in the energy sector is strongly developing. The main activities within that sector are listed below:*

- Combustion engine, especially for space propulsion,
- Hydrogen mobility using fuel cells,
- More generally, decentralized electrical power production using fuel cells,
- Gas mobility using a mix with methane « Hythane® ».

*Finally, the study indicates the role of hydrogen within energetic scenarii (ADEME, ANCRE, Négawatt). Hydrogen is described especially as a means of storage of excess electricity and lever of a smart « Power to Gas » system. In these scenarii, the absence of biohydrogen production processes can be noticed, even though they constitute the purpose of this study, which can probably be explained by a sense of technological reticence to be dealt with, linked with the complexity of the deconstruction of lignocellulosic biomass, the mastery of the microorganisms and/or enzymes used as well as the integration of all these emerging processes within the more global production sectors.*

## Production of hydrogen from waste

*The purpose of that second section is to reference all the hydrogen production techniques involving waste, and to classify them according to two main sectors: thermo-chemical and biological. In addition to explaining the functioning principles and technologies involved, this part review the treatment processes implemented in order to remove the impurities that can be found within the produced gas mixtures.*

### Production of hydrogen through gasification of waste

*Gasification regroups a wide variety of thermo-chemical transformations that take place when a solid carbonated material reacts with a gasification agent to form a synthesis gas. It comprises for main steps: drying, pyrolysis, reforming of pyrolysis products and gasification of the carbonated residue.*

*According to some parameters, (converted stock, applied operating conditions, etc.), the synthesis gas formed can*

contenir le composé  $H_2$  en proportion intéressante c'est pourquoi ce procédé est envisagé pour la production d'hydrogène.

L'étude détaille les mécanismes réactionnels mis en jeu pour la gazéification. Elle identifie également les gisements les plus propices à la gazéification. Les principales technologies de gazéification sont ensuite passées en revue :

- Gazéification à lit fixe co-courant ou contre-courant,
- Gazéification à lit fluidisé dense ou circulant,
- Gazéification à lit entraîné
- Gazéification à four tournant
- Gazéification à sole rotative
- Gazéification indirecte
- Gazéification à arc plasma
- Gazéification hydrothermale en eau supercritique

L'étude présente ensuite les principales solutions pour épurer le gaz de synthèse, l'objectif étant d'éliminer l'ensemble des composés susceptibles de corroder, encrasser ou détériorer les équipements aval (catalyseurs, membranes, etc.), notamment les composés soufrés et les goudrons. Le dispositif de traitement du gaz de synthèse est indissociable du type de déchet traité, de la technologie de gazéification et du mode de valorisation souhaité.

Une fois le syngas obtenu, l'extraction de l'hydrogène contenu est réalisée par des étapes identiques à celle des procédés traditionnels : reformage du méthane, le cas échéant, et conversion shift du monoxyde de carbone, suivi d'une étape de purification (par membrane ou PSA).

#### **Production d'hydrogène par reformage du biogaz**

Cette seconde voie thermo-chimique de production d'hydrogène repose sur la conversion du biogaz. Les technologies de reformage du biogaz s'apparentent à celles utilisées pour la transformation des ressources fossiles. Toutefois, la présence de certains composés chimiques considérés comme des polluants est à prendre en compte afin de prévenir la détérioration des catalyseurs. A ce titre, une importance particulière est accordée aux procédés d'épuration, qui interviennent en amont et aval des unités de reformage.

La plupart des procédés de reformage du gaz naturel sont adaptés au biogaz. Il ressort que l'élimination de l' $H_2S$  et des siloxanes est un élément clé de la performance du reformage, car ces composés détériorent rapidement et fortement l'efficacité des catalyseurs. Les traitements de réactivation et le remplacement périodique des catalyseurs constituent un frein ; le développement de catalyseurs à haute activité pour les hautes températures permettrait de ralentir le procédé d'inactivation.

Les procédés de vaporeformage, d'oxydation partielle et de reformage autotherme apparaissent comme les plus adaptés au biogaz. Le contenu en  $CO_2$  du biogaz (entre 25 et 40 %) pourrait être valorisé dans les procédés de reformage au  $CO_2$ , avec ou sans oxydation. Cependant, les problèmes de désactivation rapide des catalyseurs et de rendement en  $H_2$  faible liés à l'utilisation de ces procédés en réduisent fortement l'intérêt.

#### **Production d'hydrogène par voie microbienne**

De nombreux genres de micro-organismes sont capables de produire du biohydrogène comme sous-produit de leur métabolisme. Ces procédés ne nécessitent que peu d'énergie pour fonctionner mais leurs vitesses de production sont faibles et ils présentent certains inconvénients liés à l'utilisation de microorganismes (instabilité potentielle des procédés, peu de

*contain a significant proportion of the H compound, which is why this process is considered for the production of hydrogen.*

*The study also details the reactional mechanisms involved in the gasification process. It also identifies the stocks that are more prone to gasification. The main gasification technologies are reviewed afterwards, which are:*

- *Counter-current fixed bed (up draft) or co-current fixed bed (down draft) gasification;*
- *Fluidized bed reactor gasification;*
- *Entrained flow gasification;*
- *Rotary-kiln gasification;*
- *Moving-hearth gasification;*
- *Indirect gasification;*
- *Plasma arc gasification;*
- *Supercritical water gasification.*

*The study then presents the main solutions used to purify synthesis gas, the purpose of which is to remove all the compounds liable to corrosion, deterioration or fouling of the ship equipment (catalyzers, membranes, etc.), especially Sulphur compounds and tars. The treatment process is deeply intertwined with the type of waste being processed, the gasification technology and the preferred recovery mode.*

*Once the syngas is manufactured, the extraction of the oxygen contained is carried out through steps identical to the ones of traditional processes: methane reforming, if need be, and conversion shift of the carbon monoxide, followed by a purification step (by membrane or PSA).*

#### **Production of hydrogen through biogas reforming**

*This second thermo-chemical means to the production of hydrogen relies on the conversion of biogas. The biogas reforming technologies are similar to those used for the transformation of fossil resources. However, the presence of some chemical compounds considered as pollutants has to be taken into account in order to prevent the deterioration of catalyzers. To this end, a particular emphasis is placed on purifying processes that intervene before and after reforming units.*

*The majority of natural gas reforming processes are adapted to biogas. It is therefore apparent that the removal of  $H_2S$  and siloxanes is a key element in reforming performance, because these compounds quickly and seriously deteriorate the efficiency of catalyzers. The reactivation treatments and the regular replacement of catalyzers pose a serious obstacle; the development of high activity catalyzers fit for high temperatures would slow down the inactivation process.*

*Processes such as steam reforming, partial oxidation and autothermic reforming seem like the most suitable for biogas. The CO content of biogas (between 25 and 40%) could be enhanced in the CO reforming processes, with or without oxidation. However, issues with fast inactivation of the catalyzers and a weak yield in terms of H linked with the use of these processes diminish their value.*

#### **Production of hydrogen through microbial action**

*Numerous microorganisms are able to produce biohydrogen, as a by-product of their metabolism. These processes only require little energy to function, but they present a low production speed and some disadvantages linked with the use of microorganisms (potential instability*

levier de contrôles physiologiques et métaboliques, contamination bactérienne si utilisation de cultures pures).

Deux groupes de procédés biologiques existent :

- les photobioprocédés, nécessitant un apport de lumière et faisant appel à des propriétés soit de bio-photolyse de l'eau soit de photofermentation de molécules organiques. Ces procédés ne requièrent que peu d'intrants en énergie, mais restent extensifs avec une surface élevée de process et sont dépendants d'une source de lumière. Les microorganismes impliqués sont photosynthétiques, i.e. microalgues, cyanobactéries, ou bactéries pourpres photosynthétiques non sulfureuses. Deux types de photobioprocédés sont plus précisément décrits dans l'étude :

- les procédés photosynthétiques basés sur la photolyse de l'eau (ou biophotolyse) : les microalgues sont placées dans des conditions de carence sous lesquelles leur métabolisme va évacuer le surplus en protons et électrons de la cellule à l'aide d'enzymes spécifiques : les hydrogénases. Ce procédé peut être mis en œuvre en deux étapes : on parle alors de biophotolyse indirecte dont l'avantage est de pouvoir fixer le CO<sub>2</sub>, donc de s'affranchir des besoins en substrat carboné. L'un des principaux verrous est la nécessité de travailler avec un milieu parfaitement contrôlé, et l'utilisation de microalgues pures n'est que peu favorables à l'utilisation de milieux contaminés par d'autres microorganismes, comme des eaux usées ou des déchets.

- les procédés photosynthétiques basés sur la photofermentation de molécules organiques : la photofermentation est réalisée par les enzymes nitrogénases de bactéries pourpres non sulfureuses. Celles-ci sont placées dans des conditions nutritionnelles limitantes en azote et les nitrogénases vont évacuer le surplus d'électrons et de protons cellulaires sous forme d'hydrogène. La photofermentation peut servir de complément de production d'hydrogène des procédés fermentaires sur les sous-produits de fermentation. Le spectre de lumière utilisable étant plus large que la biophotolyse, les rendements de conversion énergétiques sont plus importants. La photofermentation implique des surfaces de réacteur importantes et son utilisation est restreinte aux effluents industriels à faible teneur en protéines.

- Les procédés « voie sombre » ne nécessitant pas de lumière. Ces procédés sont plus intensifs, ne nécessitent que peu de surface au sol. Deux types existent :

- la fermentation en absence de lumière, dénommée « fermentation sombre ». Il s'agit d'utiliser les propriétés de bactéries fermentaires anaérobies strictes ou anaérobies facultatives. Ce mode de production sans présence de lumière permet d'envisager des productions intensives. Les procédés de fermentation ayant été largement éprouvés dans le monde industriel, il s'agit de procédés ayant le plus de retour d'expériences et par conséquent les plus abouties. La fermentation sombre permet de convertir un grand nombre de sources carbonées en biohydrogène et de générer simultanément des molécules pouvant présenter un intérêt industriel (biomolécules, molécules plateformes, synthons), et ce à moindre coût. Le principal désavantage de la fermentation sombre est que le rendement total en hydrogène est limité par la présence de ces métabolites, d'une grande variété. Il est alors nécessaire de compléter leur conversion, s'ils ne sont pas

of processes, few physiological or metabolic control levers, and bacterial contamination when using pure cultures).

Two groups of biological processes exist:

- photobioprocesses, which require light and use water biophotolysis processes or photo fermentation ones on organic molecules. These processes do not require much energy input, but they stay extensive with a high process surface and they depend on a light source. The microorganisms involved are photosynthetic, i.e. microalgae, cyanobacterium, or purple, non-sulphurous photosynthetic bacteria. Two types of photobioprocesses are described more precisely within this study:

- photosynthetic processes based on the photolysis of water (or biophotolysis): microalgae are placed in nutrient limitation conditions, under which their metabolism will evacuate the surplus in the form of protons and electrons from the cell, using specific enzymes: hydrogenases. This process can be implemented in two steps, which is called indirect biophotolysis and has the advantage of CO<sub>2</sub>, and therefore eradicating the need for carbonated substrate. One of the main obstacles is the need to work in a perfectly controlled environment, and the use of pure microalgae doesn't mix well with the use of environments contaminated by other microorganisms, such as sewage and waste.

- Photosynthetic processes based on the photofermentation of organic molecules: the photofermentation is carried out using nitrogenase enzymes from non-sulphurous purple bacteria. They are placed in limiting azote nutritional conditions and the nitrogenases will evacuate the surplus of cellular electrons and protons in the form of hydrogen. Photofermentation can serve as an additional source of hydrogen production for the fermentation processes on fermentation by-products. The usable light spectrum being wider than for biophotolysis, energy conversion yields are more important. Photofermentation involves important reacting surfaces and its use is restricted to industrial effluents low in protein.

- The « dark » processes do not require light. These processes are more high-yield, and require very little floor surface. There are two types of these:

- Fermentation without the use of light, which is called « dark fermentation ». It entails using the properties of strict anaerobic fermentation bacteria or facultative anaerobes. This mode of production without the presence of light makes it possible to consider high-yield production. Fermentation processes having been extensively tested in the industrial world, they benefit from more feedback and are subsequently more successful. Dark fermentation allows for the conversion of a large number of carbonated sources into biohydrogen, and for the simultaneous generation of molecules that may be of a practical interest in the industrial sector (biomolecules, « building block » molecules, building blocks) more cost-effectively. The main disadvantage of dark fermentation is that the total hydrogen yield is restricted by the presence of these metabolites, in wide variety. It is then necessary to complete their conversion, if they are not extracted, with other processes (these molecules can mainly be converted into hydrogen using photofermentation).

extraits, dans d'autres procédés (ces molécules peuvent notamment converti en hydrogène par photofermentation). En cultures mixtes microbiennes, il est possible d'utiliser de nombreuses formes de substrats organiques pour produire de l'hydrogène et notamment les déchets organiques, et ce en imposant des conditions de croissance spécifiques dans les bioprocédés. Même si aucune installation industrielle n'a été réalisée à ce jour, ces procédés sont en plein développement et doivent permettre de produire spécifiquement de l'hydrogène à partir de substrats organiques divers et variés, aboutissant au traitement et recyclage des matières organiques. Ces procédés s'intègrent obligatoirement au sein d'une filière plus large de conversion de la biomasse au regard de leur rendement de conversion.

- Les cellules d'électrolyse microbienne. Il ne s'agit pas d'une production directe en biohydrogène : dans ce procédé en absence d'oxygène, la matière organique ou des biomolécules issues d'une cellule fermentaire sont converties en CO<sub>2</sub> et les électrons sont transférés à un circuit électrique par des bactéries dites électroactives (capables de transférer des électrons à un support solide). En appliquant une différence de potentiel faible (0.2 V), une réduction des protons se produit à la cathode pour produire de l'hydrogène de manière totalement abiotique (sans microorganisme). Le principe est proche de celui de l'électrolyse de l'eau, mais l'oxydation de l'eau à l'anode est remplacée par un processus d'oxydation de la matière organique à l'aide de microorganismes : les puissances requises théoriques sont inférieures d'un facteur dix. Les principaux inconvénients résident dans la nécessité de travailler avec des électrodes de taille importante due à des densités de courant encore faibles, ainsi que dans l'impossibilité d'utiliser directement de substrats solides. Les piles d'électrolyse microbienne sont donc dédiées au traitement et recyclage d'effluents d'origines agroalimentaire, industrielle ou urbaine et constituent une solution en plein développement de production d'hydrogène.

L'étude détaille, pour chaque catégorie, le principe de la production d'hydrogène avec la description des principales réactions métaboliques, la maturité des procédés et les gisements qui peuvent être utilisés.

L'étude recense enfin les possibilités de combinaison des différents procédés pour maximiser la production de biohydrogène et aboutir à la valorisation maximale globale des gisements. En conclusion, une vision intégrée de la filière de production de biohydrogène est donc recommandée afin de garantir la viabilité de la filière sur le long terme.

## Gisements de déchets concernés

Les gisements de déchets de type biomasse peuvent être regroupés selon cinq catégories principales :

- **Déchets urbains** : Fraction fermentescible des ordures ménagères, Combustibles Solides de Récupération (CSR), Déchets verts, boues de STEP,
- **Déchets industriels** ; déchets de l'industrie agroalimentaire (résidus de production, effluents, restauration, etc.), déchets des industries papiers et textiles,
- **Déchets d'agriculture** : résidus secs de culture (pailles, tourteaux, etc.), résidus humides (lisiers, fumiers, etc.),
- **Déchets de la sylviculture** ; résidus de première et deuxième transformation (écorces, chutes rebus, copeaux, etc.), bois caulinaires,
- **Déchets d'aquacultures** : algues et microalgues.

*In mixed microbial cultures, it is possible to use various forms of organic substrates to produce hydrogen, especially organic waste, by imposing specific growth conditions within these bioprocesses.*

*Even if no industrial facility has been built yet, these processes are developing very fast and they should be able to produce hydrogen specifically from a wide variety of organic substrates, which would allow for the treatment and recycling of organic matter. These processes have to be integrated within a wider biomass conversion sector taking into account their conversion yield.*

- *Microbial electrolysis cells. It doesn't produce biohydrogen directly: in the absence of oxygen, organic matter and biomolecules from a fermentation cell are converted into CO<sub>2</sub>, and electrons are transferred to an electric circuit using bacteria called electroactive (able to transfer electrons to a solid support). By applying a low potential difference (0.2 V), a reduction of protons is triggered on the cathode, and produces hydrogen in a completely abiotic way (without microorganism). The principle is similar to water electrolysis, but the oxidation of water with anode is replaced by an oxidation process on organic matter using microorganisms: the theoretical required power modes are inferior to a factor of 10. The main disadvantages are in the necessity to work with important sized electrodes because of still very low current densities and the impossibility to use solid substrates directly. Microbial electrolysis cells are dedicated to the treatment and recycling of agrofood, industrial or urban effluents and form a fast developing hydrogen production solution.*

*The study details, for each category, the hydrogen production principle along with the description of the main metabolic reactions, the state of maturity of processes and the stocks that can be used.*

*Finally, the study lists the combination possibilities between the various processes that can maximize biohydrogen production and lead to the maximal global exploitation of waste stocks. In conclusion, an integrated vision of the biohydrogen production sector is recommended in order to guarantee the long-term viability of the sector.*

## Waste sources concerned

*The biomass-type waste stocks can be regrouped into five main categories:*

- **Urban waste:** Fermentable fraction of household waste, Refuse-derived fuel (RDF), green waste, sludge from sewage plants,
- **Industrial waste;** waste from the agro-food industry (production residue, effluents, restaurant industry, etc.), waste from the paper & textile industries,
- **Agricultural waste:** dry crop residue (straw, husks, etc.), humid waste (sludge, manure, etc.),
- **Waste from forestry;** residue from first and second transformation (barks, offcuts and remainders, wood shavings, etc.), stem wood,
- **Aquaculture waste:** algae and microalgae.

*The study details for all stocks (except RDF which are too heterogeneous in content) and at different levels (Global, Europe, France) the biomass stocks that could potentially*

L'étude détaille pour tous les gisements (hors CSR trop hétérogènes dans leur composition) et à différentes échelles (Monde, Europe, France) les gisements potentiels de biomasse mobilisables et la production potentielle équivalent en biohydrogène.

Un focus est également présenté sur les gisements adapté à la voie biologique.

## Mise en œuvre de la production d'hydrogène

### Production d'hydrogène par gazéification

L'étude présente les critères d'évaluation de la production d'hydrogène à partir de déchets.

L'analyse des compositions des gisements et des syngas associés montrent que la production d'hydrogène sera maximisée par une forte teneur du gisement en C et en H, et réduite par une forte teneur en O. La teneur en humidité d'un déchet apparaît comme intéressante pour l'apport supplémentaire d'atome d'hydrogène. Cependant, le séchage est la première étape de du processus de gazéification permettant de rendre la pyrolyse possible et il s'agira plutôt de chercher à optimiser les conditions opératoires pour maximiser la production de H<sub>2</sub> notamment par injection d'eau (vapeur) dans le gazéifieur.

L'étude présente ensuite une analyse paramétrique permettant de mettre en avant les conditions opératoires favorisant la teneur en hydrogène dans le syngas :

- En opérant à haute température,
- En réduisant l'excès d'air,
- En injectant la quantité de vapeur d'eau qui permet la conversion du CO et du méthane voire en utilisant d'eau comme agent de gazéification.

D'autres conditions opératoires n'ont pas été analysées par manque d'éléments bibliographiques de comparaison :

- Influence de la préparation du combustible (granulométrie, etc.)
- Influence de la technologie,
- Influence du temps de séjour,
- Etc.

L'étude propose ensuite une étude de cas de procédés intégrés qui permet d'estimer la rentabilité théorique de ces systèmes, et de les comparer aux systèmes de production traditionnels. Quatre cas de gazéification sont étudiés. Il ressort de l'analyse les points suivants :

- Le coût de l'hydrogène produit par transformation thermo-chimique des déchets est moins compétitif que les procédés de production traditionnels d'un facteur estimé entre 2 et 3. Il serait par contre du même ordre de grandeur que la production d'hydrogène par cycle thermo-chimique type iode-soufre ;
- L'utilisation d'air enrichi ne permet pas d'augmenter la rentabilité du procédé (effet opposé rendement – coût) ;
- Une grande partie du coût de l'hydrogène est due aux charges d'exploitation liées à la consommation d'eau de process ; et une réduction envisageable de ce poste de 50 % permet d'aboutir à des coûts compétitifs vis-à-vis de l'électrolyse ;
- L'augmentation de la pureté en hydrogène ne semble pas augmenter significativement les coûts de l'hydrogène.

Dans une optique de développement de tel projet il s'agirait donc de cibler des consommateurs :

- Eloignés des gazoducs à hydrogène existants et des sites de production en masse (vaporeformage du méthane) existants ;
- Nécessitant des puretés d'hydrogène plutôt élevées.

*be mobilized, and the potential equivalent biohydrogen production.*

*Note that this paragraph focuses mainly on waste stocks adapted to biological methods.*

## Implementation of hydrogen production

### Production of hydrogen through gasification

*The study presents the requirements for the production of from waste.*

*The analysis of the composition of waste fields and associated syngas shows that the production of hydrogen will be maximized by a high content of C and H into the fields, and reduced by a high content of O. Humidity level of waste appears as interesting source for additional supply of hydrogen atoms. However, drying is the first step in gasification process allowing making the pyrolysis possible, so the main challenge will be to optimize operating conditions in order to maximize the H<sub>2</sub> production, in particular by injection of water (vapor) into the gasifier.*

*Then, the study presents a parametric analysis to highlight the operating conditions that favor the hydrogen content in the syngas:*

- *With high temperature process,*
- *By reducing the exceed of air,*
- *By injecting the water quantity that allows CO and methane to convert, and even using water as gasification agent.*

*Other operating conditions were not analyzed due to lack of bibliographic elements of comparison:*

- *Influence of fuel preparation (particle size, etc.),*
- *Influence of technology,*
- *Influence of retention time.*

*Then, the study offers examples of integrated processes that allow estimating the theoretical efficiency of these systems and compares them to traditional production systems. Four cases of gasification are studied. This analysis shows the following:*

- *The cost of hydrogen produced by thermochemical processing of waste is less competitive than traditional production processes, with an estimated factor of 2 to 3. By cons, it would be likely the same level as the production of hydrogen by thermochemical cycle as sulfur-iodine;*
- *The use of enriched air does not increase the profitability of the process (opposite effect performance-cost);*
- *Much of the cost of hydrogen is due to operating costs related to the water process consumption; and a possible 50% reduction of this post allows to achieve competitive prices vis-à-vis electrolysis;*
- *Increasing the hydrogen purity does not appear to significantly increase the cost of hydrogen.*

*In a perspective of developing such a project, it would be needed to target consumers:*

- *Distanced from existing hydrogen pipelines and mass production sites (steam reforming of methane);*
- *Requiring rather high purity hydrogen.*

### Hydrogen production through biogas reforming

*Similarly, a case study is carried out on two hypothetical fields. Thus, it appears that:*

## Production d'hydrogène par reformage de biogaz

De la même manière, une étude de cas est réalisée sur deux hypothèses de gisements. Ainsi il ressort que :

- Le coût de l'hydrogène produit par vaporeformage du biogaz est plus compétitif que les coûts des procédés de gazéification ;
- Le coût du biohydrogène reste environ 2 à 2,5 fois plus élevé que les procédés traditionnels ;
- De manière plus importante que pour les procédés thermochimiques, la consommation d'eau de process semble un élément décisif du coût de revient de l'hydrogène ;

Cette technologie semble toutefois prometteuse, notamment en ciblant des consommateurs éloignés des sites traditionnels de production ou de distribution en masse. Elle reste toutefois dépendante de la continuité et localisation du site de production du biogaz

## Procédés microbiologiques

L'étude précise ici, pour chaque procédé, les conditions opératoires et les moyens d'optimisation de la production d'hydrogène. Elle détaille en particulier :

- le fonctionnement métabolique des cultures microbiennes qui interviennent dans la production d'hydrogène ; cette analyse aboutit à la désignation des cultures microbiennes les plus adaptées ;
- les conditions opératoires : conditions d'éclairage, paramètres physico-chimiques (pH, température, oxygène dissous, etc.), temps de séjour des substrats, éléments nutritifs ou inhibiteurs, gestions des cultures, etc.

L'étude indique également les rendements de conversion et productivité en hydrogène en fonction des substrats.

L'étude présente ensuite des notes techniques sur des prototypes testés en laboratoire ou à l'échelle pilote/semi-industrielle :

- projet Hyvolution : semi-pilote de couplage de la fermentation sombre hyperthermophile et d'une photofermentation sur mélasse et jus concentré de l'industrie sucrière ou pelure de pommes de terre ou plantes de maïs et d'orge.
- pilote de l'Université Pays-de-Galles Sud : production conjointe de H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> par fermentation sombre sur coproduits de la fabrication de farine de blé,
- projet VALORGAS : pilote de fermentation sombre sur mélange de déchets de restauration, résidus alimentaires et papier/cartons,
- projet PNRB PROMETHEE : semi pilote de fermentation sombre sur FFOM, production conjointe de H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>.
- pilote de l'Institut de Technologie d'Harbin, fermentation sombre sur mélasses
- pilote de l'Université de Feng Shia, Taiwan : fermentation sombre sur mélasses synthétiques,
- l'Unité de l'Université de Newcastle (GB) : électrolyseur microbien sur STEP,
- l'Unité de Université de l'état de Pennsylvanie, USA : électrolyseur microbien sur STEP.

Chaque installation est décrite en termes de conditions opératoires, résultats et rendements de production, contraintes et difficultés ; les estimations des coûts de production du biohydrogène sont également rapportées.

Il en ressort que les coûts estimés des photobioprocédés restent encore élevés. Les coûts des procédés fermentaires sombres paraissent les plus compétitifs avec toutefois une forte incertitude sur leur réalité à échelle réelle.

## Notes techniques sur les procédés de prétraitement des gisements pour les procédés biologiques

- *The cost of hydrogen produced by steam reforming of biogas is more competitive than the costs of gasification processes;*
- *The cost of biohydrogen is about 2 to 2.5 times higher than traditional processes;*
- *In a bigger way than the thermochemical processes, water process consumption seems a decisive element of the cost of hydrogen.*

*However, this technology looks promising, especially in targeting users remote from traditional production sites or mass distribution sites. However, it remains dependent on the continuity and location of the biogas production site.*

## Microbiological processes

*In this part, each operating conditions and optimizing means to produce hydrogen are described and detailed in particular:*

- *Metabolic activities of microbial cultures which are involved in hydrogen production. This analysis provides the selection of the most adapted microbiological cultures.*
- *Operating conditions concerning these different parameters: lighting conditions, physico-chemical parameters (pH, temperature, dissolved oxygen,...), residence time of substrate, nutrient or inhibitor, management of cultures,...*

*Then, the study presents technical notes about prototype tested in lab or pilot and semi-industrial unit so as:*

- *Pilot unit of South Wales University combined production of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> using dark fermentation of wheat flour products*
- *VALORGAS project: pilot unit using dark fermentation on mixed wastes composed of restaurant waste, food residue and cardboard/paper*
- *PNRB PROMETHEE project: semi-pilot unit using dark fermentation on fermentable fraction of municipal waste with combined production of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>.*
- *Pilot unit of Harbin Institute of technology: dark fermentation on molasses*
- *Pilot unit of Feng Shia university, Taiwan: dark fermentation on synthetic molasses*
- *Unit of Newcastle University (UK): microbial electrolyser on waste from sewage treatment plan*
- *Unit of Pennsylvania State University: microbial electrolyser on waste from sewage treatment plan*

*For each unit, the study describes operating conditions, results and production efficiency, constraints and difficulties, estimated costs of biohydrogen production.*

## Technical notes on the pretreatment processes of waste sources for biological processes

*A presentation of the preparation conditions of the fields is performed in order to be recovered in biological processes:*

- *Pretreatment of sewage sludge,*
- *Pretreatment of bio-waste (kitchen and canteen waste and municipal waste)*
- *Pretreatment of lignocellulosic biomass.*

*The impact of these treatments on the production of hydrogen is specified.*

## Additional systems

*The study presents the techniques for storing and transporting hydrogen, existing and developing.*

Une présentation des conditions de préparation des gisements est réalisée, en vue de leur valorisation dans les procédés biologiques :

- Prétraitements des boues d'épuration,
- Prétraitements des biodéchets (déchets de cuisine et cantine et déchets municipaux),
- Prétraitements de la biomasse lignocellulosique.

L'impact de ces traitements sur la production d'hydrogène est précisé.

## Systemes annexes

L'étude présente les techniques de stockage et de transport de l'hydrogène existantes et en développement.

### Stockage de l'hydrogène

Les caractéristiques physiques du gaz hydrogène (rappelées dans l'étude) rendent son stockage complexe ; il constitue d'ailleurs l'un des verrous technologiques au développement de la filière hydrogène.

- Les technologies de stockage sont présentées et leur caractéristiques principales évoquées :
  - Techniques conventionnelles de stockage de l'hydrogène :
    - Compression,
    - Liquéfaction (cryogénie),
- Techniques de stockage en développement :
  - Stockage par adsorption physique (Physisorption)
    - Matériaux carbonés (charbon actifs, nanotubes, graphèmes, fullerènes, etc.),
    - Polymères organiques microporeux : zéolites, MOF's.
  - Stockage par absorption chimique
    - Absorption dans les solides : hydrures métalliques
    - Absorption dans les liquides : acide formique.

### Transport de l'hydrogène

Les technologies de transport d'hydrogène actuelles sont présentées. Leurs caractéristiques techniques et leur intérêt économiques sont explicités. Ces solutions sont :

- Transport par gazoduc : réseau dédié ou réseau de gaz naturel (potentiel de développement de l'Hythane®)
- Transport par la route : trailers, citernes.

Ce paragraphe présente une synthèse des résultats du bilan énergétique de la distribution de l'hydrogène.

### Classement ICPE des sites de production

Deux rubriques ICPE concerne la fabrication et le stockage d'hydrogène :

- La rubrique 1416 est relative au « stockage ou emploi d'hydrogène » ;
- La rubrique 1415 est relative à la « fabrication industrielle d'hydrogène ».

L'étude détaille les seuils applicables, les impacts pour les projets ainsi que les évolutions attendues.

## Evaluation des impacts environnementaux des systemes alternatifs de production d'hydrogène

Les procédés sont comparés par quatre indicateurs :

- Consommation en électricité,
- Consommation en eau,
- Consommation en énergie,
- Production équivalente en gaz à effet de serre.

### Hydrogen storage

*Physical characteristics of the hydrogen gas (recalled in the study) make its storage complex; it is also one of the technological barriers to the development of the hydrogen technology. Storage technologies are presented and their main characteristics are discussed:*

- *Techniques of conventional hydrogen storage:*
  - *Compression,*
  - *Liquefaction (cryogenics)*
- *Developing storage techniques:*
  - *physical adsorption storage (Physisorption)*
    - *Carbon materials (coal assets, nanotubes, graphemes, fullerenes, etc.)*
    - *Microporous organic polymers: zeolites, MOF's.*
  - *Storage by chemical absorption*
    - *Absorption in solids: metal hydrides*
    - *Absorption liquids: formic acid.*

### Hydrogen transportation

*Current hydrogen transport technologies are presented. Their technical characteristics and their economic interests are explained. These solutions are:*

- *Transport by pipeline: dedicated network or natural gas network (development potential of Hythane®);*
- *Transport by road: trailers, tankers.*

*This section summarizes the results of the energy balance of the distribution of hydrogen.*

### ICPE ranking of the production sites (Labeled installation for environmental protection)

*Two sections ICPE (French environment protection regulations) concern the manufacture and the storage of hydrogen:*

- *Heading 1416 is relative to "hydrogen storage or employment";*
- *Heading 1415 is relative to "the industrial production of hydrogen".*

*The study details the applicable thresholds, the impacts for the projects and the expected developments.*

## Evaluation of the environmental impact of alternative hydrogen production systems

*Processes are compared by four indicators:*

- *Consumption of electricity,*
- *Consumption of water,*
- *Consumption of energy,*
- *Equivalent production of greenhouse gases.*

*The study provides only a qualitative estimate of the different sectors impact.*

### Comparison of the traditional production processes with the bio sources, thermo-chemical processes.

*The study shows that the methods of hydrogen production from biomass waste type, or fatal resources (biogas), are more virtuous from the standpoint of greenhouse gas emissions, with the exception of alkaline electrolysis, particularly because of the character mostly decarbonized of electricity in France (nuclear).*

*Gasification of biomass appears to be more virtuous than reforming biogas. This is largely due to two facts:*

L'étude ne propose qu'une estimation qualitative de l'impact des différentes filières.

### **Comparaison des procédés traditionnels aux procédés de production thermochimiques biosourcés.**

L'étude montre que les procédés de production d'hydrogène à partir de déchets de type biomasse ou de ressources fatales (biogaz) sont plus vertueux du point de vue des émissions de GES, à l'exception de l'électrolyse alcaline, notamment du fait du caractère majoritairement décarboné de l'électricité en France (nucléaire).

La gazéification de biomasse apparaît comme plus vertueuse que le reformage du biogaz. Cela est grandement lié à deux faits :

- la considération d'une hypothèse de facteur nul pour les émissions de GES lié à la décomposition thermochimique de la biomasse,
- la consommation de vapeur moins importante que dans le cas du reformage de biogaz.

Dans une approche plus globale de mobilisation de ressources mêmes renouvelables, la gazéification de la biomasse apparaît comme consommatrice d'une ressource à mobiliser, alors que le reformage du biogaz provient de la transformation d'une ressource fatale.

Ainsi, il est estimé que les procédés thermochimiques réduisent de près 30 à 45 % les émissions de gaz à effet de serre et les besoins en énergies externes non renouvelables. Pour rendre ces procédés innovants performants sur le plan environnemental, il s'agira donc :

- de favoriser la performance énergétique en augmentant la récupération de chaleur,
- de favoriser la réduction des consommations d'eau par exemple en favorisant le recyclage,
- de s'implanter à proximité des charges à consommer et / ou à proximité des consommateurs (réduction du transport).

### **Analyse succincte des procédés biochimiques basée sur la bibliographie**

Au regard du manque de retour d'expérience sur les procédés biologiques, l'estimation des impacts environnementaux s'avère encore hasardeuse. Néanmoins, de récentes études ont tenté d'évaluer les modes de productions biologiques de l'hydrogène en comparaison avec le procédé traditionnel de reformage du méthane.

Ainsi, il est estimé que les procédés thermochimiques (gazéification et reformage) réduisent de près 60 à 75 % les émissions de gaz à effet de serre et les besoins en énergies externes non renouvelables.

En outre, dans un schéma où la production biologique d'hydrogène serait couplé à un procédé de méthanisation (permettant de rendre l'installation énergétiquement autonome), les meilleures efficacités énergétiques (énergie récupérée à partir du substrat) sont obtenues pour la fermentation sombre seule avec une efficacité de près de 89 %, contre 82 % en photofermentation et 76 % en cellules d'électrolyse microbienne.

Enfin, une analyse environnementale réalisée en 2013 concernant l'utilisation de biométhane ou biohydrogène/biométhane en tant que biocarburant (utilisation dans les transports montre que, quel que soit le substrat utilisé, les impacts de l'utilisation de biocarburant biohythane étaient toujours très favorables par rapport aux véhicules diesel que ce soit en termes de composés cancérigènes, d'écotoxicité, et dans une moindre mesure, d'impact sur le changement climatique.

- *Consideration of a zero factor hypothesis for greenhouse gas emissions related to the thermochemical decomposition of biomass,*
- *The lower consumption of steam in the biogas reformer case.*

*In a more global approach of resource mobilization, even renewable, gasification of biomass appears to be consumer of one resource to be mobilized, while reforming biogas comes from the transformation of a fatal resource.*

*Thus, it is estimated that the thermochemical processes reduce by nearly 30 to 45% the greenhouse gas emissions and the need for non-renewable external energy. To make these innovative processes efficient in environmental terms, it will be therefore:*

- *To promote the energy efficiency by increasing the heat recovery,*
- *To promote the reduction of water consumption, for example by promoting recycling,*
- *To set up near the loads to consume and / or near the consumers (reduction of transport).*

### **Succinct analysis of the bio-chemical processes based on the bibliography**

*Given the lack of feedback on biological processes, estimation of environmental impacts still remains hazardous. However, recent studies have attempted to evaluate the methods of organic production of hydrogen in comparison with the traditional methane reforming process.*

*Thus, it is estimated that the thermochemical processes (gasification and reforming) reduce closely 60 to 75% the emissions of greenhouse gases and the need for non-renewable external energy.*

*Furthermore, in a pattern where biological hydrogen production is coupled to a methanisation process (to make the installation energetically standalone), the best energy efficiencies (energy recovered from the substrate) are obtained for the dark fermentation only, with an efficiency of almost 89% against 82% in photofermentation and 76% in microbial electrolysis cells.*

*Finally, an environmental analysis conducted in 2013, concerning the use of biomethane and biohydrogen / biomethane as a biofuel for transport, shows that, regardless of the substrate used, impacts of the biohythane biofuel use are still very favorable compared to diesel vehicles, whether in terms of carcinogenic compounds, ecotoxicity, and to a lesser degree, impact the climate change.*

## **Risk and safety aspects**

### **Risks related to the intrinsic properties of hydrogen**

*Hydrogen is a colorless, odorless, non-toxic and non-corrosive gas. The risks related to the gas storage and use are:*

- *A risk of asphyxia,*
- *A thermal risk,*
- *An explosive risk.*

*In liquid or gaseous state, hydrogen is very susceptible to leaks because of its low viscosity and low molecular weight. A comparison between hydrogen, natural gas and propane allows highlighting its peculiarities.*

*The report details each of the following risks:*

- *Risk of suffocation,*

## Aspects risques et sécurité

### Risques liés aux propriétés intrinsèques de l'hydrogène

L'hydrogène est un gaz incolore, inodore, non toxique et non corrosif. Les risques liés au stockage et à l'utilisation de ce gaz sont :

- Un risque d'asphyxie,
- Un risque thermique,
- Un risque explosif.

À l'état liquide ou gazeux, l'hydrogène est particulièrement sujet aux fuites à cause de sa basse viscosité et de sa faible masse moléculaire. Une comparaison entre l'hydrogène, le gaz naturel et le propane permet de mettre en évidence ses particularités.

Le rapport détaille chacun des risques suivants :

- Risque d'asphyxie,
- Risque thermique,
- Risque explosif,
- Risque lié à la dégradation des métaux et alliages par l'hydrogène,
- Risque lié à la réaction avec le chlore,
- les risques particuliers à l'hydrogène cryogénique.

### Risques liés au stockage et au transport

Le rapport détaille les risques liés à des dysfonctionnement des systèmes de stockage et de transport. Sont évoquées notamment les fuites et les risques de formation de poche d'hydrogène sujets à l'inflammation ou l'inflammation spontanée en cas de fuite de fort débit.

Les risques liés au confinement des systèmes à hydrogène sont détaillés.

### Risques liés à la ressource et aux procédés de fabrication

Le rapport détaille :

#### Les risques d'inflammation ou d'explosion :

Il existe un risque de formation d'une atmosphère explosive (zone ATEX) ou d'inflammation d'une fuite de gaz pour les procédés de production d'hydrogène par vaporeformage, par oxydation partielle ou à partir de la biomasse.

Pour les procédés issus de l'industrie pétrolière, les risques sont déjà connus et les techniques de prévention et de protection existent.

Les modifications des conditions de fonctionnement (comme la température, la pression, la nature des gaz, etc.) peuvent modifier les caractéristiques d'explosivité (limite d'explosivité, vitesse d'explosion, etc.). L'utilisation d'atmosphères enrichies en oxygène pour la gazéification devra également être prise en compte.

#### Risque mécanique à température et pression élevées

Les risques liés à ces paramètres sont principalement les risques de défaillance mécanique des réacteurs et les risques d'éclatement ou de fuite associés.

#### Risque lié au caractère toxique ou corrosif des produits

Ce risque est présent dans le cas où la production d'hydrogène s'accompagne de production de monoxyde de carbone.

Dans le cas de la photo-électrolyse, les colorants utilisés pour favoriser l'absorption de la lumière sont généralement toxiques.

#### Risque lié à la compatibilité des matériaux

L'hydrogène peut induire une corrosion particulière sur les matériaux, il faut donc veiller à ce que les matériaux utilisés soit compatibles, notamment pour limiter les risques de fragilisation des contenants.

Les matériaux employés dans les installations de production d'hydrogène doivent également être compatibles avec les conditions opératoires qui peuvent être particulièrement

- Thermal risk,
- Explosive risk,
- Risk due to the degradation of metals and alloys by hydrogen,
- Risk due to the reaction with chlorine,
- Specific risks of the cryogenic hydrogen.

### **Risks linked with the storage and transport**

*The report details the risks associated with dysfunction of storage and transport systems. Are discussed especially the leaks and the risk of forming hydrogen pocket subjects to inflammation, or spontaneous combustion in case of a high flow leak.*

*Risks related to the containment of hydrogen systems are detailed.*

### **Risks linked with resource and manufacturing processes**

*The report details:*

#### The risk of fire or explosion

*There is a risk of forming an explosive atmosphere (ATEX zone) or inflammation of a gas leak, for the methods of hydrogen production by steam reforming, partial oxidation or from biomass.*

*For processes from the oil industry, the risks are already known and techniques of prevention and protection exist.*

*Changes in operating conditions (such as temperature, pressure, nature of gas, etc.) may change the explosive characteristics (explosive limit, explosive speed, etc.). The use of oxygen enriched atmospheres for gasification shall also be taken into account.*

#### Temperature and high pressure mechanical risk

*The risks associated with these parameters are mainly risks of mechanical failure of the reactors and the risks of bursting or leaking associates.*

#### Risk related to toxic or corrosive products

*This risk is present in the case where hydrogen production is accompanied by production of carbon monoxide.*

*In the case of the photo-electrolysis, the colorants used to promote light absorption are generally toxic.*

#### Risk related to materials compatibility

*Hydrogen can induce corrosion on special materials, so we must ensure that the materials used are compatible, notably to reduce the containers weakening risk.*

*The materials used in hydrogen production facilities must also be compatible with the operating conditions which may be particularly harsh in terms of temperature and pressure, but also chemical reactivity (using hot basic environments in the case of the electrolysis or highly corrosive species such as sulfuric acid in the case of iodine cycle / sulfur).*

### **Review of the industrial and commercial offer**

**So far, just one technology running of hydrogen production from the thermochemical biomass gasification has been identified: it is the technology of Ballard PEM ClearGen industry that integrates a gasifier, a purification system and a fuel cell. This is therefore a Biomass to Power technology available in Biomass to Fuel Cell.**

*The system has an electric power of 175 kilowatts and runs with wood sawdust (carbonated at 1100°C). The project is under the project owner of an Indian Reserve in California*

sévères en termes de température et de pression mais aussi de réactivité chimique (utilisation de milieux basiques à chaud dans le cas de l'électrolyse ou d'espèces fortement corrosives comme l'acide sulfurique dans le cas du cycle iode/soufre).

### Revue de l'offre industrielle et commerciale

A ce jour **une seule technologie en fonctionnement de production d'hydrogène par voie thermochimique de gazéification de biomasse a été identifiée** : il s'agit de la technologie ClearGen PEM de l'industriel Ballard qui intègre un gazéifieur, un système d'épuration du système et une pile à combustible. Il s'agit donc d'une technologie de Biomass to Power décliné en Biomass to Fuel Cell.

Le système est d'une puissance électrique de 175 kW et fonctionnant à la sciure de bois (gazéifiée à 1 100 °C). Le projet est sous la maîtrise d'ouvrage d'une réserve indienne en Californie (Blue Lake Rancheria) qui s'est équipée dans le cadre d'un partenariat avec l'Université de Humboldt State. Il semble que le système soit en cours de montage avec une mise en service prévue en février 2015.

Parallèlement, **une seule expérimentation existe à ce jour sur la technologie de vaporeformage** du biogaz d'ISDND : c'est le projet VabHyogaz porté par le syndicat Trifyl et présenté ci-après. Le prototype de production de biohydrogène par reformage de biogaz a en effet été mis en service récemment (2014) sur le site de stockage de Trifyl dans le Tarn, et doit permettre de :

- effectuer des essais de longue durée sur des pilotes de validation de reformage de biogaz,
- hiérarchiser les possibilités économiques d'utilisation de l'hydrogène dans le cas général des centres d'enfouissement technique.

Le prototype est réalisé pour une production de 5 Nm<sup>3</sup>/h de biohydrogène à une pureté de 99,99 %. Le prototype ayant apporté des résultats concluants, le développement de cette technologie est maintenant prévu par le constructeur à l'échelle industrielle, toujours en partenariat avec le syndicat Trifyl (phase 3 du projet). La gamme visée serait de 100 kg/jour à 1 tonne/jour d'hydrogène. Le syndicat prévoit aussi de travailler sur l'électromobilité comme opportunité de valorisation économique de la molécule H<sub>2</sub>.

Il existe par ailleurs une offre industrielle établie pour chacun des éléments constitutifs des solutions : gazéifieur, reformeur de petite et grande capacité, réacteur de water gas shift, séparation de gaz, compresseur, etc.

Aucune installation industrielle de production d'H<sub>2</sub> par voie biologique n'est à ce jour recensée. Plusieurs pilotes ou semi-pilotes ont été recensés dans différents laboratoires français et internationaux (cf. 4.3).

## Conclusion et potentiel d'émergence des filières identifiées

L'étude a ainsi permis d'identifier, de décrire et de caractériser les procédés thermochimiques et biologiques permettant la production de dihydrogène à partir de déchets de type biomasse. Les conditions opératoires pour en favoriser la production ainsi que les limites des systèmes ont été présentées : température, pression, pH, qualité des gisements, indésirables, robustesse des équipements, etc.

Une étude succincte des gisements potentiels mobilisables a été présentée, permettant d'esquisser le potentiel de production d'hydrogène, sans toutefois que l'identification des gisements dit « d'implémentation » (correspondant aux gisements réellement attendus compte tenu du contexte technique et

(Blue Lake Rancheria) which has been fitted as part of a partnership with the University of Humboldt State. It seems that the system is being set up with startup scheduled for February 2015.

*In parallel, there is currently only one experiment about steam reforming technology on landfill biogas: it is VabHyogaz project supported by Trifyl public organization, this project is described hereinafter.*

*Indeed, the prototype unit of biohydrogen unit by steam forming of biogas was put into operation recently (2014) on the site of the Trifyl landfill in the Tarn and this prototype must allow:*

- *to realize long term tests on steam reforming on landfill biogas*
- *to determine economic opportunities of the generalization to use hydrogen for landfill management*

*The prototype has been sized for a biohydrogen production of 5 Nm<sup>3</sup>/h with a purity of 99,99%.*

*Considering the satisfactory outcome given by the prototype, the development of this technology to an industrial dimension has been decided by the constructor still in partnership with the public organization Trifyl (phase 3 of the project). The targeted range for hydrogen production should be between 100 kg/day to 1 ton / day. Trifyl has planned to also study electromobility as a technical and economic opportunity to use H<sub>2</sub> molecule*

*There are also exciting industrial offers for each component of those solutions so as: gasifier, small and big capacity reformer, water gas shift reactor, gas separator, compressor, etc.*

*Nevertheless, at present, none industrial unit for H<sub>2</sub> production by biologic process exist. There are only pilot or semi-pilot units existing in French and international labs (cf. 4.3).*

## Conclusion and development potential for the identified sectors

*The study identified, described and characterized the thermo-chemical and biological processes that allow for the production of dihydrogen from biomass-type waste. The operational conditions that favor and promote its production have been presented, as well as the limitations of the various systems: temperature, pressure, pH, quality of the stocks, undesirables, robustness of the equipment, etc.*

*A brief study of the resource stocks to be mobilized has been presented that allowed for the outline of the hydrogen production potential, but without the identification of "implementation stocks" being achieved (corresponds to the actually expected number of stocks taking into account the technical and economic context as well as the competition from other waste-to-energy processes).*

*Regarding thermo-chemical processes, technical examples of integrated processes have also been presented, as well as an economic estimate of the costs of hydrogen. The analysis was somewhat limited by the difficulties in obtaining information from the providers. Furthermore, there was little information gained from experience to be found in order to evaluate the composition of the syngas produced for the purpose of hydrogen production.*

économique et de la concurrence d'autres filières de valorisation) ne puisse être réalisée.

Pour les procédés thermo-chimiques, des exemples théoriques de procédés intégrés ont été présentés et une estimation économique du coût de l'hydrogène a été présentée. Cette analyse a été limitée par les difficultés d'obtenir des informations auprès des fournisseurs. En outre, peu d'informations issues d'expérience réelles nous ont permis de valider la composition des syngas produits dans l'objectif de la production d'hydrogène.

Concernant des procédés biologiques, les procédés biologiques, à l'échelle pilote ou semi-pilote pour les plus aboutis montrent des résultats prometteurs bien que la rentabilité économique à grande échelle ne soit pas encore évaluable.

### **Etat de maturité des procédés**

Il ressort de l'analyse présentée dans ce rapport que les technologies les plus abouties à ce jour sont (dans l'ordre de maturité) :

- Le reformage de biogaz,
- La gazéification de résidus ligneux,
- La fermentation sombre,
- Les piles d'électrolyse microbienne.
- Les photobioprocédés.

En considérant globalement le marché de l'hydrogène il semble inopportun de considérer que ces technologies puissent concurrencer à grande échelle les procédés traditionnels de production de l'hydrogène. En effet, les procédés traditionnels sont actuellement fortement compétitifs et insérés dans un schéma global de production – distribution – consommation équilibrés et maîtrisés par seulement les quelques puissants acteurs gaziers.

### **Procédés thermo-chimiques**

Il est important de noter que les technologies de gazéification se développent actuellement principalement en tant qu'alternative à la combustion classique de biomasse pour la production en cogénération.

En outre, la filière globale ne s'intéresse pas à optimiser les conditions opératoires dans l'optique produire spécifiquement de l'hydrogène, comme l'ont indiqué les principaux constructeurs contactés.

Néanmoins, plusieurs projets de cogénération par gazéification sont en cours en Europe. Si la production de chaleur et d'électricité par combustion de syngaz épuré est visée (business model construit sur le tarif d'achat d'électricité), ces sites sont raccordés au réseau de gaz naturel (appoint-secours). Une production d'hydrogène à partir du syngaz pourrait donc également être réinjectée dans le réseau (modèle Hythane®).

En outre, les pré-études économiques réalisées montrent entre autres que la compétitivité d'une telle filière, vis-à-vis des procédés classiques comme le vaporeformage ou l'électrolyse, semble difficile à atteindre sans optimisation des procédés. Pour autant, l'analyse des coûts-distances entre producteur classique-consommateur met en évidence des zones plus propices à l'atteinte d'une compétitivité.

Le vaporeformage de biogaz peut traiter à la fois des rejets gazeux d'installations de stockage et des installations de traitement par méthanisation (boues d'épuration, FFOM, déchets agricoles, etc.).

Dans ce cas, le biogaz pris comme une ressource fatale peut être transformée thermo-chimiquement en biohydrogène injectable dans le réseau de gaz naturel. Pour autant, la génération du biogaz étant un procédé biologique, cette

*Concerning biological processes, pilot scale, or semi-pilot scale for the most developed ones show promising results, even though the economic cost-effectiveness on a large scale isn't assessable yet.*

### **State of maturity of the processes**

*The analysis presented in this report demonstrates that the most successful strategies up-to-date are (in order of maturity):*

- *The reformation of bio-gas*
- *The gasification of wood waste,*
- *Dark fermentation,*
- *Microbial electrolysis cells*
- *Photobioprocesses.*

*Considering the hydrogen market globally, it seems ill-timed to think that these technologies can compete with traditional hydrogen production processes on a large scale. Indeed, the aforementioned traditional processes are currently highly competitive, and integrated within a global production – distribution – consumption scheme that is balanced and controlled only by a few major gas companies.*

### **Thermo-chemical processes**

*It is worth noting that the gasification technologies that are being developed today mainly are so as an alternative to biomass burning for production through cogeneration. Furthermore, the global sector isn't interested in the optimization of operating conditions in order to produce hydrogen specifically, as indicated by the main producers contacted.*

*Still, several cogeneration through gasification projects are ongoing in Europe. If it is the production of heat and power through the burning of clean syngas that is targeted (business model built on the purchase prices of electricity), these sites are connected to the natural gas network (back-up-relief). The production of hydrogen from syngas could therefore also be reinjected into the network (Hythane® model).*

*Moreover, the economic preparatory studies carried out show amongst other things that the competitiveness of such a sector against classic processes such as steam reforming or electrolysis seems unlikely to be reached without optimizing the processes. However, costs-distances analysis between classic producer and consumer highlights the areas that would be more likely to foster competitiveness.*

*Biogas steam reforming can treat off-gases from both storage facilities and treatment facilities using methanisation (Sludge, fermentable portion of household waste, agricultural waste, etc.).*

*In that case, the biogas taken as a recovery resource can be thermo-chemically transformed into biohydrogen that can be injected into the natural gas network. However, biogas generation is a biological process, a resource that can constitute a direct step towards hydrogen production coupled with the biological processes studied.*

### **Biological processes**

*Indeed, the most developed biological processes, such as dark fermentation and Microbial electrolysis cells, use fermentable portions of household waste, sludge, etc., as substrates. Therefore, it appears natural for these processes to intervene upstream from the potentiality of biogas stream reforming.*

ressource peut être une étape directe de production d'hydrogène en couplage avec les procédés biologiques étudiés.

### Procédés biologiques

En effet, les procédés biologiques les plus matures, la fermentation sombre et les piles d'électrolyse microbienne, utilisent comme substrats la FFOM, les boues, etc. Il apparaît donc naturel que ces procédés interviennent en amont d'un éventuel reformage de biogaz.

A ce titre et étant donné les degrés de maturité des installations, il apparaît plus pertinent de considérer que ces substrats soient dirigés en priorité vers les filières biologiques si la production de biohydrogène est l'objectif fixé.

Les procédés de vaporeformage de biogaz devraient être principalement développés sur des sites de stockage ne valorisant pas ou pas suffisamment leur biogaz et situé dans des zones géographiques où le prix de l'hydrogène est élevé (ISD éloignés des quatre grands sites de production).

Les technologies par voies biologiques pourraient en revanche se développer :

- En remplacement des systèmes de traitement des effluents actuels,
- Sur des nouvelles unités de traitement, notamment si elles sont implantées dans la zone géographiques dans laquelle le coût de l'hydrogène est le plus élevé.

Il est à ce jour très compliqué de donner des chiffres définitifs sur les potentiels de productions de ces technologies : la quantité de biogaz ou substrats qui serait être dirigée doit être évaluée à dire d'expert et les degrés de maturité des technologies ne permettent pas d'estimer avec pertinence les rendements de production qui seraient constatées, d'autant plus qu'il sont fortement dépendants des gisements mobilisés.

### Potentiel de développement

Les systèmes de production d'hydrogène à partir de déchets de type biomasse ne seront développés que si la demande en hydrogène augmente fortement (ce qui n'est pas la tendance actuel) et si les capacités de production actuelles arrivent à saturation, ou encore si un tarif de réinjection H<sub>2</sub> en réseau était créé.

La cellule d'électrolyse microbienne apparaît toutefois comme une piste prometteuse car elle permet de s'affranchir presque intégralement de la problématique de la pureté que rencontrent les autres procédés. A ce titre, elle constitue une piste de développement forte qui sera d'autant plus intéressante que le coût de l'électricité augmente (impactant négativement le coût de l'électrolyse alcaline classique).

Cependant, le développement des énergies électriques renouvelables à production intermittente, à l'instar de l'éolien, qui engendre des coûts de l'électricité très faibles voir négatifs, permet d'envisager une production locale d'hydrogène par électrolyse compétitive. La disponibilité de ces fermes éoliennes, photovoltaïques, etc. peut donc retarder le développement de la pile microbienne. Pour autant et malgré la présence de contraintes d'exploitation spécifique à la matière organique et notamment le temps de réaction plus important, l'augmentation du rendement de l'électrolyse par ces microorganismes peut être très attractive dans le cadre d'un marché de l'électricité en hausse en moyenne.

Egalement, la ressource en biogaz étant disponible sur des unités existantes ou en projet, il est pertinent d'envisager le couplage des procédés de production d'H<sub>2</sub> et de valorisation des résidus en CH<sub>4</sub> à partir de substrats lignocellulosiques pour réduire les impacts environnementaux de production d'énergie

*In this respect, and considering the states of maturity of the facilities, it would seem more relevant to consider for these substrates to be directed primarily towards biological sectors if the production of biohydrogen is the defined objective.*

*Biogas steam reforming processes should be developed mainly on storage sites which don't ensure biogas recovery, or don't do so sufficiently, located within the geographical areas where the price of hydrogen is high (waste storage facilities located far away from the main four production sites).*

*But the technologies using biological means could evolve towards:*

- *Replacing the current affluent treatment systems,*
- *New treatment units, especially if they are located within the geographical area where the costs for hydrogen are the highest.*

*It is complicated to give final figures today regarding the production potential of these technologies: the quantity of biogas or substrates needed has to be evaluated by experts, and the degrees of development of these technologies do not allow for an appropriate estimation of the production yields which will be reported, even less so since they will heavily depend on the mobilized stocks.*

### Development potential

*The systems producing hydrogen from biomass-type waste will only be developed if the hydrogen demand strongly increases (which does not match with the current trend) and if the current production capacity reach saturation, or if a reinjection rate for H<sub>2</sub> in a network was created.*

*The Microbial electrolysis cells nevertheless appear to be a promising lead since they would make it possible to be almost completely free from the issues of purity that other processes encounter. As such, it constitutes a strong development lead which will be even more interesting as the costs relate to electricity increase (which will negatively impact the costs of classic alkaline electrolysis).*

*However, the development of renewable intermittent generation electrical energies, such as wind power, which entails very low or even negative costs, allows for the consideration of a local hydrogen production with competitive electrolysis. The availability of these wind and photovoltaic farms can therefore delay the development of microbial cells. Despite all of this and the presence of specific operational constraints linked with organic matter, such as a slower response time, the electrolysis yield increase with these microorganisms can be very attractive within the framework of an electricity market which, on average, is rising.*

*Biogas resources being available on existing or projected units, it is also relevant to consider the coupling of H<sub>2</sub> production processes and the recovery of CH<sub>4</sub> residue from lignocellulosic substrates in order to reduce the environmental impact of renewable energy production. It also works if the purpose is to produce l'H<sub>2</sub> only (highlighting energy recovery as well as methanisation) or biofuels of the biohythane kind.*

*The development of other technologies such as dark fermentation or biogas steam reforming might be enhanced by a framework of natural gas costs increase or in case of a strong political will to support the revegetation of this energy resource through the reinjection of biohydrogen.*

renouvelable. Ceci est valable à la fois si l'objectif est de produire de l'H<sub>2</sub> seul (en valorisant la récupération d'énergie issue de la méthanisation) ou des biocarburants de type biohythane.

Le développement des autres technologies comme la fermentation sombre et de reformage du biogaz pourra en revanche être favorisé dans un cadre de hausse des coûts du gaz naturel ou en cas de volonté politique forte d'un verdissement de cette ressource énergétique par réinjection de biohydrogène.

Ainsi, il pourrait s'agir de développer l'utilisation d'un combustible mélange d'hydrogène et de méthane (type Hythane®) dont une partie aura été produite par énergie renouvelable ou fatale. Ce développement serait favorisé si les conditions de réinjection sur le réseau national (GrDF) des biogaz conditionnés sont facilitées. Ce scénario présente l'avantage de ne nécessiter que des investissements pour la production : les infrastructures de transport et de distribution existent à grande échelle. Dans ce cadre, la recherche de sélectivité unique de l'hydrogène sera amoindrie pour les solutions comme la fermentation sombre qui permet d'obtenir directement un mélange de ces deux gaz ou pour la gazéification pour laquelle l'étape de reformage du méthane sera supprimée.

Ce scénario apparaît à ce jour l'étape la moins complexe dans le développement des technologies étudiées. Il faut toutefois souligner que la réglementation à venir devrait statuer sur l'harmonisation du taux d'hydrogène pouvant être injecté dans le réseau de gaz naturel (entre 2 et 6 % selon les pays de l'UE actuellement).

Concernant la mobilité hydrogène, la filière peine à se structurer notamment au regard de la nécessité d'alimenter des réseaux de station-service par trailers depuis les grands sites de production. La disponibilité des ressources déchets de type biomasse sur l'ensemble du territoire offre une place à des solutions décentralisées de petites productions de biohydrogène, évitant le recours au transport et pouvant les rendre plus compétitives (en particulier la gazéification).

*This could mean developing the use of a fuel made of a mixture of hydrogen and methane (type Hythane®), a part of which would be produced using renewable or recovered energy. This development would be aided if the conditions for reinjection of the gases in the national network (GrDF) are facilitated. This scenario has the advantage of only requiring investments for production: the transportation and distribution infrastructures already exist on a large scale. Within this framework, the research for unique selectivity of hydrogen will be decreased for solutions such as dark fermentation, since it allows for the direct acquisition of a mix of these two gases, or for gasification, for which the methane reforming phase will no longer be needed.*

*This scenario currently appears as the least complex step in the development of the studied technologies. However, it should be emphasized that oncoming regulations should give a ruling regarding the harmonization of the hydrogen rate that can be injected in the natural gas network (currently between 2 and 6 % according to EU countries).*

*Regarding hydrogen mobility, the sector encounters difficulties in establishing a structure, in particular with respect to the need to supply service station networks using trailers from the main production centers. The availability of biomass-type waste resources throughout the territory creates scope for decentralized solutions for the small-scale production of biohydrogen, avoiding the use of transportation and presenting the possibility of pushing them over the threshold of competitiveness (especially gasification).*