



## Appel à projet n°2-08

Date limite d'envoi des réponses : **Vendredi 7 mai 2021**

### Productions innovantes de dihydrogène

---

#### Contexte

A ce jour, les principales utilisations du dihydrogène par secteur d'applications industrielles, hors énergie, sont l'industrie chimique (63% dont 53% pour la production d'ammoniac), le raffinage pétrolier (31%) pour l'hydrocraquage et les hydrotraitements et 6% pour les procédés de traitement (métallurgie, verre, semi-conducteurs, etc.).

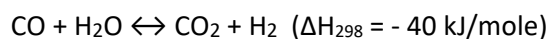
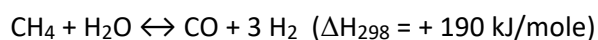
En mobilité, le dihydrogène est utilisé comme vecteur énergétique. Une fois comprimé, il permet l'alimentation de piles à combustibles (PEMFC).

D'autres procédés utilisant du dihydrogène sont en cours de développement. Citons, par exemple, en valorisation de déchets, l'injection d'hydrogène permettant d'enrichir en CH<sub>4</sub> les biogaz (CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>) produits par méthanisation *via* un processus de bio-méthanation du CO<sub>2</sub> (filiale P2M). En capture du CO<sub>2</sub>, avant rejet à l'atmosphère, celui-ci peut être valorisé par conversion en CH<sub>4</sub> par méthanation catalytique à l'hydrogène. L'injection de dihydrogène dans le réseau en mélange avec le biométhane ouvre également la voie à d'autres possibilités pour l'utilisation de l'hydrogène, même si des limites existent en terme de proportion d'H<sub>2</sub> injectable.

Il existe actuellement plusieurs voies pour produire du dihydrogène :

✓ **Le reformage catalytique du gaz naturel à la vapeur d'eau**

Cette voie représente actuellement la voie principale de production d'hydrogène (95 % de la production totale).



Les techniques de reformage sont rentables économiquement. Le coût de production de ce dihydrogène, dit gris, par reformage du méthane, est actuellement voisin de 1,6 € HT/kg H<sub>2</sub>.

Cependant, elles **ne répondent pas aux enjeux de la transition énergétique** car émettrices de CO<sub>2</sub> d'origine fossile. Ces émissions sont de 10-11 t de CO<sub>2</sub>/t de H<sub>2</sub>, pour une production à partir de gaz naturel. Pour le décarboner, une possibilité consiste à capter le dioxyde de carbone (CCS) émis lors du vaporeformage. Le dihydrogène ainsi décarboné devient alors « bleu ».

Ce type de procédé a été complété récemment par l'utilisation de dispositifs permettant un reformage catalytique autothermique (~1 000°C, 20-40 bars), donc moins coûteux en énergie. Cette variante consiste à compenser, dans un même réacteur, les réactions endothermiques du vaporeformage par les réactions exothermiques de l'oxydation partielle. Dans ce procédé, le gaz naturel et l'oxygène pur sont mélangés à de la vapeur d'eau avant d'être préchauffés puis dirigés vers le réacteur pour une production majoritaire en dihydrogène (H<sub>2</sub> ~ 70%, CO ~ 20%, CO<sub>2</sub> ~10%).

- ✓ **La gazéification thermochimique de liquides ou solides hydrocarbonés**, pour la production d'un mélange gazeux H<sub>2</sub>/CO, dont on sépare le H<sub>2</sub>. Cette filière est également émettrice de CO<sub>2</sub> (gazéification de charbon et de fuel).
- ✓ **L'électrolyse de l'eau**, qui assure actuellement 1 % de la production du dihydrogène mis sur le marché. Son coût de production dépend du prix de l'électricité ainsi que de la performance et de la durée d'utilisation des électrolyseurs. Si l'électricité utilisée est renouvelable (photovoltaïque, éolien, hydro-électrique), alors, le dihydrogène produit est dit « vert ». Quand l'électricité utilisée est prise sur le réseau, partiellement décarbonée, le dihydrogène produit est dit « jaune ». A l'heure actuelle, le coût de production d'hydrogène par électrolyse est deux fois plus cher que celui obtenu par reformage du gaz naturel (coût de production par électrolyse supérieur à 3,2 € HT/kg H<sub>2</sub>).

L'électrolyse de l'eau est intéressante en termes de bilan CO<sub>2</sub> si elle utilise une électricité décarbonée mais son coût de production reste aujourd'hui très élevé.

*Le recours au dihydrogène (H<sub>2</sub>) comme vecteur énergétique est pourtant l'une des solutions envisagées pour l'avenir énergétique, en particulier compte tenu de l'accélération du réchauffement climatique, à laquelle contribuent de façon importante les émissions de gaz à effet de serre par le secteur énergétique et les transports. En effet, ceux-ci utilisent majoritairement des combustibles fossiles carbonés, émetteurs de CO<sub>2</sub>.*

De nouvelles voies de production de dihydrogène sont actuellement envisagées, qualifiées ici, d'innovantes, parmi lesquelles des voies non-biologiques :

### ✓ **L'électrolyse avancée**

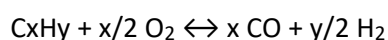
Les développements actuels sur la production de dihydrogène par électrolyse, visent à optimiser le procédé pour réduire le coût de production de l'hydrogène. Citons l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température qui permet d'apporter une partie de l'énergie de dissociation de l'eau sous forme de chaleur, que l'on peut obtenir à un moindre coût que l'électricité. D'autres technologies plus matures telles que l'électrolyse alcalines ou l'électrolyse « PEM » ont connu un développement important ces dernières années.

Des développements plus récents ont vu le jour, à l'exemple de la technologie alliant un procédé électrochimique pour la production d'H<sub>2</sub> avec un procédé chimique séparé de production O<sub>2</sub>.

Une comparaison entre ces différentes nouvelles technologies d'électrolyse serait intéressante.

### ✓ **L'oxydation partielle (POX) du méthane**

Cette technique conduit à un mélange gazeux H<sub>2</sub>/CO.

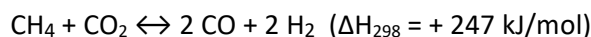


Le procédé (> 1 200°C et 20 bars) peut être appliqué à toutes les ressources contenant du carbone en proportion notable (hydrocarbure, charbon, biomasse, etc.). La réaction est exothermique et quasi complète.

La réaction d'oxydation partielle peut être catalytique ou non catalytique (POX). L'oxydation partielle requiert de l'oxygène pur. En effet, si on effectue l'oxydation sous air, la formation de NO<sub>x</sub> peut apparaître. La présence de CO dans les produits nécessite une unité de Water Gas Shift (WGS) supplémentaire en sortie de réacteur pour transformer le CO produit en CO<sub>2</sub>.

### ✓ **Le reformage catalytique « à sec » du méthane par le CO<sub>2</sub>**

Cette technique, encore au stade de la recherche consiste à reformer le méthane en présence de dioxyde de carbone, selon :



L'intérêt principal de ce procédé est d'utiliser deux gaz à effet de serre pour produire du gaz de synthèse valorisable énergétiquement.

La majorité des recherches portent sur la mise au point d'un catalyseur résistant aux conditions de fonctionnement (600 à 800°C). Il est à noter cependant qu'à ce jour, aucune unité industrielle travaillant sur la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone n'a été mise en service et ce, malgré un intérêt croissant manifesté par la recherche internationale au niveau laboratoires.

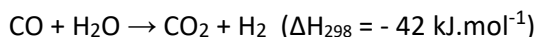
### ✓ Le reformage redox du méthane sur oxydes métalliques

Cette technique est également au stade de la recherche. Elle consiste à faire réagir le méthane avec un oxyde métallique  $MO_{x+y}$  pour produire du  $CO_2$ , du  $H_2$  et une forme réduite de l'oxyde métallique  $MO_x$ . Le catalyseur réduit peut ensuite être réoxydé, par exemple en le faisant réagir avec de l'eau, pour revenir à la forme oxydée  $MO_{x+y}$ , tout en produisant du dihydrogène.

Différents systèmes redox ont été étudiés pour satisfaire à ce cycle : l'oxyde de fer  $Fe_3O_4$ , l'oxyde de zinc  $ZnO$ , etc.

### ✓ Production d' $H_2$ par couplage gazéification/ WGS

Dans cette filière, le dihydrogène est produit à partir de biomasse propre, de bois déchets ou de CSR. Ces intants, après broyage et tri, alimentent un gazéifieur fonctionnant à l'oxygène (mise en place d'une ASU (Air Séparation Unit). Le syngaz produit ( $CO + H_2$ ), subit ensuite une épuration poussée (goudrons, poussières, alcalins, chlorures, sulfures, etc.) et alimente alors un réacteur WGS (Water Gas Shift Reactor) de conversion catalytique, permettant son enrichissement en dihydrogène, une partie étant prise à l'eau.

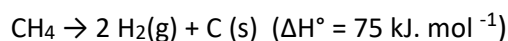


Cette conversion catalytique est en général réalisée en deux étapes : un premier réacteur HT ( $350^\circ\text{C}$ ,  $Fe_2O_3/Cr_2O_3$ ), permet d'amener la concentration en CO à 3-4%. Le deuxième réacteur BT ( $190-200^\circ\text{C}$ ,  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ ) l'abaisse à 0,1%.

Le dihydrogène produit est enfin purifié par séparation (PSA, membrane, etc.).

### ✓ Le craquage par plasma des composés hydrocarbonés

Il permet une production d'hydrogène sans emploi de catalyseurs et sans émission de  $CO_2$ . La réaction, par exemple pour le méthane, peut être schématisée par :



Une économie d'émission de 14 kg  $CO_2$ /kg  $H_2$  et une économie d'énergie d'origine fossile de 277 MJ/kg  $H_2$  sont ainsi réalisées par rapport aux méthodes conventionnelles de production d'hydrogène (vaporeformage) et de noir de carbone (classiquement obtenu par combustion incomplète d'hydrocarbures). La dissociation pyrolytique d'hydrocarbures (méthane ou gaz naturel) permet donc la co-synthèse d'hydrogène et de noirs de carbone, nanomatériaux valorisables à haute valeur ajoutée ayant des applications dans les domaines des polymères composites et de l'électrochimie (piles, batteries Li-Ion). Il sera intéressant de détailler en parallèle les voies de valorisation possibles pour le noir de carbone produit.

Le reformage par plasma thermique ne nécessite *a priori* qu'une dépense en électricité modérée, soit six fois plus faible que pour l'électrolyse de l'eau, en production d'hydrogène décarboné.

Une analyse globale du procédé montre qu'un coût compétitif de production de l'hydrogène peut être atteint (< 1,4 € HT/kg) pour un prix de vente du noir de carbone voisin de 0,9 € HT/kg, ce qui correspond à des matériaux commerciaux pour des applications dans le domaine des batteries et polymères. Les perspectives économiques de ce type de procédé sont donc *a priori* favorables.

Une première unité industrielle *Olive Creek One*, en cours de construction dans le Nebraska (société Monolith Materials) devrait démontrer le potentiel industriel de cette technologie de rupture pour la coproduction de noir de carbone et d'hydrogène par craquage de gaz naturel par plasma.

✓ **Production de dihydrogène par gazéification hydrothermale d'effluents (SCWG)**

La gazéification hydrothermale est un procédé thermo-chimique à haute pression (250 à 300 bar) et à haute température (400 à 700°C) en conditions supercritiques qui consiste à convertir les organiques contenus dans un effluent aqueux contenant peu de matières sèches (entre 5 et 25%) en un gaz combustible.

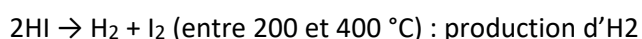
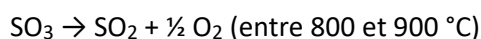
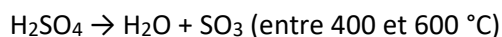
Ce procédé permet de produire un gaz de synthèse riche en méthane et en dihydrogène, contenant également du CO et du CO<sub>2</sub>. En fonction des catalyseurs utilisés (alcalins), la production d'H<sub>2</sub> peut être maximisée, essentiellement par une réaction WGS réaction interne de gaz à l'eau : CO + H<sub>2</sub>O ↔ CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>. Des travaux sont actuellement en cours dans ce domaine (ex. SCWG de solutions de glycérol).

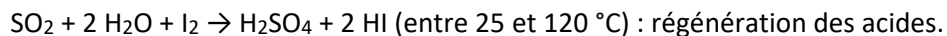
✓ **Production de dihydrogène par dissociation thermo-chimique de l'eau, directe ou *via* des cycles thermo-chimiques**

La décomposition thermo-chimique de l'eau en dihydrogène et oxygène peut être obtenue par une succession de réactions fortement endothermiques, à haute température (T<sub>c</sub> > 3 000 K), non envisageable industriellement.

L'utilisation de cycles thermo-chimiques dédiés permet de réaliser la décomposition de l'eau à une température inférieure à celle de la décomposition directe T<sub>c</sub>. Pour cela, des substances chimiques sont introduites afin de réaliser une série de réactions de combinaison avec l'eau et entre elles, puis de dissociation, conduisant à la production de dihydrogène et d'oxygène, tout en restituant les substances chimiques initiales. Ces cycles thermo-chimiques, fonctionnent entre 500 et 800°C.

Il existe de nombreux cycles thermo-chimiques permettant la décomposition de l'eau. Le cycle le plus prometteur est le cycle iode/soufre, basé sur la décomposition de l'acide sulfurique. Ce cycle est basé sur les réactions suivantes :





Citons également les cycles à base de sulfates. Les cycles « sulfates » sont des cycles à deux étapes utilisant les réactions des oxydes métalliques avec les sulfates.

Enfin, mentionnons l'utilisation de cycles hybrides (thermo-électrochimiques) qui utilisent, en plus de la chaleur, une petite quantité d'électricité pour conduire les réactions électrochimiques. L'intérêt de ces cycles réside dans les perspectives de contournement partiel des difficultés associées à la thermochimie et à l'électrolyse car en réduisant le nombre de substances chimiques, on réduit le nombre de processus de séparation des phases et des constituants ainsi que la quantité de matières qu'il est nécessaire de faire circuler. Parmi ces cycles électro-thermochimiques, le plus prometteur est le cycle hybride de soufre (HyS), développé par Westinghouse Electric. Co.

*Concernant les voies biologiques pour la production de dihydrogène, différents développements de procédés de production biologique d'hydrogène à l'échelle du laboratoire ont été réalisés. Aucune de ces expériences n'a pour l'instant été extrapolée à grande échelle. Des procédés de fermentation obscure pour générer du dihydrogène à partir de la fraction organique des déchets ménagers, sont également en cours de développement.*

*Une étude RECORD<sup>1</sup> a été réalisée concernant la production de dihydrogène à partir de déchets, et en particulier par voie biologique.*

Malgré ses avantages (fort PCI, combustion ne produisant que de la vapeur d'eau), le dihydrogène s'avère être un gaz « léger » (2 g pour 22,4 L). Il est donc nécessaire de le comprimer, avant transport et utilisation. Ainsi pour produire autant d'énergie qu'un litre d'essence, il faut entre 6,4 et 7 litres de dihydrogène comprimé à 700 bars, nécessitant des coûts de compression élevés.

D'autres modes de stockage et de transport sont actuellement envisagés, par exemple la conversion du dihydrogène produit en acide méthanoïque (formique), obtenu par hydrogénation du CO<sub>2</sub>. En effet, l'acide formique contient 53 g L<sup>-1</sup> d'hydrogène à température et pression ambiante, ce qui est deux fois la capacité de l'hydrogène comprimé à 350 bars. Le dihydrogène gazeux est récupéré, après transport, par simple chauffage. Citons également son stockage sous forme d'hydrures métalliques.

En juin 2018, le gouvernement a lancé un Plan Hydrogène pour accompagner le déploiement d'hydrogène vert (décarboné), dans le cadre de la transition énergétique, visant à atteindre la neutralité carbone en 2050. Une ordonnance relative au dihydrogène a été publiée au Journal

---

<sup>1</sup> « Production d'hydrogène à partir de déchets. Etat de l'art et potentiel d'émergence » (ref. n°13-0239/1A) <https://record-net.org/catalogue/181>

officiel le 18 février 2021, prévoyant la mise en place de deux systèmes de traçabilité de l'hydrogène bas carbone ou renouvelable.

La production d'hydrogène vert n'est cependant pas encore une réalité. Une transformation des systèmes énergétiques et du contexte technico-économique seront nécessaires pour y parvenir (IFPEN, 2020).

### **Objectifs**

Evaluer la faisabilité technico-économique, l'impact environnemental et le potentiel d'émergence à court ou moyen terme des procédés « innovants » de production de dihydrogène par voie non-biologique, et ce, en comparaison avec les technologies existantes.

### **Contenu de l'étude - Programme de travail**

Dans un premier temps et à des fins de comparaison avec les procédés « innovants », le proposant réalisera une revue technico-économique des procédés actuellement utilisés (reformage CH<sub>4</sub>, électrolyse, etc.) pour la production de dihydrogène. Il détaillera les rendements et la sélectivité des procédés, ainsi que les coûts spécifiques de production associés (€ HT/t H<sub>2</sub> produite), les facteurs d'émissions en CO<sub>2</sub> associés (kg CO<sub>2</sub>/ t H<sub>2</sub> produite).

Dans un deuxième temps, il détaillera les principes, modes de fonctionnement et si possible, les REX des procédés « innovants » non biologiques, pour la production de dihydrogène, actuellement mis en place ou en cours de développement dans le monde.

Il évaluera leurs performances techniques (rendement, sélectivité), la pureté du dihydrogène obtenu et/ou les besoins en termes de séparation/purification des gaz obtenus. Il détaillera les avantages/inconvénients de ces différentes technologies innovantes. Il devra toujours préciser si les procédés conduisent à une production décarbonée du dihydrogène ou non.

Les recherches actuelles se focalisent sur l'utilisation du méthane, cependant différents types de composés hydrocarbonés (gaz naturel, biogaz, éthylène, glycérol, ...), renouvelables ou non, sont possibles, conduisant à la synthèse de dihydrogène. Les différents intrants possibles seront détaillés, dont les déchets.

Le proposant s'attachera à fixer les limites de pureté du méthane, ou des produits hydrocarbonés à utiliser et/ou à définir les procédés amont de leur purification, si nécessaire, par exemple, abattages

de H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, poussières, etc., en cas d'utilisation de biogaz (mélange CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>) ou de syngaz (CO-H<sub>2</sub>) par exemple.

Il établira les PEC (*Purchase Equipment Cost*) des équipements mis en œuvre (épuration, réacteurs, catalyseurs, séparation, ...), ainsi que les coûts de fonctionnement associés (OPEX), permettant, pour chacun des procédés, l'évaluation des coûts spécifiques de production de dihydrogène.

Le proposant réalisera un bilan environnemental de chacun des procédés (si possible en intégrant production-stockage-transport), en indiquant les différents facteurs spécifiques d'émission en CO<sub>2</sub> desdits procédés.

Enfin, il conduira une première évaluation de la rentabilité prévisionnelle de ce type d'installation (si possible en intégrant production/stockage/transport), prenant en compte les consommables (électricité, catalyseurs, réactifs, etc.), l'amortissement de l'installation et frais connexes, en regard des prix sur le marché du dihydrogène produit, fonction de son utilisation finale.

Il précisera et comparera le potentiel d'émergence de chacune de ces technologies « innovantes » et proposera une priorisation des travaux de R&D à conduire.

### **Durée de l'étude**

10 mois

### **Cadre budgétaire**

30 000 euros hors taxes

### **Déroulement de l'étude et livrables exigés**

- **Déroulement d'une étude et procédures à suivre :**  
<https://www.record-net.org/deroulement-etude/>
- Il est à noter qu'en fin de projet, à l'issue des réunions de travail telles que décrites dans la page ci-dessus, l'équipe organisera une réunion de restitution d'une heure environ par web conférence (système supporté par RECORD). Ce webinar aura pour but de présenter de manière didactique, les résultats détaillés de l'étude à l'ensemble des membres de RECORD et à toute personne que RECORD souhaitera convier.
- **Livrables**
  - Au minimum, 1 rapport intermédiaire en français (rapport « rédigé », pas de rendu sous forme de Powerpoint),
  - 1 rapport final en français (rapport « rédigé », pas de rendu sous forme de Powerpoint),



- 1 diaporama en français présentant de manière synthétique les principaux enseignements de l'étude (powerpoint d'une vingtaine de slides),
- 1 diaporama en anglais présentant de manière synthétique les principaux enseignements de l'étude (powerpoint d'une vingtaine de slides),
- 1 synthèse détaillée des travaux en français et en anglais (environ 3000 mots par langue),
- Animation d'un webinar (comme explicité ci-dessus).

*Des compléments d'information concernant ces livrables (modèles à suivre, diffusion, etc.) sont disponibles via le lien mentionné ci-dessus.*

### **Valorisation**

Si le contenu du travail réalisé le permet, l'équipe retenue sera tenue de participer, à la demande de RECORD, à des actions de valorisation des résultats acquis au terme de ce projet (publication, séminaire). La réponse à cet appel pourra intégrer un développement sur ce point (valorisation envisagée : oui / non, moyens de valorisation adaptés au sujet, etc.).

### **Dépôt des projets**

Les projets devront impérativement être présentés en utilisant le **formulaire** disponible sur le site de RECORD, à la page de parution des appels d'offre.

Les réponses sont à retourner pour le **vendredi 7 mai 2021** dernier délai (date d'envoi du courriel et du dépôt sur le site).

Chaque dossier doit impérativement être fourni à la fois :

**1/** Par dépôt à l'adresse suivante :

<https://record-net.org/appels-d-offres>

**2/** Par courriel à l'adresse :

[contact@record-net.org](mailto:contact@record-net.org)

### **Evaluation des réponses**

Au-delà de la conformité des réponses aux consignes mentionnées ci-dessus et au modèle de réponse demandé par RECORD, les principaux critères d'évaluation seront la qualité et l'argumentation de la réponse, les compétences de l'équipe candidate (expériences, publications, etc.), la qualité et la disponibilité du personnel mis à disposition pour la réalisation du projet.

-----