

RAPPORT D'ÉTUDE

10/06/2008

N° DRA-08-95313-07833B

**Les techniques de production de l'hydrogène et
les risques associés**

INERIS

Les techniques de production de l'hydrogène et les risques associés

Verneuil en Halatte Oise

Client: MEEDDAT

Liste des personnes ayant participé à l'étude : D. TIGREAT

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérification		Approbation
NOM	TIGREAT Delphine	DUPONT Laurent	KORDEK Marie-Astrid	DEMISSY Michel
Qualité	Ingénieur de l'Unité Procédés et Energie Propres et Sûrs Direction des Risques Accidentels	Responsable de l'Unité Procédés et Energie Propres et Sûrs Direction des Risques Accidentels	Déléguée appui à l'administration Direction des Risques Accidentels	Responsable du Pôle Substances et Procédés Direction des Risques Accidentels
Visa				

TABLE DES MATIERES

1. GLOSSAIRE.....	7
2. INTRODUCTION	9
3. CONTEXTE	11
4. LES TECHNIQUES DE PRODUCTION AU STADE INDUSTRIEL.....	15
4.1 Le vaporeformage	15
4.1.1 Charge de vaporeformage.....	15
4.1.2 Procédé de vaporeformage	16
4.2 L'oxydation partielle	16
4.2.1 Charge d'oxydation partielle	16
4.2.2 Procédé d'oxydation partielle.....	17
4.3 L'électrolyse de l'eau.....	17
4.3.1 Principe de l'électrolyse de l'eau	17
4.3.2 Les procédés existants	18
4.3.2.1 Nature de l'électrolyte.....	18
4.3.2.2 Assemblage des cellules.....	19
4.4 Purification de l'hydrogène.....	19
4.4.1 Après vaporeformage	19
4.4.1.1 Diminution de la teneur en dioxyde de carbone CO ₂	20
4.4.1.2 Diminution des teneurs résiduelles en monoxyde et dioxyde de carbone	20
4.4.2 Après oxydation partielle	20
4.5 Comparaison des rendements	21
4.6 Cas du couplage direct avec une pile à combustible	21
5. LA RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT DES PROCÉDÉS DE PRODUCTION DE L'HYDROGÈNE.....	23
5.1 La recherche et développement à partir des procédés existants	23
5.1.1 Les développements des procédés de reformage.....	23
5.1.1.1 Le reformage autothermique	23
5.1.1.2 Le reformage plasma	25
5.1.1.3 Le reformage à sec du méthane.....	26

5.1.1.4	Le reformage redox du méthane	27
5.1.1.5	Conclusion.....	27
5.1.2	Les développements des procédés d'électrolyse	27
5.1.2.1	L'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température EVHT	28
5.1.2.1.1	Surchauffage de la vapeur d'eau.....	28
5.1.2.1.2	La membrane conductrice ionique	29
5.1.2.1.3	Les électrodes	30
5.1.2.2	L'électrolyse de la vapeur d'eau à haute pression.....	30
5.1.2.3	Autres types d'électrolyse.....	31
5.1.2.3.1	Electrolyse haute température à anode dépolarisée	31
5.1.2.3.2	Electrolyse de l'eau dans les liquides ioniques.....	31
5.1.2.4	Conclusion.....	31
5.2	La recherche et développement de nouveaux procédés	32
5.2.1	Les cycles thermochimiques.....	32
5.2.1.1	Le cycle iode/soufre.....	32
5.2.1.2	Le cycle hybride Westinghouse	34
5.2.1.3	Le cycle UT-3	34
5.2.1.4	Autres cycles thermochimiques	35
5.2.1.4.1	Basés sur le cycle UT-3.....	35
5.2.1.4.2	Basés sur les sulfates.....	35
5.2.1.4.3	Compatibles avec l'utilisation de fours solaires	35
5.2.1.4.4	Basse température	35
5.2.2	Production biologique	36
5.2.3	Production à partir des énergies renouvelables.....	37
5.2.3.1	Géothermie.....	37
5.2.3.2	Solaire	38
5.2.3.2.1	Solaire thermique	38
5.2.3.2.2	Photo-électrolyse.....	38
5.2.4	Production a partir de la biomasse	39
5.2.5	Conclusion	40
6.	RISQUES ASSOCIÉS.....	41
6.1	Risque d'inflammation ou d'explosion	41
6.2	Risque mécanique à température et pression élevées.....	42
6.3	Risque lié au caractère toxique ou corrosif des produits	42

6.4	Compatibilité des matériaux.....	42
6.5	Risque biologique.....	43
6.6	Risque global	43
6.7	Risque sociétal.....	43
7.	CONCLUSION.....	45
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	47

1. GLOSSAIRE

PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell – Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Proton

Nm³/h : Normo m³/h, i. e. dans les conditions normales de température et de pression (273K, 1 013 mbars)

NADPH : Nicotinamide Adénine Dinucléotide Phosphate – coenzyme d'oxydoréduction intervenant dans le métabolisme

2. INTRODUCTION

Le présent rapport vise à présenter l'état des lieux des connaissances et des pratiques industrielles dans le domaine de la production de l'hydrogène.

Dans le cadre de la mission d'appui aux pouvoirs publics de l'INERIS (programme 181), cette synthèse met en évidence les axes de sécurité à étudier ainsi que les procédés qui demanderont probablement une attention particulière dans l'avenir.

3. CONTEXTE

Le secteur de l'énergie est aujourd'hui confronté à plusieurs défis majeurs :

- une hausse de la demande mondiale d'énergie ; d'après l'Agence Internationale de l'Energie (AIE)[1], elle serait en moyenne de 1,6%/an dans le monde d'ici à 2030.
- cette hausse est combinée à la nécessité de fournir de l'énergie à une part importante de la population mondiale qui y a peu ou pas accès. On considère par exemple que 2 milliards d'individus n'ont pas accès à l'électricité.
- une raréfaction, à terme, de certaines énergies primaires ; les réserves de pétrole et de gaz couvrent encore respectivement plus de 40 et 65 années de production mondiale selon l'AIE. On observe en parallèle la dépendance quasi exclusive des transports envers les carburants fossiles.
- une 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. Les modèles climatiques prévoient d'ici la fin de ce siècle un réchauffement probable de la planète d'environ 1,8 à 4°C d'ici 2100, voir jusqu'à 6,4°C dans les hypothèses extrêmes.

Le recours à l'hydrogène (H₂) comme vecteur énergétique est l'une des solutions envisagées pour l'avenir énergétique.

L'hydrogène est un vecteur énergétique dans le sens où bien que l'hydrogène (H) soit l'un des éléments les plus abondants sur Terre, il n'est pas disponible à l'état pur dans la nature. On ne le trouve que sous forme combinée (dans l'eau H₂O, dans les hydrocarbures C_nH_m, etc...). Il est donc nécessaire de produire l'hydrogène, donc de dépenser de l'énergie pour cela, avant de pouvoir l'utiliser pour la production d'énergie. On parle donc de vecteur énergétique et non pas de source d'énergie.

L'hydrogène peut être produit à partir de nombreuses sources :

- eau
- biomasse
- hydrocarbures

Les modes de production sont également variés :

- électrolyse
- thermolyse
- vaporeformage

L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique permet d'obtenir de l'énergie sans production de gaz à effet de serre. De même, selon le mode de production utilisé, il est possible d'obtenir l'hydrogène sans production de gaz à effets de serre ce qui permet de réaliser une chaîne d'approvisionnement en énergie propre.

Enfin, l'hydrogène est déjà une matière de base dans l'industrie chimique et pétrochimique. Il peut être fabriqué spécifiquement pour répondre aux besoins d'une industrie ou être un sous-produit dans une autre fabrication (fabrication d'éthylène ou de chlore par exemple).

Les utilisations industrielles de l'hydrogène sont principalement la fabrication d'ammoniac, qui sert de matière première pour l'industrie des engrais, mais aussi, bien que dans une moindre mesure, du méthanol ou pour le raffinage du pétrole et la désulfuration des carburants. Il est également utilisé dans l'industrie agroalimentaire (hydrogénation de graisses ou de sucre), la pharmacologie, l'électronique (fabrication des semi-conducteurs), l'industrie verrière et la métallurgie (traitement réducteur des métaux). Dans le cas particulier de l'industrie pétrolière, l'hydrogène est un sous-produit des réactions de crackage et de reformage mais il est aussi une matière première pour les réactions d'hydrocracking ou d'hydrotraitement. Le bilan hydrogène des raffineries est aujourd'hui négatif, c'est-à-dire qu'elles doivent produire spécifiquement de l'hydrogène pour assurer leur production dans le respect des normes existantes (taux de soufre par exemple). L'industrie pétrolière est la première consommatrice d'hydrogène

Les besoins sont actuellement de 57 millions de tonnes par an, dont 51% pour la seule industrie pétrolière, et ils augmentent régulièrement au rythme de 5 à 10% par an en raison principalement de la croissance des pays émergents. La production actuelle d'hydrogène ne correspond qu'à 1,7% des besoins en terme de vecteur énergétique. Pour assurer en 2050 20% de la demande énergétique grâce à l'hydrogène, il faut multiplier sa production par 20.

Afin de répondre à la demande, il serait donc nécessaire d'augmenter considérablement la production tout en assurant une production sans émission de gaz à effet de serre, ce qui passe par le développement de nouvelles méthodes de production.

D'autre part, afin d'être utilisé comme vecteur énergétique, et notamment dans une pile à combustible, l'hydrogène doit être pur. Par exemple, les piles à combustible existantes doivent être alimentées avec de l'hydrogène contenant moins de 100 ppm de monoxyde de carbone ou de soufre. Pour atteindre ce niveau de pureté, il est nécessaire de rajouter des étapes de purification après les étapes de production de l'hydrogène.

L'ensemble de la filière hydrogène est schématisé Figure 1 ci-dessous :

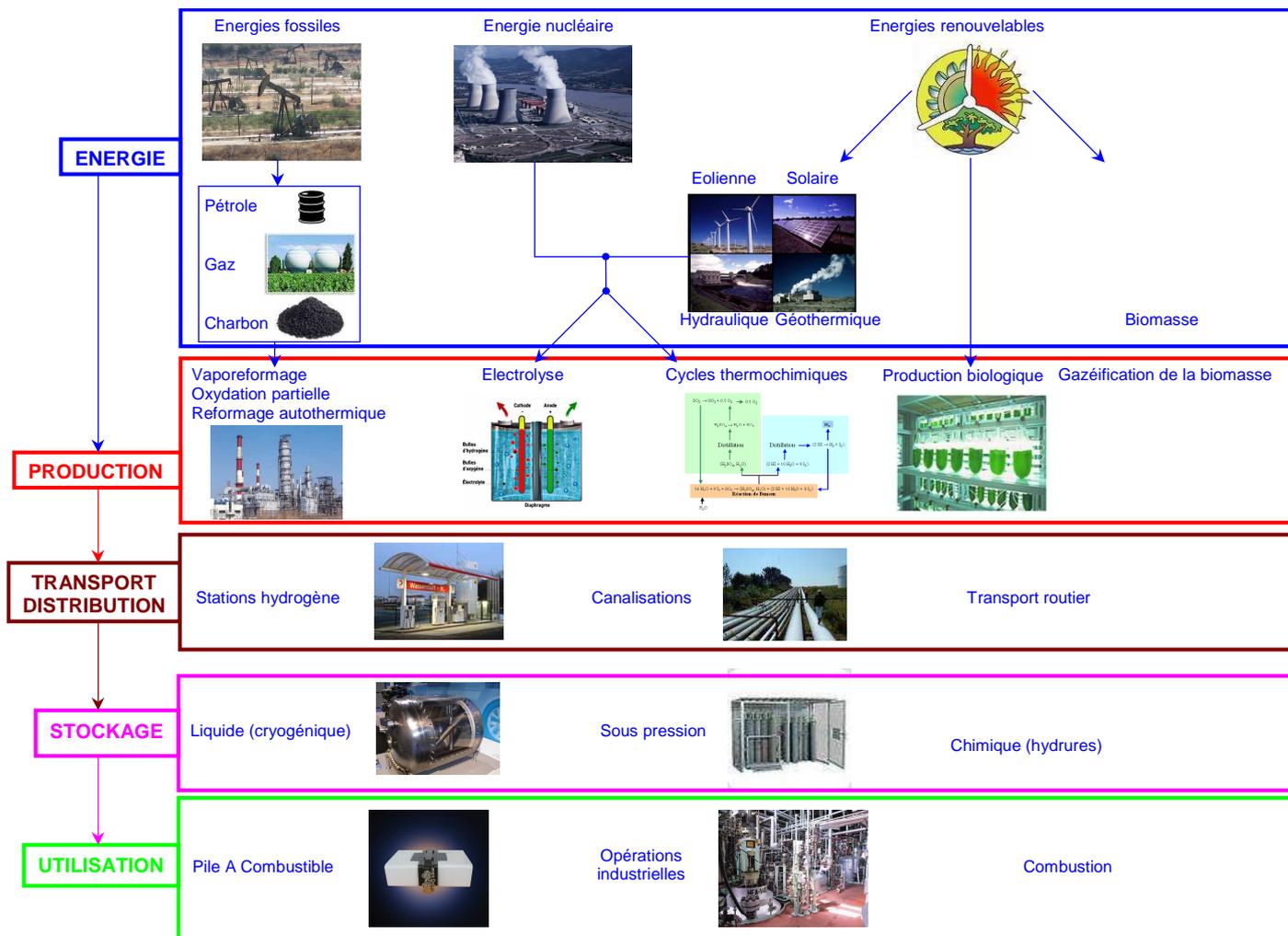


Figure 1 : La filière hydrogène

4. LES TECHNIQUES DE PRODUCTION AU STADE INDUSTRIEL

Actuellement, 95% de l'hydrogène est produit à partir des hydrocarbures, en raison tout d'abord de leur intégration dans l'industrie pétrolière qui est l'une des premières consommatrices d'hydrogène. Les autres raisons sont, bien entendu, leur disponibilité actuelle ainsi que leur réactivité chimique et le coût global de production. La matière première prédominante est logiquement le gaz naturel constitué principalement de méthane (de formule chimique CH_4 soit 4 atomes d'hydrogène pour 1 atome de carbone, ce taux d'hydrogène par rapport au carbone est le plus important par rapport à tous les autres hydrocarbures). D'autres hydrocarbures peuvent aussi être utilisés.

Les principales voies de production à partir des hydrocarbures retenues au stade industriel passent par la production de syngaz, ou gaz de synthèse, qui est un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone ($\text{H}_2 + \text{CO}$). Actuellement l'hydrogène est utilisé comme matière première dans l'industrie chimique et pétrochimique. Sa production est donc généralement associée à d'autres unités présentes pour minimiser les coûts énergétiques et matériels. Par exemple dans la production d'ammoniac, le CO_2 issu des étapes précédentes de fabrication d'hydrogène est utilisé pour produire de l'urée à partir de l'ammoniac.

4.1 LE VAPOREFORMAGE

Le vaporeformage [2], ou reformage à la vapeur, consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par réaction avec de la vapeur d'eau et en présence d'un catalyseur à base de nickel, à haute température (840 à 950°C) et à pression modérée (20 à 30 bar). Le gaz de synthèse obtenu n'est pas un mélange simple d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Du fait des différentes réactions mises en jeu, il contient également du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau ($\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) ainsi que des hydrocarbures résiduels.

Le vaporeformage est généralement effectué à partir de gaz naturel. Il peut également l'être à partir de méthane ou de naphta. Selon la nature des hydrocarbures utilisés, appelés charge de vaporeformage, et la pureté d'hydrogène souhaitée, différents procédés existent.

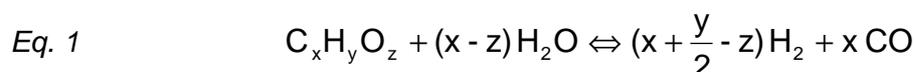
4.1.1 CHARGE DE VAPOREFORMAGE

Les charges classiquement utilisées sont les hydrocarbures légers qui incluent le gaz naturel, le GPL et le naphta jusqu'à des points d'ébullition de 200 à 220°C. On peut également utiliser des alcools comme le méthanol ou l'éthanol.

Ces différentes charges hydrocarbonées contiennent généralement du soufre, qui est un poison pour le catalyseur utilisé dans l'opération de vaporeformage. Avant l'étape de vaporeformage proprement dite, il est donc nécessaire de procéder à une désulfuration de la charge pour atteindre des teneurs en soufre inférieures à 0,5ppm en masse. L'opération de désulfuration consiste à faire réagir la charge avec de l'hydrogène pour obtenir des hydrocarbures et du sulfure d'hydrogène.

4.1.2 PROCÉDE DE VAPOREFORMAGE

Une fois la charge désulfurée, la réaction générale de vaporeformage est la suivante :



Cette réaction s'accompagne d'un certain nombre de réactions secondaires conduisant à la formation de méthane CH₄, de dioxyde de carbone CO₂ et de carbone C. La quantité d'hydrogène produit dépend de la charge de vaporeformage. Des compositions type des gaz en sortie de vaporeformage sont données dans le Tableau 1.

Composition (%vol)	Méthane	Gaz naturel	GPL	Naphta
CH ₄	3,06	2,91	2,39	2,12
CO	12,16	12,62	13,62	14,17
CO ₂	9,66	10,40	12,73	14,19
H ₂	75,12	73,98	71,86	69,52
N ₂	-	0,09	-	-

Tableau 1 : Composition de gaz après vaporeformage en fonction des charges utilisées (Pression : 24 bars, température : 850°C, H₂O/C=4)[2]

La réaction de vaporeformage est suivie d'une réaction dite « Water Gas Shift » qui consiste à convertir le monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO₂ selon l'équilibre suivant :



Avec un rapport H₂O/CO de 3, cette réaction est totale à partir de 250°C. Pour des teneurs plus faibles en eau des réactions secondaires se produisent conduisant à la formation d'hydrocarbures ou de composés oxygénés.

4.2 L'OXYDATION PARTIELLE

L'oxydation partielle consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par oxydation ménagée en présence d'oxygène. Cette réaction a lieu à haute température (1200 à 1500°C) et pression élevée (20 à 90 bar) et ne nécessite pas la présence d'un catalyseur.

4.2.1 CHARGE D'OXYDATION PARTIELLE

Le procédé d'oxydation partielle [2] permet de traiter n'importe quelle charge gazeuse, liquide ou solide. Les charges classiquement utilisées sont les hydrocarbures lourds et les résidus pétroliers. On peut également utiliser le coke de pétrole ou le charbon, mais on parle alors plutôt de gazéification.

4.2.2 PROCEDE D'OXYDATION PARTIELLE

La réaction générale d'oxydation partielle est la suivante :



Cette réaction globale est la résultante de nombreuses réactions intervenant dans le mélange. Il se forme entre autres du carbone, du méthane, de l'hydrogène et des hydrocarbures à chaînes plus courtes que ceux de départ (réaction de craquage). Certaines de ces réactions sont très exothermiques, d'autres sont endothermiques. Le mélange de gaz doit être bien homogène afin de limiter la température entre 1300 et 1500°C. Dans une dernière étape, à température très élevée, se produisent des réactions secondaires :

- l'hydrocraquage (formation de méthane CH₄ et de carbone C à partir d'hydrocarbures et d'hydrogène H₂),
- la gazéification à la vapeur du carbone C (formation d'hydrogène H₂ et de monoxyde de carbone CO à partir de carbone C et d'eau),
- le reformage (cf. Eq. 1)
- la réaction de Water Gas Shift (cf. Eq. 2)
- la conversion du soufre (formation de sulfure de carbone COS et d'hydrogène H₂ à partir de sulfure d'hydrogène H₂S et de monoxyde de carbone CO)

Il existe aujourd'hui deux grands procédés d'oxydation partielle qui diffèrent par la mise en œuvre concrète des réactions : le procédé Shell et le procédé Texaco. Le mode de traitement de la chaleur n'est pas non plus le même : récupération de chaleur par contact pour Shell et refroidissement par trempe pour Texaco.

4.3 L'ELECTROLYSE DE L'EAU

L'électrolyse de l'eau consiste à séparer l'eau H₂O en hydrogène H₂ et oxygène O₂ lors d'une réaction d'oxydo-réduction. Le procédé industriellement disponible à l'heure actuelle consiste à réaliser cette électrolyse à l'aide d'électricité. Au regard du coût de la production par électrolyse, seul 4% de l'hydrogène est actuellement produit par électrolyse dans les cas où l'électricité est bon marché ou lorsqu'une haute pureté d'hydrogène est nécessaire.

4.3.1 PRINCIPE DE L'ELECTROLYSE DE L'EAU

L'électrolyse de l'eau consiste en deux réactions chimiques ayant lieu séparément sur deux électrodes. A la cathode se produit la réduction de l'eau suivant l'équation Eq. 4 et à l'anode l'oxydation des ions hydroxydes selon l'équation Eq. 5 :



Les électrons (e^-) intervenant dans les réactions sont apportés par le circuit électrique. Le schéma classique d'une cellule d'électrolyse est donné Figure 2 ci-dessous :

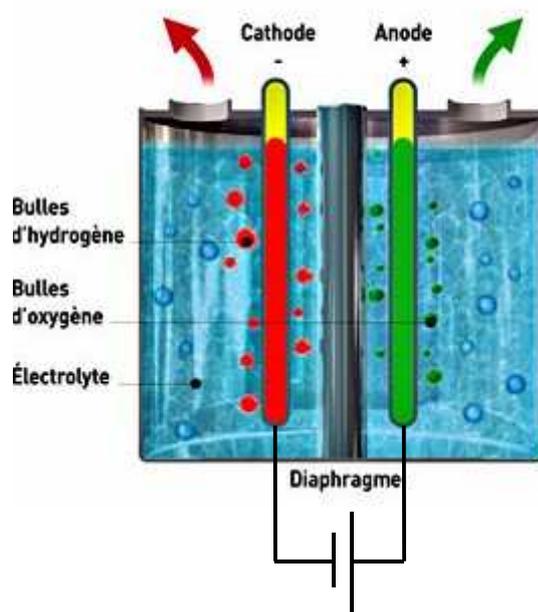


Figure 2 : Cellule d'électrolyse de l'eau

Le potentiel théorique pour réaliser cette électrolyse est de 1,481V à 25°C. En pratique, il faut des potentiels de 1,7 à 2,1V, en raison des phénomènes électrochimiques mis en jeu au niveau des électrodes (apparition de surtension) et des pertes électriques (chute ohmique en particulier). Avec de tels potentiels, le rendement global est de l'ordre de 70 à 85%.

Il existe différents procédés de production, selon la nature de l'électrolyte employé (l'électrolyte est le milieu conducteur ionique entre les deux électrodes). L'électrolyte peut être une solution aqueuse acide ou basique, une membrane polymère échangeuse de protons (identique à celle utilisée dans les piles à combustible de type PEMFC).

4.3.2 LES PROCÉDES EXISTANTS

Selon la quantité d'hydrogène souhaitée, il faut utiliser plusieurs cellules. En effet, la quantité d'hydrogène produite dépend de l'intensité utilisée et de la surface des électrodes. Différents procédés sont possibles selon le type d'électrolyte utilisé, comme indiqué ci-dessus, et selon la manière dont les cellules sont assemblées entre elles.

4.3.2.1 NATURE DE L'ELECTROLYTE

Dans le cas de l'électrolyse industrielle [3], l'électrolyte est généralement une solution aqueuse basique d'hydroxyde de potassium KOH, ou potasse, dont la concentration varie en fonction de la température du procédé (typiquement de 25% en masse à 80°C jusqu'à 40% en masse à 160°C). La potasse est préférée à la soude (hydroxyde de sodium NaOH) pour des raisons de conductivité ionique supérieure à température égale et pour sa plus grande pureté.

Les modules industriels ont des capacités moyennes de 0,5 à 800 Nm³/h pour des pressions variant de 3 à 30 bar.

Dans le cas où l'électrolyte est une membrane polymère échangeuse de protons, le système est plus compact, gagne en simplicité, limite les problèmes de corrosion et offre des performances légèrement supérieures. Les pressions de fonctionnement sont du même ordre que dans le cas de l'électrolyse alcaline. Cependant, cette technologie est la même que celle utilisée dans les piles à combustible de type PEMFC, elle se heurte donc à l'heure actuelle aux mêmes problèmes, à savoir le coût de la membrane et l'utilisation de catalyseurs coûteux. Cependant, cette technologie bénéficiera des avancées réalisées dans le domaine des PEMFC et pourra donc devenir intéressante en même temps qu'elles.

Cette technologie est déjà mature et est utilisée pour de petites unités comme par exemple la génération d'oxygène à bord des sous-marins.

4.3.2.2 ASSEMBLAGE DES CELLULES

Les cellules peuvent être assemblées en parallèle : chaque électrode est monopolaire, c'est-à-dire qu'elle joue uniquement le rôle d'anode ou de cathode. Il existe également des systèmes dits bipolaires dans lesquels les électrodes sont des plaques bipolaires dont une face joue le rôle de cathode et l'autre face le rôle d'anode. Dans ce cas les cellules d'électrolyse sont montées en série. Cette conception introduit une difficulté supplémentaire car l'électrode présente une face dans un milieu oxydant (côté anode) et une en milieu réducteur (côté cathode) mais elle permet de travailler à haute tension et faible courant. Elle est également plus compacte qu'un montage en parallèle.

La majorité des systèmes industriels utilisent la technologie bipolaire. Par contre dans le cas de systèmes de petite capacité, l'assemblage monopolaire peut être utilisé.

4.4 PURIFICATION DE L'HYDROGENE

Parmi les techniques de production de l'hydrogène au stade industriel, les deux procédés de vaporeformage (cf. paragraphe 4.1) et d'oxydation partielle (cf. paragraphe 4.2) donnent en produit de sortie un mélange de gaz contenant de l'hydrogène mais aussi du monoxyde de carbone CO et du dioxyde de carbone CO₂. Afin d'obtenir de l'hydrogène pur, il est nécessaire de rajouter une étape de purification.

4.4.1 APRES VAPOREFORMAGE

Après l'étape de vaporeformage et de Water Gas Shift, il reste de l'ordre de 1% de monoxyde de carbone et entre 16 et 20% de dioxyde de carbone CO₂.

4.4.1.1 DIMINUTION DE LA TENEUR EN DIOXYDE DE CARBONE CO₂

Le dioxyde de carbone CO₂ peut être éliminé par des procédés chimiques utilisant les éthanolamines ou les carbonates [2]. Ainsi la monoéthanolamine (MEA) a été longtemps utilisée avant d'être remplacée par la méthyl-diéthanolamine (MDEA). Le principe de la purification réside dans l'adsorption du dioxyde de carbone CO₂ dans la MDEA (liquide dans les conditions de température et de pression du procédé).

Cette technique permet d'atteindre des puretés en dioxyde de carbone CO₂ de l'ordre de 0,1 vol% (1000 ppm). Dans le cas des carbonates, le dioxyde de carbone CO₂ est dissout à chaud dans une solution de carbonate de potassium. Les optimisations successives du procédé permettent actuellement d'atteindre des taux de dioxyde de carbone résiduaire de 0,005vol% (50 ppm).

4.4.1.2 DIMINUTION DES TENEURS RESIDUAIRES EN MONOXYDE ET DIOXYDE DE CARBONE

Pour obtenir des puretés d'hydrogène encore plus élevées, le monoxyde de carbone CO et le dioxyde de carbone CO₂ résiduaire peuvent être éliminés par une étape de méthanation ou par adsorption sélective des impuretés sur des lits de tamis moléculaire (PSA, Pressure Swing Adsorption) [2].

La purification par méthanation consiste à faire réagir le monoxyde ou le dioxyde de carbone avec l'hydrogène selon les équations Eq. 6 et Eq. 7 :



Cette réaction a lieu en présence d'un catalyseur nickel entre 300 et 340°C. Les teneurs résiduaire en monoxyde de carbone CO et en dioxyde de carbone CO₂ sont inférieures à 0,001 vol% (10ppm).

La purification par adsorption sélective est basée sur le principe de l'adsorption des impuretés sur des lits de tamis moléculaire. L'opération a lieu à température ambiante et sous une pression de 20 à 25 bars. La pureté finale de l'hydrogène est de l'ordre de 99,9999 vol%.

La régénération du tamis moléculaire est obtenue en diminuant la pression au-dessus du lit (d'où la désignation de PSA pour Pressure Swing Adsorption) ou en augmentant la température (TSA, Thermal Swing Adsorption). Il est à noter que les procédés PSA sont plus rapides que les procédés TSA [4] (facteur 8).

4.4.2 APRES OXYDATION PARTIELLE

Dans le cas de la technologie Shell, la purification de l'hydrogène se fait selon les étapes suivantes :

- désulfuration
- conversion du monoxyde de carbone CO
- méthanation ou PSA

Dans le cas de la technologie Texaco la purification de l'hydrogène se fait selon les étapes suivantes :

- conversion du monoxyde de carbone CO
- désulfuration
- méthanation ou PSA

Dans les deux cas, l'étape de purification par PSA n'est pas nécessairement précédée d'une étape de décarbonatation comme dans le cas du vaporeformage.

4.5 COMPARAISON DES RENDEMENTS

Pour les différentes techniques évoquées ci-dessus, les rendements de récupération de l'hydrogène et sa pureté ne sont pas les mêmes. Le Tableau 2 donne la pureté des gaz récupérés en sortie de procédé ainsi que le rendement global (à partir du gaz de synthèse) :

	Vaporeformage + méthanation	Vaporeformage + PSA	Oxydation partielle (Procédé Texaco)	Oxydation partielle (Procédé Shell)
Pureté de H ₂	95 à 98%	99,9%	99,9%	99,9%
Rendement*	~ 98%	85 à 90%	85 à 88%	85 à 88%

* Rendement : taux de récupération de l'hydrogène présent dans le gaz de synthèse

Tableau 2 : Comparaison des puretés et rendement en hydrogène H₂ selon les procédés [5]

4.6 CAS DU COUPLAGE DIRECT AVEC UNE PILE A COMBUSTIBLE

Dans le cas où l'hydrogène est immédiatement envoyé vers une pile à combustible, les étapes de méthanation ou de PSA sont difficilement applicables. Le seul composé rédhibitoire pour le fonctionnement de la pile à combustible, en l'état actuel de la technologie, est le monoxyde de carbone CO. Une voie d'élimination du monoxyde de carbone résiduaire, après l'étape de Water Gas Shift, est l'oxydation préférentielle. Elle consiste à injecter de l'air dans le reformat afin d'oxyder préférentiellement le monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO₂ inerte vis-à-vis de la pile à combustible. Le désavantage de cette technique est la réaction secondaire de l'hydrogène avec l'oxygène de l'air pour former de l'eau. La présence du réacteur d'oxydation préférentielle conduit à une baisse du rendement total en hydrogène H₂.

5. LA RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT DES PROCEDES DE PRODUCTION DE L'HYDROGENE

Comme expliqué en introduction de ce document, les procédés de production actuels ne permettraient d'assurer la production que de 1,7% de l'hydrogène nécessaire d'un point de vue énergétique. Il faudrait multiplier par 20 la production pour assurer en 2050 20% de la demande énergétique avec de l'hydrogène.

Cette nécessaire augmentation de la production passe par le développement de procédés plus efficaces et plus économiques soit à partir des procédés existants, soit en développant de nouveaux procédés.

5.1 LA RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT A PARTIR DES PROCEDES EXISTANTS

Ces procédés sont ceux décrits dans le chapitre 4 « LES TECHNIQUES DE PRODUCTION AU STADE INDUSTRIEL ».

5.1.1 LES DEVELOPPEMENTS DES PROCEDES DE REFORMAGE

5.1.1.1 LE REFORMAGE AUTOTHERMIQUE

Ce procédé, aussi appelé procédé autotherme catalytique [5], consiste à compenser, dans un même réacteur à lit fixe, les réactions endothermiques du vaporeformage (cf. § 4.1) par les réactions exothermiques de l'oxydation partielle (cf. § 4.2). Dans ce procédé, le gaz naturel et l'oxygène sont mélangés à de la vapeur d'eau avant d'être préchauffés puis dirigés vers le réacteur pour la production de gaz de synthèse.

Les conditions opératoires sont généralement une pression entre 20 et 60 bar, une température entre 900 et 1100°C et l'utilisation d'un catalyseur au nickel. La composition standard du gaz obtenu est : H₂ 68%, CO 20%, CO₂ 10% ainsi qu'un peu de CH₄ et de N₂. Les étapes suivantes de purification sont les mêmes que celles décrites précédemment (Water Gas Shift puis décarbonatation et méthanation ou PSA).

Ce procédé suscite un intérêt particulier pour les grosses capacités et notamment la filière GtL (Gas to Liquid). Cette filière permet de produire des carburants proches des produits pétroliers (en traitant le gaz de synthèse par le procédé Fischer-Tropsch qui permet de synthétiser des hydrocarbures) ou du méthanol.

Cependant, à l'heure actuelle, ce procédé nécessite de travailler en présence d'oxygène et non pas d'air. En effet, selon Aasberg-Petersen *et al.* [6], l'utilisation directe d'air dans le procédé de reformage autothermique conduit à une concentration élevée de diazote N₂ dans le gaz de synthèse, qui le rend impropre à alimenter directement un procédé Fischer-Tropsch.

D'autre part la chaleur de réaction étant apportée par l'oxydation partielle, il faut un taux suffisant d'oxygène pour assurer le maintien de la température vers 900°C. Dans le cas de l'air, qui ne contient que 20% d'oxygène, il faut donc des débits 5 fois supérieurs à ceux utilisés avec de l'oxygène pur ce qui conduit à des flux d'entrée et de sortie de gaz très importants et entraîne donc un surdimensionnement des échangeurs de chaleur et des compresseurs. Il faut encore ajouter le coût de compression de l'air pour l'introduire dans le procédé fonctionnant entre 20 et 60 bars.

Il faut donc soit fournir de l'oxygène pur, ce qui représente un coût de matière première non négligeable, soit, et c'est la voie développée actuellement, mettre au point des membranes céramiques sélectives pour extraire l'oxygène de l'air et l'injecter dans le procédé. Les caractéristiques de diffusion de l'oxygène [7,8] permettent théoriquement un tel procédé, mais la faisabilité technique n'est pas encore établie.

Les réacteurs à membranes céramiques sont encore du domaine de la recherche fondamentale. Selon Wilhelm *et al.* [9] deux consortia sont particulièrement actifs dans le domaine. Le premier est composé du Department of Energy américain en association avec Air Products, ARCO, Babcock and Wilcox, Chevron, Norsk Hydro. Le second est composé uniquement d'industriels avec Amoco, BP, Praxair, Statoil, Philips Petroleum et Sasol. Une étude théorique a été réalisée par Chen *et al.* [10] sur les performances théoriques attendues dans un réacteur muni de membranes perméables à l'oxygène pour l'alimentation en air du réacteur ainsi que de membranes perméables à l'hydrogène pour extraire l'hydrogène pur du réacteur et ainsi accroître le rendement global.

Un autre axe d'amélioration du procédé de reformage autothermique est le catalyseur présent dans le réacteur. De nombreux travaux portent sur l'amélioration des catalyseurs existants (généralement à base de nickel) ou sur la mise au point de nouveaux catalyseurs. Ainsi Kaila *et al.* [11] étudient le comportement d'un catalyseur rhodium/platine RhPt supporté sur oxyde de zirconium ZrO_2 pour le reformage autothermique de l'essence.

Dans le cas du reformage autothermique du méthanol, N. Liu *et al.* [12] étudient des catalyseurs basés sur des oxydes métalliques (oxyde d'aluminium Al_2O_3 , oxyde de cérium CeO_2 , oxyde de zirconium ZrO_2 , mélange oxyde de cérium et de zirconium CeO_2-ZrO_2) supportés sur un mélange oxyde de zinc/oxyde de zinc et chrome $ZnO-ZnCr_2O_4$. J. R. Mawdsley *et al.* [13] étudient de nouveaux catalyseurs de type perovskite (ABO_3) dans lesquels A est une terre rare et B un élément de transition de la première colonne du tableau périodique des éléments.

Il a été montré expérimentalement qu'un catalyseur lanthane/nickel LaNiO_3 contenant du chrome Cr est tolérant à la présence de composés soufrés dans le mélange d'entrée du reformeur. P. Erri *et al.* [14] ont également étudié des catalyseurs basés sur des structures type perovskite mais de type lanthane/fer LaFeO_3 contenant du cérium Ce ou du nickel Ni pour le reformage autothermique du kérosène JP-8 (utilisé dans l'aviation et notamment les avions militaires américains). L'ajout de cérium Ce améliore la résistance du catalyseur vis-à-vis de la formation de suies. Un autre type de catalyseur à structure perovskite $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3$ a été étudié par A. Qi *et al.* [15] du point de vue de la réactivité en fonction de la préparation du catalyseur (sous forme de pastilles ou monolithique déposé sur $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$).

Concernant les catalyseurs à base de nickel, certains travaux portent sur l'optimisation du catalyseur par ajout de métaux nobles comme par exemple du palladium Pd [16] ou de métaux de transition comme du cuivre Cu, du cobalt Co ou du fer Fe [17].

Enfin, le dernier axe d'amélioration du reformage autothermique qui fait l'objet d'études est le design du procédé lui-même. Une partie des études est consacrée à l'aspect purement thermodynamique des réactions mises en jeu [18] et à la modélisation du procédé [19] afin d'optimiser les conditions opératoires, comme l'influence des rapports de concentrations entre l'oxygène et le carbone et entre l'eau et le carbone sur le rendement de réaction [20] ou sur le profil de température dans le réacteur [21].

L'influence de la pression a également été étudiée dans l'objectif d'un procédé de reformage autothermique à haute pression (70-100 bar) [22]. L'autre partie des études concerne le design du réacteur afin d'améliorer la récupération de la chaleur [23, 24] ainsi que la géométrie du catalyseur (en nid d'abeille ou en pastilles) pour obtenir un rendement maximal [25].

5.1.1.2 LE REFORMAGE PLASMA

Le reformage des hydrocarbures pour produire de l'hydrogène nécessite d'apporter de l'énergie sous forme de température. La taille des systèmes mis au point pour ces procédés est difficilement réductible. Dans la recherche de solutions plus compactes de reformage, des études ont été menées sur le reformage plasma.

Un plasma est un gaz ionisé qui peut être obtenu de différentes manières : par combustion ou décharge électrique par exemple. Les plasmas sont caractérisés par une conductivité électrique élevée et une très forte réactivité. Ce sont le haut niveau énergétique des plasmas et leur réactivité qui les ont désignés comme des candidats possibles pour le reformage des hydrocarbures.

Selon leur niveau énergétique, leur température et leur densité électronique, les plasmas sont qualifiés de plasma haute température ou de plasma froid. Les éclairages de type néons par exemple sont des plasmas froids. Cohn *et al.* [26] ont montré que des rendements comparables en hydrogène peuvent être obtenus avec les deux types de plasmas. Evidemment, un plasma froid est moins consommateur d'énergie.

Petitpas *et al.* [27] ont réalisé une étude globale sur les systèmes de reformage plasma existant. La chimie des plasmas étant particulièrement complexe, les résultats présentés sont issus d'expériences et pas de modélisation. Le Plasma Science and Fusion Center (PSFC) du MIT (Massachusetts Institute of Technology) est l'une des équipes les plus en pointe sur les systèmes de reformage plasma. Elle a développé deux réacteurs GEN 2 et GEN3 à plasma froid, appelés « plasmatron », dont les géométries d'électrodes et les points d'introduction des réactifs sont différents. Le premier réacteur GEN 1 est un plasma haute température.

Différentes technologies de production du plasma sont utilisées suivant les équipes (décharge électrique ou magnétique au GREMI Orléans, décharge diélectrique pour Siemens, etc) chacune ayant son concept de réacteur. Généralement le reformage plasma est suivi d'une réaction de Water Gas Shift pour éliminer le monoxyde de carbone CO.

D'une manière générale, cette technologie est au stade du développement et des recherches sont toujours nécessaires en laboratoire. Les bancs de tests en fonctionnement ont montré des résultats intéressants par rapport aux procédés classiques de reformage, les meilleurs résultats étant obtenus avec des technologies de plasma par arc électrique.

5.1.1.3 LE REFORMAGE A SEC DU METHANE

Cette technique, encore au stade de la recherche en laboratoire, consiste à reformer le méthane en présence de dioxyde de carbone selon l'équation Eq. 8 :



La majorité des recherches portent sur la mise au point d'un catalyseur résistant aux conditions de fonctionnement (600 à 800°C) et à la formation de suies. Des catalyseurs de structure perovskite sont étudiés par Araujo *e al.* [28] ou Valderrama *et al.* [29]. L'intérêt principal de ce procédé est d'utiliser deux gaz à effet de serre pour produire du gaz de synthèse valorisable énergétiquement. Un autre intérêt de ce procédé est son moindre coût énergétique, par rapport au vaporeformage. Cependant la mise au point des catalyseurs est particulièrement délicate.

5.1.1.4 LE REFORMAGE REDOX DU METHANE

Cette technique est également au stade de la recherche très amont. Elle consiste à faire réagir le méthane avec un oxyde métallique MO_{x+y} pour produire du dioxyde de carbone, de l'hydrogène et une forme réduite de l'oxyde métallique MO_x . Le catalyseur réduit peut être réoxydé, par exemple en le faisant réagir avec de l'eau pour revenir à la forme oxydée MO_{x+y} tout en produisant de l'hydrogène. Le cycle correspondant est schématisé Figure 3 ci-dessous :

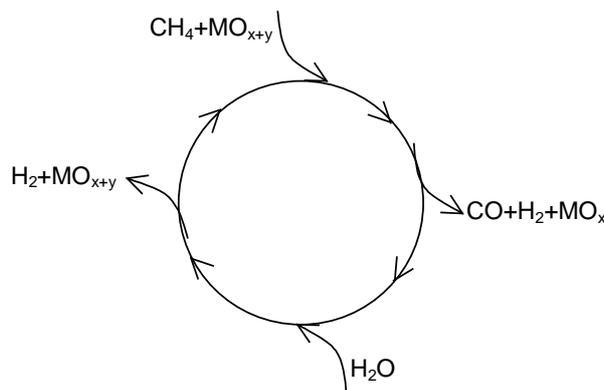


Figure 3 : Cycle de reformage redox du méthane

Différents systèmes redox sont étudiés pour satisfaire à ce cycle : l'oxyde de fer Fe_3O_4 [30], l'oxyde de zinc ZnO [31], les oxydes d'étain SnO_2 , d'indium In_2O_3 et de tungstène WO_3 [32], les systèmes Ni(II)-ferrite [33] et l'oxyde de tungstène supporté sur oxyde de zirconium WO_3/ZrO_2 [34].

Le gaz de synthèse obtenu est plus riche en monoxyde de carbone que par une réaction de vaporeformage, mais il est directement valorisable dans un procédé de synthèse Fischer-Tropsch.

5.1.1.5 CONCLUSION

Les développements les plus à même de se traduire prochainement par des procédés industriels sont les développements des procédés de reformage autothermique. Ces procédés vont présenter des risques spécifiques développés dans le chapitre 6, notamment dus au travail sous pression et en température avec des mélanges d'oxygène et d'hydrogène.

5.1.2 LES DEVELOPPEMENTS DES PROCEDES D'ELECTROLYSE

Les procédés d'électrolyse font actuellement l'objet de nombreux développements car contrairement aux procédés de reformage l'hydrogène est produit à partir d'eau et non plus à partir d'hydrocarbures ou de matières organiques. Il s'ensuit un cycle de production/consommation sans production de gaz à effet de serre.

L'électrolyse de l'eau demande une forte consommation d'énergie électrique. Les développements actuels visent à optimiser le procédé pour réduire le coût de production de l'hydrogène.

5.1.2.1 L'ELECTROLYSE DE LA VAPEUR D'EAU A HAUTE TEMPERATURE EVHT

La dissociation de la molécule d'eau se fait par apport d'énergie afin de rompre la liaison chimique entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène. Dans une cellule d'électrolyse, cette énergie est intégralement apportée sous forme électrique. Cependant, il est possible d'apporter une partie de cette énergie sous forme de chaleur, que l'on peut obtenir à un moindre coût que l'électricité.

L'électrolyse haute température présente également l'avantage de diminuer les pertes dues aux surtensions d'électrodes et à la chute ohmique. Un exemple des quantités d'énergie nécessaires à différentes températures est donné dans le Tableau 3. Il est à noter que l'énergie théorique nécessaire pour l'électrolyse de l'eau est de 286 kJ/mole.

Température (K)	Energie (kJ/mole)
298	405
400	380
1000	193
1200	165

Tableau 3 : Evolution de la quantité d'énergie nécessaire pour l'électrolyse de l'eau en fonction de la température [35]

Comme dans le cas de l'électrolyse avec une membrane échangeuse de protons, les technologies d'électrolyse haute température sont basées sur des membranes céramiques conductrices ioniques et en particulier conductrices des ions O^{2-} . Ces membranes sont les mêmes que celles utilisées dans les piles de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cells) et les températures de fonctionnement sont les mêmes (600-800°C). Les développements réalisés pour une technique sont donc applicables à l'autre.

Les développements actuels portent sur deux axes distincts : les moyens de produire de la vapeur d'eau surchauffée à 600-800°C et le développement des matériaux pour la cellule d'électrolyse (électrodes et membrane).

5.1.2.1.1 SURCHAUFFAGE DE LA VAPEUR D'EAU

L'une des voies envisagées pour porter la vapeur d'eau aux températures requises est d'utiliser la chaleur produite par les réacteurs nucléaires [36,37,38]. Plusieurs conceptions de procédé sont également proposées selon que l'on opte pour un procédé exothermique, endothermique ou thermiquement neutre. Le procédé neutre s'avère être le plus coûteux à mettre en œuvre [39]. Dans le cas d'un procédé exothermique, la vapeur d'eau peut être chauffée grâce à la chaleur produite lors de l'électrolyse.

Cependant cette chaleur correspond à des réactions irréversibles et sa production entraîne une surconsommation électrique de la cellule d'électrolyse. Dans le cas endothermique, la consommation électrique de la cellule d'électrolyse est plus faible mais il est nécessaire de fournir de l'énergie pour chauffer la vapeur. Il y a donc un équilibre à trouver entre la consommation électrique et le coût de récupération ou de fourniture de la chaleur[40].

Les premières cellules d'électrolyse haute température développées étaient de structure tubulaire, pour éviter les problèmes de séparation entre les gaz (oxygène et hydrogène). Il est maintenant généralement admis qu'une structure plane est plus intéressante. En effet ces cellules sont plus compactes, ce qui limite la zone chaude, les coûts de fabrication sont moindres et les chemins électriques plus courts, ce qui limite les pertes ohmiques.

Concernant le développement des matériaux, il s'appuie principalement sur les matériaux utilisés dans les piles à combustibles SOFC. Certaines études portent sur l'utilisation d'électrolyseurs à membrane échangeuse de protons haute température (400-600°C) [41,42,43] mais la majorité portent sur les membranes céramiques conductrices d'ions O^{2-} .

5.1.2.1.2 LA MEMBRANE CONDUCTRICE IONIQUE

Cette membrane joue le rôle d'électrolyte solide chargé de conduire les ions dans la cellule d'électrolyse. Le matériau le plus communément utilisé est la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ). Différents dopants sont étudiés dans l'oxyde de zirconium pour augmenter sa conductivité ionique, comme par exemple l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 [44,45,46,47,48], l'oxyde d'ytterbium Yb_2O_3 , l'oxyde de scandium Sc_2O_3 [49,50]. YSZ n'est pas le matériau présentant la meilleure conductivité ionique, mais il permet le meilleur compromis entre conductivité, stabilité et coût [51].

Des recherches sont également menées pour abaisser la température de fonctionnement des systèmes à électrolyte solide. En effet, des températures de l'ordre de 800°C en présence de gaz agressifs (hydrogène et oxygène) rendent problématiques et coûteux le choix des matériaux du système. Des températures de l'ordre de 400 à 800°C pourraient être atteintes grâce au développement de membranes céramiques de type oxyde de lanthane et gallium $LaGaO_3$ qui présentent encore une bonne conductivité ionique à ces températures.

Les premières études menées par Ishihara *et al.* [52] ont montré qu'un dopage par le strontium Sr et le magnésium Mg permettait d'atteindre des conductivités encore plus élevées que dans YSZ. Un autre matériau prometteur est l'oxyde de cérium CeO_2 . Comme pour $LaGaO_3$, l'utilisation de dopants permet d'obtenir une bonne conductivité à des températures de 400 à 800°C. Les combinaisons les plus étudiées sont le dopage de CeO_2 par les ions gadolinium Gd^{3+} [53,54,55] ou samarium Sm^{3+} [56,57].

L'emploi du bismuth Bi a également été étudié en raison de sa forte conductivité ionique, mais son instabilité en présence d'oxygène le rend difficilement utilisable dans le domaine de l'électrolyse haute température de la vapeur d'eau. L'emploi de dopant ou le mélange avec d'autres électrolytes solides sont étudiés pour permettre son utilisation [58,59].

5.1.2.1.3 LES ELECTRODES

Dans le cas d'une cellule d'électrolyse, la réduction de la vapeur en hydrogène est réalisée à la cathode. La faible pression partielle en oxygène côté cathode permet d'utiliser des matériaux métalliques. Afin d'éviter l'emploi de métaux précieux, type platine, les recherches se sont orientées vers le nickel Ni et le cobalt Co. En particulier, le nickel Ni présente les propriétés de conduction et de réactivité adéquates pour réaliser l'électrolyse de l'eau.

Pour augmenter la surface de réaction, le nickel est dispersé dans un conducteur ionique, en général le même que celui employé pour l'électrolyte. Ce mélange de métal et de céramique (type YSZ) est appelé un cermet : il s'agit de la structure communément utilisée à l'heure actuelle [51]. Les performances des cermet Ni-YSZ font l'objet de plusieurs études [60,61,62] mais les résultats ne sont pas concordants d'une équipe à l'autre et ces différences n'ont pas encore été expliquées.

Les mécanismes réactionnels ne sont pas encore suffisamment bien connus et des recherches sont toujours nécessaires dans ce domaine. Il existe relativement peu d'études sur des matériaux alternatifs au cermet Ni-YSZ. Dans la continuité des développements sur les membranes, des études ont été réalisées sur une cathode à base d'oxyde de cérium dopé par du samarium Sm-CeO₂ et contenant du nickel fortement dispersé [63,64].

Les cathodes Ni-YSZ ont également fait l'objet d'étude de durabilité en cellules d'électrolyse mais comme précédemment les résultats obtenus ne sont pas encore expliqués [65,66,67]. D'autre part, la durabilité des éléments est fortement liée aux conditions d'utilisation mais aussi à l'assemblage des matériaux. Ainsi les cathodes à base de nickel sont peu compatibles avec les électrolytes basse température à base d'oxyde de lanthane et gallium LaGaO₃ dopé au strontium Sr et au magnésium Mg [68] et des développements sont encore nécessaires pour assurer une bonne compatibilité

Pour le cas de l'anode, sur laquelle est produit l'oxygène, la problématique est très similaire : les métaux nobles sont très coûteux, restent donc les oxydes conducteurs électroniques. Les plus connus sont les oxydes mixtes de structure perovskite type oxyde de lanthane, strontium et magnésium (LSM). Comme pour les cathodes, la surface de réaction est augmentée en mélangeant le matériau d'anode au matériau d'électrolyte YSZ. Les performances de différentes combinaisons de matériaux ont été comparées [69]. Les performances obtenues ne sont pas encore suffisantes et de plus amples recherches sont nécessaires dans ce domaine.

5.1.2.2 L'ELECTROLYSE DE LA VAPEUR D'EAU A HAUTE PRESSION

Le développement de l'électrolyse à haute pression (i. e. pour des pressions jusqu'à 700 bar) vise à produire de l'hydrogène directement stockable sous pression pour éviter l'étape de compression particulièrement coûteuse en énergie.

Cependant, la tension nécessaire à l'électrolyse augmente avec la pression et il devient nécessaire d'utiliser des pompes pour assurer la circulation de l'eau et l'extraction des gaz. La mise au point d'un tel procédé résulte d'un ensemble complexe de compromis comme l'ont montré Roy *et al.* [70]. A l'heure actuelle, les techniques d'électrolyse à pression atmosphérique associées à la compression sont plus rentables que les techniques haute pression mais l'écart est relativement faible (de l'ordre de 10%) et l'intérêt des technologies haute pression dépend en partie du mode de stockage utilisé. Dans le cas d'un stockage sur hydrures, la haute pression n'est pas indiquée, par contre dans le cas d'un stockage sous haute pression cette technique est plus intéressante.

5.1.2.3 AUTRES TYPES D'ELECTROLYSE

5.1.2.3.1 ELECTROLYSE HAUTE TEMPERATURE A ANODE DEPOLARISEE

Ce procédé est similaire à l'électrolyse de l'eau à haute température mais la réaction effectuée à l'anode n'est pas la production d'oxygène : des hydrocarbures sont injectés à l'anode pour être oxydés. Il en résulte une baisse notable de la tension d'électrolyse nécessaire [51] et donc une consommation réduite en électricité. Des systèmes au gaz naturel ou au charbon ont été proposés [71,72]. Si ces procédés permettent de réduire la consommation électrique, en revanche, ils produisent du dioxyde de carbone.

5.1.2.3.2 ELECTROLYSE DE L'EAU DANS LES LIQUIDES IONIQUES

L'électrolyse classique de l'eau est réalisée avec un électrolyte aqueux basique. Cette solution aqueuse peut être remplacée par des solutions aqueuses contenant des liquides ioniques type 1-n-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate (BMI.BF₄) [73]. Ces liquides permettraient de travailler avec des matériaux d'électrodes moins coûteux (type carbone) ce qui rend le système économiquement plus intéressant.

5.1.2.4 CONCLUSION

Les techniques faisant l'objet du plus d'intérêt actuellement sont l'électrolyse haute température et l'électrolyse haute pression. Le développement de l'électrolyse haute température notamment est réalisé en parallèle du développement des réacteurs nucléaires de type EPR qui pourraient fournir à la fois la chaleur et l'électricité nécessaires au procédé. Le cas de l'électrolyse haute pression est plus dépendant du mode de stockage qui sera choisi lors de l'établissement d'une filière hydrogène énergie.

Il est à noter que le cas de l'électrolyse classique, développé au paragraphe 4.3.2, est légèrement différent : ce procédé est envisagé dans le cas d'une production décentralisée d'hydrogène directement chez le particulier. Cette utilisation particulière induit une maîtrise des risques différente du cas industriel de la production de masse sur site spécialisé.

5.2 LA RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT DE NOUVEAUX PROCÉDES

En parallèle des développements basés sur les procédés industriels existants, de nouveaux procédés font l'objet de recherche. L'objectif de ces recherches est de produire de l'hydrogène de manière rentable et propre.

En effet, l'utilisation d'hydrocarbures ou de matière organique comme matière première dans les procédés de reformage ou d'oxydation partielle génère la production de gaz à effet de serre et le procédé d'électrolyse reste pour l'instant coûteux en énergie.

5.2.1 LES CYCLES THERMOCHEMISTIQUES

Les cycles thermochemISTIques permettent de décomposer l'eau en hydrogène et oxygène par une série de réactions chimiques en cycle fermé, i. e. avec un recyclage complet des réactifs en présence. Généralement ces cycles ont lieu à haute température. Contrairement à l'électrolyse, il n'y a pas besoin d'apporter d'électricité pour réaliser la décomposition, cependant les cycles sont plus complexes à mettre en œuvre.

5.2.1.1 LE CYCLE IODE/SOUFRE

Il existe de nombreux cycles thermochemISTIques permettant la décomposition de l'eau, ils sont à l'étude actuellement au niveau du laboratoire. Le cycle le plus prometteur, et qui est largement étudié par le CEA, est le cycle iode/soufre. Il est schématisé Figure 4 ci-dessous. Ce cycle est basé sur la décomposition à haute température de l'acide sulfurique (H_2SO_4) selon les équations Eq. 9 et Eq. 10 et de l'acide iodhydrique (HI) selon l'équation Eq. 11. Les produits de départ sont régénérés en présence d'eau par la réaction dite de Bunsen (Eq. 12).

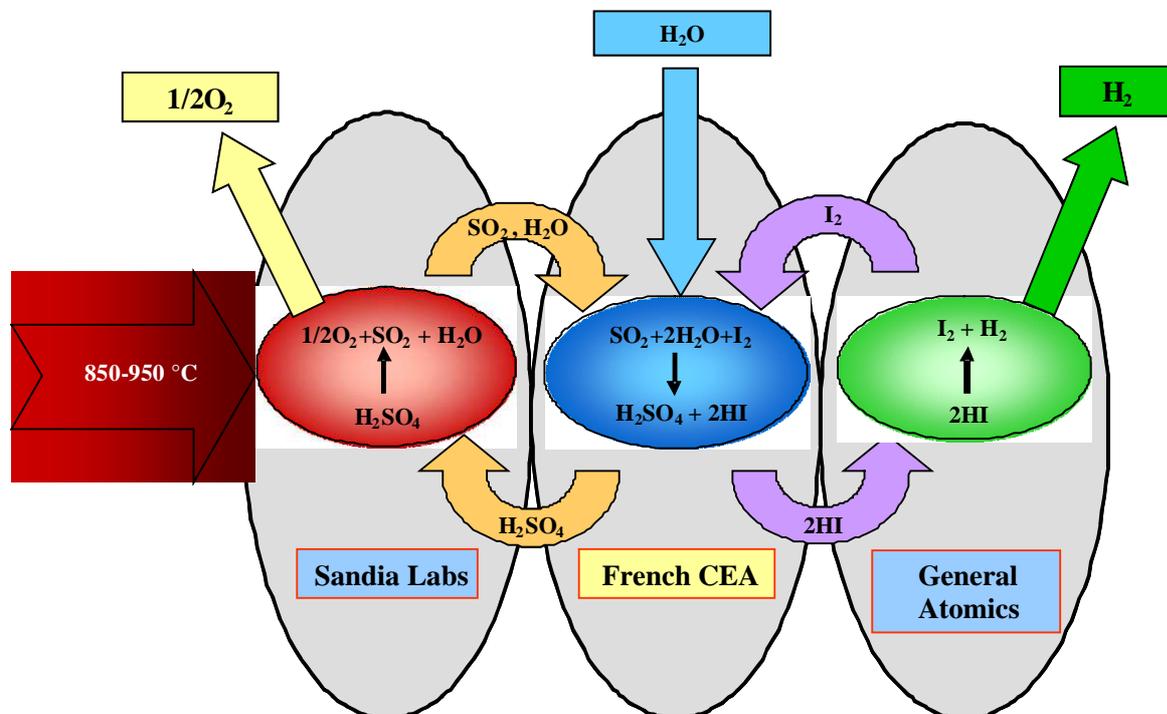
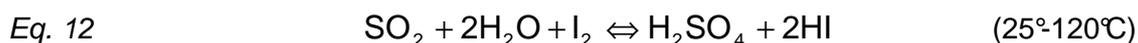
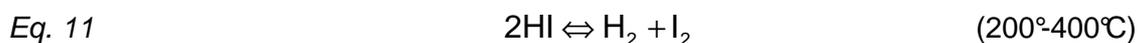
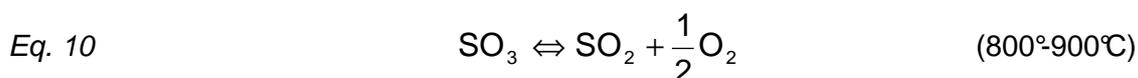


Figure 4 : Principe du cycle iode/soufre [74]

Les réactions chimiques mises en jeu par ce cycle sont les suivantes :



Les produits qui interviennent dans ce cycle sont tous sous forme liquide ou gazeuse. L'une des difficultés principales a été levée dans les années 70 par General Atomics [75] qui a mis au point un procédé de séparation des deux acides régénérés par la réaction de Bunsen en présence d'un excès d'iode I_2 et d'eau.

Le rendement actuel estimé du cycle est de 36%, l'objectif étant d'atteindre plus de 50%. Chaque étape du cycle peut être optimisée et une synergie entre les différents paramètres de réaction peut être trouvée. L'étape bloquante du point de vue du rendement global est à l'heure actuelle la réaction de Bunsen (Eq. 12). Le procédé de General Atomics permet la séparation des acides en présence d'un excès d'eau et d'iode, mais cette stoechiométrie est défavorable à l'étape suivante de décomposition de HI. Les recherches portent donc sur la diminution des quantités d'iode et d'eau utilisées dans la réaction de Bunsen pour définir une fenêtre de fonctionnement optimale par rapport à l'étape suivante du cycle iode/soufre [76,77].

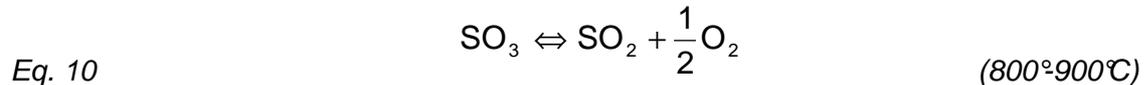
Le produit de sortie de la réaction de Bunsen qui retourne dans le cycle iode/soufre n'est pas l'acide iodhydrique HI qui a servi à démarrer le cycle mais un complexe HI_x . L'étape suivante de décomposition de ce complexe fait, elle aussi, l'objet de recherches avec par exemple la distillation du mélange $\text{HI}_x + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ afin d'extraire HI.

Un tel procédé a été proposé par General Atomics en 1982 [78] par distillation extractive en présence d'acide phosphorique H_3PO_4 . D'autres procédés basés sur l'électrodialyse s'attachent à éliminer l'eau afin de permettre une distillation simple de HI ou à réaliser une distillation réactive au cours de laquelle la distillation de HI_x a lieu en même temps que la décomposition de HI [79,80]. La séparation des produits peut aussi se faire à l'aide de membranes [81,82]. Cette phase du procédé fait aussi l'objet de développement de catalyseurs pour promouvoir la décomposition de HI, notamment des catalyseurs à base de platine et d'oxyde de cérium Pt/ CeO_2 [83,84].

La seconde réaction de décomposition du cycle (décomposition de l'acide sulfurique selon les équations Eq. 9 et Eq. 10) a déjà été largement étudiée dans la littérature et l'industrie de l'acide sulfurique. La réaction de décomposition de SO_3 en SO_2 (Eq. 10) est celle qui nécessite la température la plus élevée du procédé. Pour faciliter cette réaction des membranes sont en cours de développement pour extraire sélectivement SO_2 et ainsi favoriser la réaction de décomposition [81]. Un autre axe de recherche est le développement de catalyseurs [85,86,87].

5.2.1.2 LE CYCLE HYBRIDE WESTINGHOUSE

Ce procédé est une combinaison entre le cycle iode/soufre et l'électrolyse. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

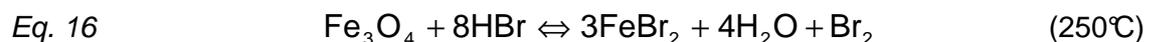
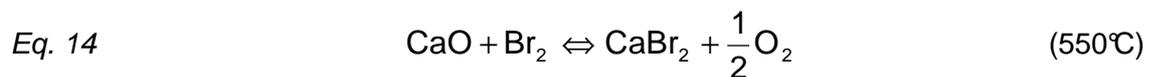


Les équations Eq. 9 et Eq. 10 sont identiques à celles du cycle iode/soufre, par contre l'équation Eq. 13 correspond à l'électrolyse de SO_2 . L'intérêt de ce procédé est de ne faire appel qu'à une seule espèce chimique, ce qui élimine les problèmes de séparation rencontrés dans le cycle iode/soufre ainsi que d'éventuelles dérives de composition. Par contre le recours à une étape d'électrolyse limite le rendement global du cycle et la réalisation en milieu acide de cette étape pose des problèmes de corrosion. D'autre part, cette électrolyse doit se faire en plusieurs compartiments pour limiter les réactions secondaires conduisant à la formation de soufre et de H_2S .

Les recherches sur ce procédé portent essentiellement sur la partie électrolyse, notamment au CEA [75,88].

5.2.1.3 LE CYCLE UT-3

Ce cycle a été développé à l'origine au Japon. Il est basé sur le couplage entre deux cycles thermochimiques. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Les réactions Eq. 14 et Eq. 15 se déroulent dans un réacteur et les réactions Eq. 16 et Eq. 17 dans un deuxième réacteur. La principale difficulté de ce procédé réside dans la tenue des matériaux utilisés et dans l'industrialisation. Les recherches portent sur la modification du procédé pour travailler par exemple en lit fluidisé, ou sur la conception d'un réacteur permettant de réaliser simultanément les différentes réactions, plutôt que d'utiliser deux réacteurs distincts [89].

5.2.1.4 AUTRES CYCLES THERMOCHIMIQUES

5.2.1.4.1 BASES SUR LE CYCLE UT-3

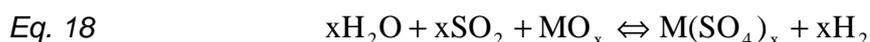
Les recherches menées sur le cycle UT-3 ont amené à considérer d'autres cycles notamment :

- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ [90]
- $\text{CeO}_2/\text{CeCl}_3$ [90]

Dans le cas du cycle basé sur le fer, il s'agit d'un cycle simple à deux étapes mais la régénération de Fe_3O_4 n'est possible qu'à très haute température. Dans le cas du cycle basé sur le cérium, seules des évaluations théoriques ont été réalisées : l'efficacité théorique montre que ce cycle est prometteur. Il bénéficierait en plus de l'expérience déjà existante dans l'industrie de la manipulation des produits chlorés.

5.2.1.4.2 BASES SUR LES SULFATES

Les cycles « sulfates » [75] sont des cycles à deux étapes utilisant les réactions des oxydes métalliques avec les sulfates selon les équations suivantes :



Les difficultés révélées par les premières études sont notamment la formation de sulfures métalliques lors de réactions secondaires qui ont pour effet de bloquer le cycle.

5.2.1.4.3 COMPATIBLES AVEC L'UTILISATION DE FOURS SOLAIRES

Dans le cas de four solaire, les températures disponibles sont comprises entre 400°C et 2000°C (cf. § 5.2.3.2.1). Une étude bibliographique exhaustive de l'ensemble des cycles thermochimiques compatibles avec cette plage de température a été réalisée par Abanades *et al.* [91]. 1750 cycles ont été répertoriés. Cette étude a abouti à la création d'une base de données contenant 280 cycles thermochimiques de dissociation de l'eau classés selon des critères d'efficacité, de coût, de toxicité des produits, de faisabilité technique, etc.

5.2.1.4.4 BASSE TEMPERATURE

La réalisation industrielle de procédés à haute température, comme celles prévues dans les fours solaires, est techniquement difficile du fait des contraintes thermiques exercées sur les matériaux. Un axe de recherche consiste donc à étudier des cycles basse température (inférieure à 700°C). Svoboda *et al.* [92,93] ont ainsi étudié la réduction d'oxydes de fer, de cobalt et de nickel par le monoxyde de carbone CO ou l'hydrogène H₂ et leur réoxydation par l'eau résultant en la production d'hydrogène. Svoboda *et al.* se sont particulièrement attachés aux réactions secondaires comme la formation de suies ou de carbures résultant de la réduction par le monoxyde de carbone.

5.2.2 PRODUCTION BIOLOGIQUE

Les organismes photosynthétiques, comme certaines algues vertes ou cyanobactéries, produisent de l'hydrogène lors de la photosynthèse. Cet hydrogène provient de l'électrolyse de l'eau, il n'y a donc pas production simultanée de dioxyde de carbone comme dans le cas des organismes hétérotrophes. Le développement des procédés de production biologique d'hydrogène est à un stade de recherche très amont. En effet, il est nécessaire dans un premier temps de comprendre les phénomènes métaboliques mis en jeu pour définir le réacteur et les conditions adéquates pour obtenir du biohydrogène.

Le phénomène de production d'hydrogène a été découvert en 1940 par H. Gaffron. Il s'agit d'un phénomène transitoire, dans les conditions naturelles, apparaissant dans des conditions anaérobies. La production d'hydrogène s'arrête rapidement en raison de la production concomitante d'oxygène qui a pour effet d'inhiber l'hydrogénase (enzyme responsable de la production d'hydrogène). Les avancées réalisées dans la compréhension du métabolisme de ces organismes permettent de proposer aujourd'hui des solutions techniques pour s'affranchir de ces limitations [94].

Ainsi les laboratoires du CEA travaillent sur deux stratégies différentes en vue d'une optimisation biotechnologique : l'une consiste à exprimer au sein d'organismes photosynthétiques des hydrogénases plus résistantes à l'oxygène l'autre consiste à séparer dans le temps les phases de production d'hydrogène et celles de production d'oxygène en jouant sur la flexibilité métabolique des organismes.

Deux modèles d'organismes photosynthétiques sont étudiés : l'algue verte *Chlamydomonas reinhardtii* et la cyanobactérie *Synechocystis* PCC 6803, ces deux organismes ayant la capacité de produire de l'hydrogène dans des contextes cellulaires et bioénergétiques différents. *Chlamydomonas* possède une hydrogénase à fer réduite par la ferrédoxine et *Synechocystis* une hydrogénase à nickel/fer utilisant le NADPH. Le génome de ces deux organismes est connu et de nombreux outils génétiques sont disponibles[95].

De nombreuses études portent sur l'algue verte *Chlamydomonas reinhardtii* en raison de la forte activité de son hydrogénase. La flexibilité métabolique de cette algue permet d'alterner les phases anaérobies de production d'hydrogène et les phases aérobies de constitution de biomasse. Les phases anaérobies peuvent être prolongées sans inhibition de l'hydrogénase par l'utilisation de « switchs métaboliques » (dérivateurs métaboliques) telle que la carence minérale en soufre.

En effet dans ce cas, l'activité photosynthétique est réduite et les algues consomment plus d'oxygène par respiration qu'elles n'en produisent par l'électrolyse de l'eau. Cette technologie fait l'objet de nombreuses recherches ainsi que la composition du substrat nutritif sur lequel les algues sont cultivées [96,97]. L'influence de ces différents paramètres est également étudiée d'un point de vue théorique [98].

Cependant, ce protocole de carence minérale limite les performances de l'algue. Des recherches, visant à stabiliser la production d'hydrogène sans avoir recours à une carence minérale sont menées dans le cadre d'un programme européen du 6^e PCRD (SOLAR-H) [99].

D'autres bactéries sont étudiées pour la production d'hydrogène à partir de biomasse en condition anaérobie, comme *Enterobacter aerogenes* à partir du glucose [100], *Clostridium beijerinckii* à partir du glucose et de l'amidon [101], *Clostridium butyricum* à partir d'hydrates de carbone [102] ou *Rhodobacter sphaeroides* RV à partir de lactate ou de glutamate [103].

Selon les conditions opératoires, l'hydrogène n'est pas le seul produit, on peut avoir par exemple une production de méthane. L'ajout de « switch métabolique » comme dans le cas précédent permet d'inhiber la production indésirable. Ainsi la production de méthane dans la première étape (phase acide) d'un digesteur anaérobie peut être inhibée par l'ajout d'une concentration suffisante de nitrate [104].

Certaines études portent actuellement sur l'optimisation des paramètres pour la production de biohydrogène [105], le choix des bactéries selon la matière première [106] ou l'utilisation du génie génétique pour augmenter l'efficacité des bactéries productrices d'hydrogène [107]. Un autre axe de recherche, basé sur la production biologique, consiste à imiter les organismes vivants pour synthétiser de l'hydrogène à partir d'eau et de composés inorganiques. Ainsi S. Canaguier *et al.* [108] ont identifié la structure du site actif d'une hydrogénase nickel/fer et tenté de la reproduire dans un catalyseur organométallique nickel/ruthénium. Un complexe cobalt/ruthénium a également été développé [109] pour les mêmes applications.

5.2.3 PRODUCTION A PARTIR DES ENERGIES RENOUVELABLES

L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie est portée par le souci de limiter le recours aux hydrocarbures en raison de la limitation des stocks disponibles mais aussi en raison de l'émission de gaz à effet de serre résultant de leur utilisation. Dans cette optique de protection de l'environnement, les technologies de production d'hydrogène utilisant les énergies renouvelables (solaire, éolien, géothermique et hydraulique) sont en cours de développement.

Une utilisation classique consiste bien évidemment à produire de l'électricité à partir d'énergie renouvelable et d'utiliser cette électricité pour réaliser l'électrolyse de l'eau selon les techniques décrites précédemment. C'est actuellement la seule utilisation proposée pour coupler l'hydraulique ou l'éolien à la production d'hydrogène [110,111]. D'autres voies sont également à l'étude.

5.2.3.1 GEOTHERMIE

L'utilisation de la géothermie est proposée pour préchauffer la vapeur d'eau avant une électrolyse haute température. Des systèmes utilisant des échangeurs de chaleur, pour la récupération de la chaleur produite lors de l'électrolyse, sont étudiés par Sigurvinsson *et al.* ou Mansilla *et al.* [112,113,114]. Ces développements suscitent un grand intérêt en Islande.

5.2.3.2 SOLAIRE

5.2.3.2.1 SOLAIRE THERMIQUE

Le principe du solaire thermique consiste à concentrer le rayonnement en un point pour augmenter sa température. Ainsi le four solaire d'Odeillo (commune de Font-Romeu) peut atteindre des températures de l'ordre de 3000°C. Le fonctionnement du four est schématisé Figure 5 ci-dessous : une première série de miroirs orientables et situés sur la pente, captent les rayons solaires et les envoient vers une deuxième série de miroirs concentrateurs formant une parabole. Les rayons convergent ensuite vers le sommet de la tour centrale, sur une cible, une surface circulaire de 40 cm de diamètre seulement.

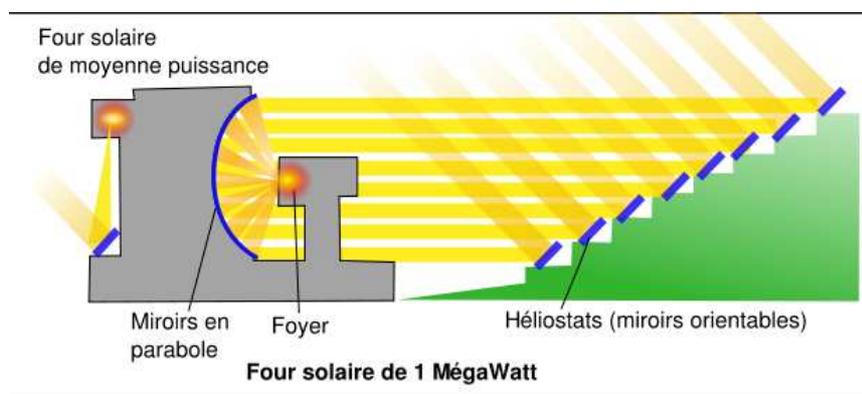


Figure 5 : Schéma de fonctionnement d'un four solaire

La chaleur produite par le soleil peut alors être directement utilisée pour produire de l'hydrogène à partir de méthane [115,116] ou d'eau [117]. Dans le cas de l'eau, il est nécessaire de s'appuyer sur un cycle thermochimique type Zn/ZnO et on obtient de l'hydrogène mais également de l'oxygène. Il est donc nécessaire de rajouter une étape de séparation des gaz. Dans le cas du méthane, il est possible de travailler sans catalyseur, par pyrolyse, et dans ce cas les produits de réactions sont de l'hydrogène et du noir de carbone. Il n'y a donc pas d'étape de séparation.

5.2.3.2.2 PHOTO-ELECTROLYSE

La photo-électrolyse consiste en l'électrolyse de l'eau à partir de l'énergie solaire sans passer par l'étape intermédiaire de production d'électricité. En présence d'un catalyseur, la dissociation de l'eau se fait spontanément grâce à l'énergie solaire. C'est le cas notamment avec des photocatalyseurs bien connus comme le dioxyde de titane TiO_2 [118, 119]. Les recherches menées actuellement portent sur l'optimisation de ces photocatalyseurs par ajout d'un co-catalyseur. En effet, le rendement de la réaction est conditionné par l'absorption de la lumière, or seule une partie du spectre est absorbé par le dioxyde de titane.

L'ajout de co-catalyseur, de colorant ou la modification de la structure permettent d'augmenter cette absorption. Classiquement le dioxyde de titane est associé à de faibles quantités de platine Pt pour permettre la dissociation de l'eau. D'autres co-catalyseurs sont étudiés comme les complexes de bipyridil de ruthénium [120]. D'autres semi-conducteurs sont étudiés en plus du dioxyde de titane ainsi que les co-catalyseurs associés : carbure de tungstène CW et sulfure de cadmium CdS [121], $\{(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{dpp})\}_2\text{RhBr}_2(\text{PF}_6)_5$ (avec bpy = 2,2'-bipyridine, dpp = 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine) [122].

Une partie de ces recherches, notamment celle sur le rendement d'absorption de la lumière, est commune avec le développement des cellules photovoltaïques.

5.2.4 PRODUCTION A PARTIR DE LA BIOMASSE

La production d'hydrogène à partir de la biomasse est effectuée selon deux procédés déjà développés ci-dessus : la production biologique ou le vaporeformage. La spécificité de la production d'hydrogène à partir de la biomasse réside dans la phase de préparation avant le vaporeformage, appelé aussi gazéification.

La préparation de la biomasse est une phase délicate dans le sens où la biomasse est composée d'une multitude de résidus de nature et de provenance variées. Les taux d'humidité, de matière sèche, de cendres varient fortement selon les lots.

Au cours de la gazéification, il y a production de gaz (CO , CO_2 , CH_4 , NO_x , SO_2) mais aussi de condensables (eau, acide acétique, acide formique, acétone, méthanol, acétate de méthyle, phénol, créosote), de goudrons, de carbone et de sels minéraux [123]. Ces composés sont nocifs pour le procédé de vaporeformage permettant de convertir la phase gazeuse en gaz de synthèse (bouchage des canalisations, corrosion par les acides, empoisonnement des catalyseurs, etc).

Les recherches portent principalement sur le procédé avec l'ajout de phases de craquage, de lavage, de séparation (filtration, cyclones, etc), sur la modification des conditions opératoires afin d'améliorer la rentabilité et la durabilité des installations. Devi *et al.* [124] ont dressé un état des lieux de la recherche dans ce domaine. Les principaux paramètres à prendre en compte sont la température du procédé, la pression, le gaz choisi pour la gazéification (air, vapeur, oxygène, etc) . Chacun de ces paramètres influe sur la composition du gaz de synthèse obtenu, sur la quantité de goudrons et la quantité de suie. Selon la nature de la biomasse, un compromis doit être trouvé pour assurer un procédé efficace.

La première étape de la gazéification est une étape de pyrolyse de la biomasse. Cette étape fait l'objet de recherches spécifiques avec par exemple le développement de la pyrolyse rapide [125, 126] ou de la torréfaction [127].

Une autre voie de recherche est bien sûr l'optimisation de la conception du procédé [124,125].

D'autres recherches portent sur l'exploitation des résidus de traitement de la biomasse notamment la glycérine résultant de la production de biocarburants. Les procédés étudiés restent cependant les procédés classiques de reformage à la vapeur mais les catalyseurs développés sont spécifiques à la glycérine [128,129].

5.2.5 CONCLUSION

Parmi ces nouveaux procédés de production de l'hydrogène, les plus intéressants à l'heure actuelle sont les cycles thermochimiques et plus particulièrement le cycle iode/soufre. Comme dans le cas de l'électrolyse de l'eau haute température, le développement de ce cycle fait appel à la chaleur qui pourrait être fournie par un réacteur nucléaire de type EPR. Les risques spécifiques liés à ces procédés sont abordés dans le chapitre 6).

La production à partir de la biomasse est également un procédé prometteur à étudier. Il va notamment présenter des risques similaires à ceux rencontrés dans le reformage autothermique.

La production biologique reste pour l'instant du domaine de la recherche amont mais demandera cependant une attention particulière quant au risque de contamination biologique (cf. paragraphe 6.5).

6. RISQUES ASSOCIES

Le premier risque à prendre en compte lors de la production d'hydrogène est bien sûr le risque lié aux caractéristiques physico-chimiques de ce gaz. Ces risques ont été développés dans le rapport DCE-07-85165-15399A.

L'objectif du présent rapport n'est pas de réaliser une étude exhaustive des risques liés aux technologies de production de l'hydrogène mais de cibler brièvement les domaines dans lesquels des études expérimentales et des analyses de risques devront être menées.

6.1 RISQUE D'INFLAMMATION OU D'EXPLOSION

Qu'il s'agisse de l'hydrogène ou des gaz utilisés pour le produire notamment par vaporeformage, par oxydation partielle ou à partir de la biomasse, il existe un risque de formation d'une atmosphère explosive (ATEX) dans le procédé ou d'inflammation d'une fuite de gaz. En effet les gaz inflammables en présence sont l'hydrogène H_2 , le monoxyde de carbone CO, le méthane CH_4 et la charge hydrocarbure initiale.

Dans le cas des procédés existants, qui sont essentiellement issus de l'industrie pétrolière, les risques existants sont déjà connus et les techniques de prévention et de protection existent.

Les nouveaux développements en cours sur ces procédés peuvent induire de nouveaux risques du fait des modifications des conditions de fonctionnement (température, pression, nature des gaz, etc) qui modifient les caractéristiques d'explosivité (limite d'explosivité, vitesse d'explosion, etc) ainsi que du fait de l'utilisation d'atmosphères enrichies en oxygène.

Dans le cas de l'électrolyse, le risque d'explosion est plus important dans la mesure où l'on produit simultanément de l'hydrogène et de l'oxygène. Bien que les cellules soient séparées par des membranes, une étanchéité parfaite n'est jamais atteinte et il existe donc un risque non négligeable de formation d'un mélange explosif hydrogène/oxygène. Ce risque est déjà connu pour les électrolyseurs classiques. Il est cependant moins bien maîtrisé dans le cas de l'électrolyse haute température ou haute pression.

H. Janssen *et al.* [130] ont réalisé une première étude de sécurité sur les électrolyseurs haute pression et notamment sur l'évolution avec la pression et la température des limites d'explosivité des mélanges hydrogène/oxygène, des caractéristiques des explosions (vitesse de montée en pression, K_G) et la perméation de l'hydrogène à travers les diaphragmes. Un risque similaire existe dans le cas des procédés de reformage autothermique qui utilisent l'oxygène comme oxydant pour produire le gaz de synthèse et donc de l'hydrogène.

Les caractéristiques d'explosivité des réactifs et des produits mis en œuvre dans ces nouveaux procédés devront être déterminées expérimentalement en fonction des différentes conditions de mise en œuvre possibles.

6.2 RISQUE MECANIQUE A TEMPERATURE ET PRESSION ELEVEES

Dans les procédés de reformage ou d'oxydation partielle, les températures et pression sont relativement élevées, respectivement 840 à 950°C et 20 à 30 bar pour le reformage et 1300 à 1500°C pour l'oxydation partielle. Le développement des nouveaux procédés, comme le reformage autothermique, va dans le sens de l'augmentation des pressions de travail, de 20 à 60 bar et jusqu'à 100 bar dans le cas du reformage autothermique haute pression.

De même, dans le cas de l'électrolyse, les pressions peuvent aller jusqu'à 30 bar pour une électrolyse classique et jusqu'à 700 bar pour les technologies haute pression. Si dans le cas de l'électrolyse classique, la température ne dépasse pas 160°C, du fait de l'utilisation d'un électrolyte aqueux, dans le cas de l'électrolyse haute température elle peut atteindre 800°C.

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

6.3 RISQUE LIE AU CARACTERE TOXIQUE OU CORROSIF DES PRODUITS

Ce risque est présent dans le cas des procédés issus de l'industrie pétrolière avec la production de monoxyde de carbone CO lors des phases de production de l'hydrogène.

Il est encore plus important dans le cas des cycles thermochimiques qui font intervenir des matériaux particulièrement toxiques comme l'iode, les composés bromés, soufrés, cadmiés ou mercureux.

Dans le cas de l'électrolyse, les solutions d'électrolyte utilisées sont généralement fortement alcalines, ce qui génère un risque d'exposition à un produit corrosif en cas de fuite d'électrolyte.

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

6.4 COMPATIBILITE DES MATERIAUX

Dans les différents procédés étudiés, l'ensemble des matériaux doit bien sûr être compatible avec l'hydrogène. Comme explicité dans le rapport DCE-07-85165-15399A, l'hydrogène induit une corrosion particulière sur les matériaux.

Les matériaux employés dans les installations de production d'hydrogène doivent être compatibles avec les conditions opératoires qui peuvent être particulièrement sévères en terme 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). La tenue des matériaux dans ces contextes particuliers présente un risque pour la longévité et la sécurité des installations.

6.5 RISQUE BIOLOGIQUE

Le risque biologique est principalement lié à l'utilisation de microorganismes comme les bactéries pour produire l'hydrogène. Ce risque sera abordé indépendamment de ce rapport dans le rapport consacré aux biotechnologies qui sera réalisé dans le cadre de la mission d'appui aux pouvoirs publics de l'INERIS (programme 181) fin 2008.

6.6 RISQUE GLOBAL

Selon le procédé considéré, plusieurs des risques précédemment développés peuvent être présents. Le risque ATEX notamment est toujours présent en raison de la mise en œuvre d'hydrogène. Il ne faut donc pas oublier les éventuels effets de chaîne en particulier dans le cas où la production d'hydrogène est liée à un autre procédé comme une centrale nucléaire. Ce couplage est principalement envisagé pour l'électrolyse haute température et pour les cycles thermochimiques.

6.7 RISQUE SOCIÉTAL

La population a d'une manière générale une perception négative de l'hydrogène, perception qui n'est sans doute pas fondée d'après le risque réel présenté par ce gaz. La production de masse d'hydrogène n'est pas sans enjeu, eu égard aux risques induits et à leur évaluation. La faisabilité de l'insertion de l'hydrogène vecteur d'énergie est intimement liée à l'accueil que le grand public va lui réserver et donc à sa connaissance du sujet.

Les travaux de recherche en sciences sociales sur les conflits autour des infrastructures ou technologies nouvelles montrent qu'il est important de se soucier de l' "acceptation sociale" en parallèle et en complément à des approches plus techniques ou économiques afin d'éviter d'entretenir des conflits et des controverses.

En effet, ces travaux montrent que les " profanes " n'acceptent pas de rester une cible passive de technologies définies sans eux : d'ailleurs, les controverses technologiques montrent qu'il faut parfois rouvrir des questions trop rapidement fermées par les experts techniques ou les décideurs politiques. Leur participation au débat conduit souvent au développement d'expertises alternatives, souvent ignorées par les experts " officiels ", mais qui finissent par modifier (parfois très tardivement) les orientations techniques initiales.

Des études sont actuellement en cours sur ce thème, notamment à travers le projet ANR 2007 AIDHY. Ce projet se propose, dans la perspective de mise en place d'une technologie énergétique durable et respectant l'environnement, d'étudier la faisabilité de l'insertion des technologies de l'hydrogène dans le système social actuel.

7. CONCLUSION

Au vue de l'augmentation de la demande mondiale d'énergie, de la raréfaction, à terme, de certaines énergies primaires (pétrole et gaz) et de l'accélération du réchauffement climatique, fortement lié aux émissions de gaz à effet de serre par le secteur énergétique et les transports, le recours à l'hydrogène (H₂) comme vecteur énergétique est l'une des solutions envisagées pour l'avenir énergétique.

Les besoins en hydrogène sont aujourd'hui de 57 millions de tonnes par an et ils augmentent régulièrement au rythme de 5 à 10% par an en raison principalement de la croissance des pays émergents. La consommation d'hydrogène se fait principalement dans le secteur de l'industrie pétrolière et de la production d'ammoniac.

L'hydrogène est actuellement produit essentiellement à partir du gaz naturel ou des hydrocarbures par les techniques de reformage ou d'oxydation partielle (cf. Figure 6).

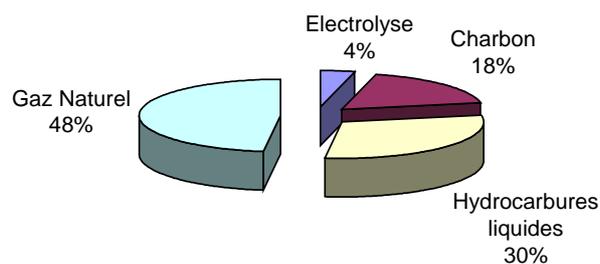


Figure 6 : Répartition des techniques de production actuelles de l'hydrogène (Source : IFP)

La production d'hydrogène devra être multipliée par 20 d'ici 2050 pour assurer 20% de la demande énergétique. Pour parvenir à ce niveau de production les techniques les plus prometteuses à moyen terme sont l'électrolyse et les cycles thermo-chimiques. La production par voie biologique ou solaire n'interviendra probablement qu'en seconde génération. A court terme, les développements s'axeront probablement sur les techniques de reformage.

Le développement des techniques de production de l'hydrogène, ainsi que l'augmentation de la production, devront s'accompagner du développement de la maîtrise des risques associés. Si ces risques sont suffisamment maîtrisés dans le cas des procédés déjà existants, il sera nécessaire de développer les nouveaux procédés selon une approche de sécurité intrinsèque.

Les techniques qui paraissent les plus à même de se traduire dans un avenir proche par des procédés industriels sont le reformage autothermique et le reformage de la biomasse, l'électrolyse haute température ou haute pression et enfin les cycles thermochimique et tout particulièrement le cycle iode/soufre.

Dans le cas des procédés de reformage ou d'électrolyse, il sera nécessaire d'acquérir des données expérimentales sur le comportement des mélanges hydrogène/oxygène ou air sous pression ou haute température.

Dans le cas des cycles thermochimiques, une attention particulière devra être portée au comportement des matériaux en présence de produits chimiques souvent corrosifs et à haute température.

Dans tous les cas, le problème de la compatibilité et de la résistance des matériaux avec l'hydrogène sous pression et en température se posera.

L'INERIS peut apporter son expertise dans le domaine de la sécurité afin de construire une démarche de développement selon une approche de sécurité intrinsèque. Cette approche passera dans un premier temps par la détermination expérimentale du comportement de l'hydrogène et des produits utilisés lors de sa production dans les conditions de température et de pression employées et/ou dans des atmosphères enrichies en oxygène. Il sera alors nécessaire de définir de bonnes pratiques à respecter pour un développement sûr de ces procédés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹ World Energy Outlook 2006, AIE
- ² G. Bourbonneux, *Production d'hydrogène*, Le Raffinage du Pétrole, T3 Procédés de transformation, (1998) 463-515
- ³ *Mémento de l'hydrogène*, Fiche 3.2.1, AFH2
- ⁴ E. Marty, *La filière hydrogène : L'hydrogène, vecteur énergétique du futur ?*, UCL (2002)
- ⁵ J. P. Jonchère, *Mémento de l'hydrogène*, Fiche 3.1.1, AFH2
- ⁶ K. Aasberg-Petersen, J.-H. Bak Hansen, T. S. Christensen, I. Dybkjaer, P. Seier Christensen, C. Stub Nielsen, S. E. L. Winter Madsen, J. R. Rostrup-Nielsen, *Appl. Catal. A*, 221 (2001) 379-387
- ⁷ J. R. Rostrup-Nielsen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 81 (1994) 25
- ⁸ I. Dybkjaer, T. S. Christensen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 136 (2001) 435
- ⁹ D. J. Wilhelm, D. R. Simbeck, A. D. Karp, R. L. Dickenson, *Fuel Process. Tech.*, 71 (2001) 139-148
- ¹⁰ Z. Chen, P. Prasad, Y. Yan, S. Elnashaie, *Fuel Process. Tech.*, 83 (2003) 235-252
- ¹¹ R. K. Kaila, A. Gutiérrez, R. Slioor, M. Kernell, M. Leskelä, A. O. Krause, *Appl. Catal. B*, on line 11 April 2008
- ¹² N. Liu, Z. Yuan, C. Wang, S. Wang, C. Zhang, S. Wang, *Fuel Process. Tech.*, on line 4 March 2008
- ¹³ J. R. Mawdsley, T. R. Krause, *Appl. Catal. A*, 334 (2008) 311-320
- ¹⁴ P. Erri, P. Dinka, A. Varma, *Fuel Cells Bull.*, 7 (2006) 12-17
- ¹⁵ A. Qi, S. Wang, G. Fu, C. Ni, D. Wu, *Appl. Catal. A*, 281 (2005) 233-246
- ¹⁶ J. A. C. Dias, J. M. Assaf, *Appl. Catal. A*, 334 (2008) 243-250
- ¹⁷ X. Dong, X. Cai, Y. Song, W. Lin, *J. of Nat. Gas Chem.*, 16 (2007) 31-36
- ¹⁸ Y. Li, Y. Wang, X. Zhang, Z. Mi, *Int. J. of Hydrogen Energy*, on line 14 April 2008
- ¹⁹ M. H. Halabi, M. H. J. M. de Croon, J. Van der Schaaf, P. D. Cobden, J. C. Schouten, *Chem. Eng. J.*, 137 (2008) 568-578
- ²⁰ H. M. Wang, *J. Power Sources*, 177 (2008) 506-511
- ²¹ M. Simeone, L. Salemme, D. Scognamiglio, C. Allouis, G. Volpicelli, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1252-1261
- ²² O. Olsvik, R. Hansen, *Stud. In Surf. Sci. And Catal.*, 119 (1998) 875-882
- ²³ T. J. Schildhauer, K. Geissler, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 1806-1810

-
- ²⁴ B. Glöckler, G. Kolios, G. Eigenberger, *Chem. Eng. Sci.*, 58 (2003) 593-601
- ²⁵ J.-M. Bae, S. Ahmed, R. Kumar, E. Doss, *J. of Power Sources*, 139 (2005) 91-95
- ²⁶ D. R. Cohn, L. Bromberg, A. Rabinovich, N. Alexeev, *Hydrogen manufacturing using low current, non-thermal plasma boosted fuel converters*, PSFC/RR-01-1 (2001)
- ²⁷ G. Petitpas, J.-D. Rollier, A. Darmon, J. Gonzalez-Aguilar, R. Metkemeijer, L. Fulcheri, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 2848-2867
- ²⁸ G. C. de Araujo, S. M. de Lima, J. M. Assaf, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, M. C. Rangel, *Catal. Today*, 133-135 (2008) 129-135
- ²⁹ G. Valderrama, A. Kiennemann, M. R. Goldwasser, *Catal. Today*, 133-135 (2008) 142-148
- ³⁰ A. Steinfeld, P. Kuhn, J. Karni, *Energy*, 18 (1993) 239-249
- ³¹ A. Steinfeld, A. Frie, P. Kuhn, D. Wuilemin, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 20 (1995) 793-804
- ³² T. Kodama, H. Ohtake, S. Matsumoto, A. Aoki, himizu, Y. Kitayama, *Energy*, 25 (2000) 411-425
- ³³ T. Kodama, T. Shimizu, T. Satoh, M. Nakata, K.-I. Shimizu, *Solar Energy*, 73 (2002) 363-374
- ³⁴ T. Kodama, T. Shimizu, T. Satoh, K.-I. Shimizu, *Energy*, 28 (2003) 1055-1068
- ³⁵ F. Werkoff, *Mémento de l'hydrogène*, Fiche 3. 2. 2, AFH2
- ³⁶ S. Fujiwara, S. Kasai, H. Yamauchi, K. Yamada, S. Makino, K. Matsunaga, M. Yoshino, T. Kameda, T. Ogawa, S. Momma, E. Hoashi, *Progress in Nuclear Energy*, 50 (2008) 422-426
- ³⁷ V. Utgikar, T. Thiesen, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 939-944
- ³⁸ R. Hino, K. Haga, H. Aita, K. Sekita, *Nuclear Eng. and Design*, 233 (2004) 363-375
- ³⁹ K. H. Quandt, R. Streicher, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 11 (1986) 309-315
- ⁴⁰ J. Udagawa, P. Aguiar, N. P. Brandon, *J. of Power Sources*, (2007), on line
- ⁴¹ T. Kobayashi, K. Abe, Y. Ukyo, H. Matsumoto, *Solid State Ionics*, 138 (2001) 243-251
- ⁴² T. Schober, *Solid State Ionics*, 139 (2001) 95-104
- ⁴³ H. Matsumoto, M. Okubo, S. Hamajima, K. Katahira, H. Iwahara, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) 715-720
- ⁴⁴ K. Prabhakaran, M. O. Beigh, J. Lakra, N. M. Gokhale, S. C. Sharma, *Mater Process Tech.*, 189 (2007) 178-181
- ⁴⁵ Y. Z. Jinag, J. F. Gao, M. F. Liu, Y. Y. Wang, G. Y. Meng, *Solid State Ionics*, 177 (2007) 3405-3410

-
- ⁴⁶ C. Brahim, A. Ringuede, M. Cassir, M. Putkonen, L. Ninisto, *Appl. Surface Science*, 253 (2007) 3962-3968
- ⁴⁷ V. V. Ivanov, A. S. Lipilin, Y. A. Kotov, V. R. Khrustov, S. N. Shkerin, S. N. Pararnin, *J. of Power Sources*, 159 (2006) 605-612
- ⁴⁸ P. Dahl, I. Kaus, Z. Zhao, M. Johnsson, M. Nygren, K. Wiik, *Ceramics Int.*, 33 (2007) 1603-1610
- ⁴⁹ S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, D. Milosevic, *Solid State Ionics*, 136-137 (2000) 91-99
- ⁵⁰ M. Hirano, M. Inagaki, Y. Mizutani, K. Nomura, M. Kawai, Y. Nakamura, *Solid State Ionics*, 133 (2000) 1-9
- ⁵¹ M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, *Int. J. of Hydrogen Energy*, (2008) on line
- ⁵² T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.*, 16 (1994) 3801-3803
- ⁵³ T. S. Zhang, J. Ma, H. Cheng, S. H. Chan, *Mater Res. Bull.*, 41 (2006) 563-568
- ⁵⁴ D. J. Seo, K. O. Ryu, S. B. Park, K. Y. Kim, R. H. Song, *Mater Res. Bull.*, 41 (2006) 359-366
- ⁵⁵ S. Dikmen, P. Shuk, M. Greenblatt, H. Gocmez, *Solid State Science*, 4 (2002) 585-590
- ⁵⁶ J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 1255-1258
- ⁵⁷ W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt, *Chem. Mater*, 9 (1997) 2240-2245
- ⁵⁸ S. Sarat, N. Sammes, A. Smirnova, *J. of Power Sources*, 160 (2006) 892-896
- ⁵⁹ R. K. Nimat, C. A. Betty, S. H. Pawar, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006) 2702-2707
- ⁶⁰ K. Eguchi, T. Hatagishi, H. Arai, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 1245-1249
- ⁶¹ J. E. O'Brien, C. M. Stoots, J. S. Herring, P. A. Lessing, J. J. Hartvigsen, S. Elangovan, *J. of Fuel Cell Sci.*, 2 (2005) 156-163
- ⁶² A. Momma, Y. Kaga, K. Takano, K. Nozaki, A. Negishi, K. Kato, *J. of Power Sources*, 145 (2005) 169-177
- ⁶³ H. Uchida, N. Osada, M. Watanabe, *Electrochem. Solid State Lett.*, 7 (2004) A500-A502
- ⁶⁴ N. Osada, H. Uchida, M. Watanabe, *J. of Electrochem. Soc.*, 153 (2006) A816-A820
- ⁶⁵ A. Hauch, S. H. Jensen, S. Ramousse, M. Mogensen, *J. of Electrochem. Soc.*, 153 (2006) A1741-A1747
- ⁶⁶ K. Norrman, K. V. Hansen, M. Mogensen, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 26 (2006) 967-980
- ⁶⁷ Y. L. Liu, C. G. Jiao, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 435-442
- ⁶⁸ K. Q. Huang, J. B. Goodenough, *J. of Alloys Comp.*, 303-304 (2000) 454-464

-
- ⁶⁹ W. S. Wang, Y. Y. Huang, S. Jung, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *J. of Electrochem. Soc.*, 153 (2006) A2066-A2070
- ⁷⁰ A. Roy, S. Watson, D. Infield, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1964-1979
- ⁷¹ J. Martinez-Frias, A. Pham, S. M. Aceves, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 28 (2003) 483-490
- ⁷² J. Xin, G. B. Gerardine, *J. of Power Sources*, 171 (2007) 826-834
- ⁷³ R. F. De Souza, J. C. Padilha, R. S. Gonçalves, M. O De Souza, J. Rault-Berthelot, *J. of Power Sources*, 164 (2007) 792-798
- ⁷⁴ J. Leybro, J. Duhamet, D. Ode, N. Pons, P. Dehaut, M.I Boidron, M. Helie, *International Conference on Advanced Nuclear Fuel Cycles and Systems (GLOBAL - 2007) 09/09/2007 - 13/09/2007 Boise Etats-unis*
- ⁷⁵ D. Gallet, R. Grastien, *Les Clefs CEA*, 50/51 (2004-2005) 37-41
- ⁷⁶ B. J. Lee, H. Cheon NO, H. J. Yoon, S. J. Kim, E. S. Kim, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33, (2008) 2200-2210
- ⁷⁷ A. Giaconia, G. Caputo, A. Ceroli, M. Diamanti, V. Barbarossa, P. Tarquini, S. Sau, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 531-536
- ⁷⁸ D. O'Keefe, C. Allen, G. Besenbruch, L. Brown, J. Norman, R. Sharp, K. McCorkle, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 7 (1982) 381-392
- ⁷⁹ X. Vitard, P. Carles, P. Anzieu, *Progress in Nuclear Energy*, 50 (2008) 402-410
- ⁸⁰ B. Belaissaoui, R. Thery, X.M. Meyer, M. Meyer, V. Gerbaud, X. Joulia, *Chem. Eng. and Processing: Process Intensification*, 47 (2008) 396-407
- ⁸¹ G. Caputo, C. Felici, P. Tarquini, A. Giaconia, S. Sau, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 4736-4743
- ⁸² C. J. Orme, F. F. Stewart, *J. of Membrane Science*, 304 (2007) 156-162
- ⁸³ Y. Zhang, J. Zhou, Z. Wang, J. Liu, K. Cen, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 2211-2217
- ⁸⁴ Y. Zhang, Z. Wang, J. Zhou, J. Liu, K. Cen, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 602-607
- ⁸⁵ L.M. Petkovic, D.M. Ginosar, H.W. Rollins, K.C. Burch, P.J. Pinhero, H.H. Farrell, *Appl. Catalysis A: General*, 338 (2008) 27-36
- ⁸⁶ A.M. Banerjee, M.R. Pai, K. Bhattacharya, A.K. Tripathi, V.S. Kamble, S.R. Bharadwaj, S.K. Kulshreshtha, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 319-326
- ⁸⁷ V. Barbarossa, S. Brutti, M. Diamanti, S. Sau, G. De Maria, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 883-890
- ⁸⁸ F. Jomard, J.P. Feraud, J.P. Caire, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1142-1152
- ⁸⁹ F. Lemort, C. Lafon, R. Dedryvère, D. Gonbeau, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 906-918

-
- ⁹⁰ F. Lemort, P. Charvin, C. Lafon, M. Romnicanu, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 2063-2075
- ⁹¹ S. Abanades, P. Charvin, G. Flamant, P. Neveu, *Energy*, 31 (2006) 2805-2822
- ⁹² K. Svoboda, A. Siewiorek, D. Baxter, J. Rogut, M. Pohořelý, *Energy Conversion and Management*, 49 (2008) 221–231
- ⁹³ K. Svoboda, G. Slowinski, J. Rogut, D. Baxter, *Energy Conversion and Management*, 48 (2007) 3063–3073
- ⁹⁴ J. Legrand, *Mémento de l'hydrogène*, Fiche 3.3.2, AFH2
- ⁹⁵ Source : <http://www-dsv.cea.fr/themes-de-recherche/biotechnologies/biohydrogene-nouvelles-technologies-de-l-energie/production-d-hydrogene-par-les-organismes-photosynthetiques>
- ⁹⁶ S. Kosourov, E. Patrusheva, M. L. Ghirardi, M. seibert, A. Tsygankov, *J. of Biotech.*, 128 (2007) 776-787
- ⁹⁷ A. A. Tsygankov, S. N. Kosourov, I. V. Tolstygina, M. L. Ghirardi, M. Seibert, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1574-1584
- ⁹⁸ O. Jorquera, A. Kiperstok, E. A. Sales, M. Embiruçu, M. L. Ghirardi, *Int. J. of Hydrogen Energy*, on line
- ⁹⁹ *CEA Bio*, 38 (2008)
- ¹⁰⁰ J. H. Jo, D. S. Lee, D. H. park, W. S. Choe, J. M. Park, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 2061-2066
- ¹⁰¹ F. Taguchi, J. D. Chang, S. Takiguchi, M. Morimoto, *J. of Ferment. Bioeng.*, 73 (1992) 244
- ¹⁰² Y. Ueno, T. Kawai ; S. Sato, S. Otsuka, M. Moritimo, *J. of Ferment. Bioeng.*, 72 (1995) 395
- ¹⁰³ J. Miyake, S. Kawamura, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 12 (1987) 147
- ¹⁰⁴ J. O. Kim, Y. H. Kim, S. H. Yeom, B. K. Song, I. H. Kim, *Process Biochemistry*, 41 (2006) 1208–1212
- ¹⁰⁵ C. M. Pan, Y. T. Fan, Y. Xing, H. W. Hou, M. L. Zhang, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 3146-3154
- ¹⁰⁶ T. Y. Jeong, G. C. Cha, S. H. Yeom, S. S. Choi, *J. of Ind. And Engin. Chem.*, (2008) in press
- ¹⁰⁷ X. Liu, N. Ren, F. Song, C. Yang, A. Wang, *Progress in Natural Science*, 18 (2008) 253–258
- ¹⁰⁸ S. Canaguier, V.Artero, M. Fontecave, *Dalton Trans.*, (2008) 315 - 325,
- ¹⁰⁹ A. Fihri, , V.Artero, M. Razavet, C. Baffert, , W. Leibl, M. Fontecave, *Angewandte. Chemie*, 47, (2008) 564 - 567
- ¹¹⁰ M. Korpås, C. J. Greiner, *Renewable Energy*, 33 (2008) 1199-1208
- ¹¹¹ J. Mathur, N. Agarwal, R. Swaroop, N. Shah, *Energy Policy*, 36 (2008) 1212-1222

-
- ¹¹² J. Sigurvinsson, C. Mansilla, P. Lovera, F. Werkoff, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 1174-1182
- ¹¹³ C. Mansilla, J. Sigurvinsson, A. Bontemps, A. Maréchal, F. Werkoff, *Energy*, 32 (2007) 423-430
- ¹¹⁴ J. Sigurvinsson, C. Mansilla, B. Arnason, A. Bontemps, A. Maréchal, T.I. Sigfusson, F. Werkoff *Energy Conversion and Management*, 47 (2006) 3543-3551
- ¹¹⁵ S. Abanades, G. Flamanta, *Chem. Eng. and Process. : Process Intensification*, 47 (2008) 490-498
- ¹¹⁶ J. K. Dahl, K. J. Buechler, A. W. Weimer, A. Lewandowski, C. Bingham, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 29 (2004) 725-736
- ¹¹⁷ A. Steinfeld, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 27 (2002) 611-619
- ¹¹⁸ T. Sreethawong, S. Yoshikawa, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 786-796
- ¹¹⁹ M. Kitano, K. Tsujimaru, M. Anpo, *App Catalysis A : General*, 314 (2006) 179-183
- ¹²⁰ T. Peng, D. Ke, P. Cai, K. Dai, L. Ma, L. Zan, *J of Power Sources*, 180 (2008) 498-505
- ¹²¹ J. S. Jang, D. J. Ham, N. Lakshminarasimhan, W. Choi, J. S. Lee, *App Catalysis A : General*, In Press
- ¹²² S. M. Arachchige, J. Brown, K. J. Brewer, *J. of Photochem. and Photobiology A : Chemistry*, 197 (2008) 13-17
- ¹²³ G. Claudet, *Mémento de l'hydrogène*, Fiche 3.3.1, AFH2
- ¹²⁴ L. Devi, K. J. Ptasinski, F. J. J. G. Janssen, *Biomass and Bioenergy*, 24 (2003) 125-140
- ¹²⁵ A. Zabaniotou, O. Ioannidou, E. Antonakou, A. Lappas, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33 (2008), 2433-2444
- ¹²⁶ C. Dupont, J.-M. Commandré, P. Gauthier, G. Boissonnet, S. Salvador, D. Schweich, *Fuel*, 87, (2008) 1155-1164
- ¹²⁷ M. J. Prins, K. J. Ptasinski, F. J. J. G. Janssen, *Energy*, 31 (2006) 3458-3470
- ¹²⁸ S. Adhikari, S. D. Fernando, A. Haryanto, *Renewable Energy*, 33 (2008) 1097-1100
- ¹²⁹ S. Adhikari, S. Fernando, A. Haryanto, *Catalysis Today*, 129 (2007) 355-364
- ¹³⁰ H. Janssen, J. C. Bringmann, B. Emonts, V. Schroeder, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 29 (2004) 759-770



INERIS

Institut national de l'environnement industriel et des risques

Parc technologique Alata
BP 2 - 60550 Verneuil-en-Halatte

Tél. : +33 (0)3 44 55 66 77 - Fax : +33 (0)3 44 55 66 99

E-mail : ineris@ineris.fr - Internet : <http://www.ineris.fr>