L'Act. Chim. (I) 1997, 5, 17-23

L'hydrogène industriel : synthèse, purification

Claude Raimbault* *direction Stratégie, économie, programme, IFP*

Summary : ***The industrial hydrogen : synthesis, purification***

The most widely spread element in Universe, hydrogen, can be found on earth, but the most often combined with other elements in water, hydrocarbons and living organisms. Industrial hydrogen can be produced from a mixture composed mainly of carbon monoxide and hydrogen, usually called « syngas ». The latter is fabricated by steamreforming of light hydrocarbons, or by partial oxidation of heavy hydrocarbons, coal or biomass (wood). After shift conversion of the carbon monoxide to hydrogen and carbon dioxide by reaction with steam, the resulting gas is purified to eliminate the carbon dioxide and also some impurities like hydrogen sulfide and residual carbon monoxide. The final purity of hydrogen is higher than 95 % in volume.

Mots clés : ***Hydrogène, gaz de synthèse, vaporéformage, oxydation partielle, hydrocarbures.***
Key-words : *Hydrogen, syngas, steamreforming, partial oxidation, hydrocarbons*

L'hydrogène est l'élément le plus répandu dans l'univers. Constituant de l'eau et des organismes vivants, il fut identifié comme élément (air inflammable) par Cavendish en 1766. Lors de la synthèse de l'eau à partir de ce gaz et de l'air, il prit le nom d'hydrogène. En 1784, Lavoisier et Meusnier mirent au point sa préparation par décomposition de l'eau sur du fer chauffé au rouge, ce qui permit ultérieurement d'en produire de grandes quantités de façon simple et économique. Ainsi, dès la fin du XVIIIe siècle, les ballons d'observation gonflés à l'hydrogène supplantaient les mongolfières, trop fragiles, qui venaient tout juste d'être inventées : l'utilisation du butane les remettra à l'honneur.

Dans l'industrie, l'hydrogène provient de plusieurs sources, essentiellement l'eau et les composés hydrocarbonés, selon des processus brièvement rappelés ci-après :

• dans l'industrie pétrolière et pétrochimique, par les opérations de reformage catalytique et de vapocraquage : ces techniques sont décrites dans *L'Actualité Chimique* de janvier-février 1996, p. 33 à 41 ;

• par électrolyse d'eau pure ou de saumure, procédé qui fait l'objet de *L'Actualité Chimique* de janvier-février 1995, p. 39 à 42 ;

• par réaction de la vapeur d'eau sur les hydrocarbures légers, pour la synthèse de l'ammoniac ou la production d'hydrogène de haute pureté (95 % vol) en raffinage et pétrochimie : c'est l'opération de *vaporéformage* ;

• par action de l'oxygène et de la vapeur d'eau non seulement sur les hydrocarbures, mais aussi sur le charbon ou la biomasse : c'est l'opération *d'oxydation partielle* (encore appelée *gazéification*).

Ce sont ces deux derniers modes de production d'hydrogène qui sont décrits et analysés dans cet article.

* Institut Français du Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex. Tél. : 01.47.52.67.29. Fax : 01.47.52.70.14. E-mail : claude.raimbault@ifp.fr

Les principes généraux

Une étape incontournable : le gaz de synthèse

Le vaporéformage et l'oxydation partielle (*figure 1*) conduisent à ce qu'il est convenu d'appeler le gaz de synthèse, qui est constitué de 5 composés gazeux :

$$H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O$$

et de certaines impuretés provenant des charges traitées ou de l'oxygène, H_2S, N_2, Ar..., qui se comportent comme des inertes dans le mélange. Il est le point de départ de nombreuses synthèses.

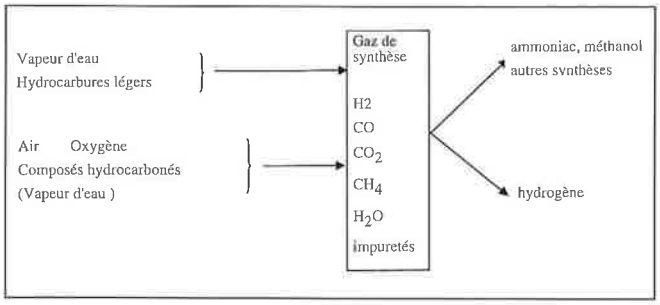

Figure 1 - Le gaz de synthèse.

A l'équilibre, la composition du gaz de synthèse peut être calculée par 5 équations :

– 3 équations de bilan, vérifiant la conservation des atomes de carbone, oxygène et hydrogène;

– les 2 réactions équilibrées suivantes, reliant les pressions partielles des composés :

$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3\ H_2 \quad \Delta H°_{298} = 206{,}225$ kJ/mol (1)

$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad \Delta H°_{298} = -41{,}178$ kJ/mol (2)

La première (*inverse de la réaction dite de méthanisation)* est fortement endothermique et exentropique, donc favorisée par les températures élevées et les pressions faibles ; la deuxième, appelée *conversion* est exothermique et donc plus complète à basse température.

Il faut cependant éviter de tomber dans les conditions favorisant la réaction de Boudouard :

$2\ CO \leftrightarrow C + CO_2 \quad \Delta H°_{298} = -172{,}528$ kJ/mol (3)

Ce schéma théorique simplifié est utile, en particulier en modélisation thermodynamique, car il permet, à partir de la seule analyse élémentaire des réactifs en présence et des conditions opératoires (pression, température), de prévoir approximativement la composition du gaz. Cependant, les processus et technologies mises en œuvre sont complexes et sont très différentes selon que l'on utilise le vaporéformage ou l'oxydation partielle.

Schéma de principe de la production d'hydrogène

De façon idéale, la production d'hydrogène à partir des hydrocarbures pourrait s'écrire de la façon suivante :

– par vaporéformage :

$$Cn\ H_{2n+2} + 2n\ H_2O \rightarrow n\ CO_2 + (3n+1)\ H_2$$

– par oxydation partielle :

$$C_n\ H_m + (n/2)\ O_2 + n\ H_2O \rightarrow n\ CO_2 + (m/2+n)\ H_2$$

La réalité est plus complexe du fait du passage obligé par le gaz de synthèse, qui doit être enrichi en hydrogène par conversion, et débarrassé des composés autres que l'hydrogène (*figure 2*). Il convient donc d'analyser plus en détail ces deux processus.

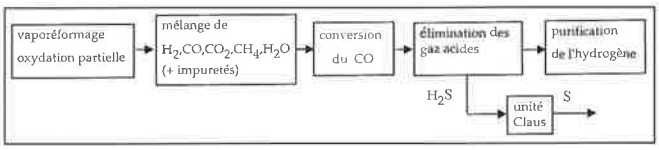

Figure 2 - Chaîne de production d'hydrogène de haute pureté.

Les procédés industriels

Le vaporéformage

Le vaporéfomage est effectué, en présence de catalyseur, sur des hydrocarbures légers dont le point d'ébullition ne dépasse pas 200 °C. La charge doit être traitée au préalable (élimination du soufre, de l'arsenic, des halogènes), et les dernières traces de H_2S sont piégées dans un réacteur de garde à l'oxyde de zinc fonctionnant vers 350-450 °C.

Réactions chimiques

Pour le méthane, les équations (1) et (2) qui régissent l'équilibre du gaz de synthèse sont suffisantes pour décrire le processus. La vapeur d'eau oxyde de façon ménagée les hydrocarbures supérieurs par une réaction exothermique, pratiquement complète entre 400 et 600 °C, qui peut s'écrire de la façon suivante :

$C_nH_m + 1/4\ (4n - m)\ H_2O \leftrightarrow 1/8\ (4n + m)\ CH_4 + 1/8\ (4n - m)\ CO_2$ (4)

Cette dernière réaction complète la modélisation thermodynamique du vaporéformage.

Il faut tenir compte de réactions parasites possibles de décomposition des hydrocarbures, aboutissant à la formation de suies :

$$C_nH_m \leftrightarrow C_{n-1}\ H_m + C$$

Elle peut être évitée en ajustant le taux de vapeur, qui redonne CO+ H_2 par la réaction du gaz à l'eau :

$$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$$

Les catalyseurs de vaporéformage

Les catalyseurs utilisés sont à base de nickel sur un support réfractaire très résistant aux chocs thermiques. L'action du nickel peut être promue par d'autres éléments (U,W). Le support est à base d'alumine, alumine magnésie, de magnésie ou de ciments réfractaires divers. Le catalyseur peut aussi être imprégné d'un élément alcalin, comme le potassium : son rôle est de minimiser la formation de carbone.

Les catalyseurs se présentent sous forme de billes, pastilles ou anneaux de diamètre voisin de 1 cm. La teneur en nickel peut aller de 7 à 35 %. La surface du catalyseur est très faible, de l'ordre de quelques m^2/g.

Les conditions opératoires du vaporéformage

La température moyenne varie de 700 à 900 °C en sortie de zone réactionnelle et sous des pressions de 1,5 à 3,0 MPa absolus (15 à 30 bar). On cherche en général la pression la plus élevée possible. Le rapport H_2/CO varie de 2,5 à 6 selon la charge à traiter ; il augmente avec son poids moléculaire pour assurer l'oxydation ménagée des hydrocarbures (réaction 4).

La vitesse spatiale est de 1 600 à 5 000 litres par heure de charge hydrocarbonée vaporisée par litre de catalyseur.

La technologie du vaporéformage

La chaleur de réaction est fournie par un four tubulaire (*figure 3*). Quelque soit le type de four choisi, il comporte deux zones :

Une zone de radiation :

Elle comporte un faisceau de tubes remplis de catalyseur, jusqu'à 500 dans les plus grosses unités, dont le diamètre interne est de l'ordre de 10 cm, la longueur de 10 à 15 mètres et l'épaisseur de 18 à 20 mm. Ces tubes sont disposés verticalement en une ou plusieurs rangées séparées par des brûleurs, suspendus à des dispositifs de contrepoids ou de ressorts, permettant d'éviter le fluage dû à la dilatation et reliés à des collecteurs d'entrée et de sortie (en Incoloy 800

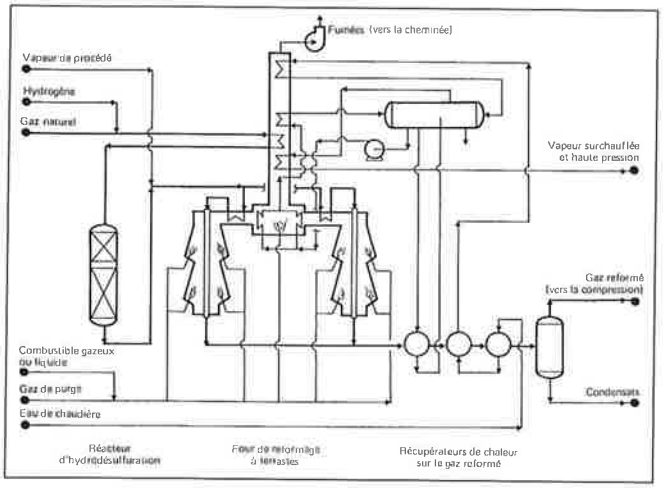

Figure 3 - Four de vaporéformage.

avec lyres de dilatation). Ils sont en aciers alliés et peuvent supporter des températures de peau de 1 000 °C. La température maximale admissible diminue lorsque la pression augmente et varie selon la qualité des aciers.

Une zone de convection :

Les fumées issues de la zone de radiation servent à préchauffer la charge à réformer, puis le mélange vapeur-hydrocarbures, l'eau de chaudière, l'air de combustion et à surchauffer la vapeur : le rendement thermique de l'ensemble du four avoisine 90 % : les fumées envoyées vers la cheminée sont à environ 200 °C.

On récupère une partie de la chaleur des effluents dans des chaudières de récupération à tubes de fumées (pression limitée à 7 MPa) ou à tubes d'eau.

Enfin un économiseur achève la récupération de calories du gaz de réformage.

L'oxydation partielle

L'oxydation partielle peut s'appliquer à toutes les ressources contenant du carbone en proportion notable, comme les hydrocarbures (légers, lourds, asphaltes, coke de pétrole) ou le charbon et la biomasse (bois).

Aspects chimiques et cinétiques de l'oxydation partielle

Les mécanismes chimiques qui interviennent dans l'oxydation partielle sont extrêmement complexes, en particulier lors de la gazéification du charbon ou de la biomasse. Pour les hydrocarbures, l'oxydation ménagée peut être représentée par la réaction globale suivante :

$$CH_4 + 3/2\ O_2 \rightarrow CO + 2\ H_2O$$

$$C_n H_m + (2n+m)/4\ O_2 \rightarrow n\ CO + m/2\ H_2O$$

Cette réaction, exothermique et exentropique, est quasi complète et porte le mélange gazeux à une température élevée (1 000 à 1 400 °C), moyennant un préchauffage des réactifs vers 300 °C, utilisant de la chaleur récupérée sur les effluents. Le niveau thermique élevé favorise la décomposition des hydrocarbures conduisant à la production de suies, surtout avec des hydrocarbures lourds (résidus sous vide, asphaltes...) ; une injection de vapeur permet de limiter leur formation.

Aux températures atteintes, suies mises à part, on peut considérer que le mélange gazeux est à l'équilibre thermodynamique, régi par les équations de méthanisation inverse (1) et de conversion (2). Le bilan atomique et les équations d'équilibres doivent être complétées par un bilan enthalpique (itératif), pour trouver la température finale. Certains proposent d'introduire une correction de température dans les coefficients (approche à l'équilibre) pour améliorer les résultats du calcul par rapport aux valeurs réelles, mais le résultat n'est pas probant.

La *figure 4* montre l'évolution de la composition et de la température du gaz de synthèse en fonction du rapport H_2/CH_4.

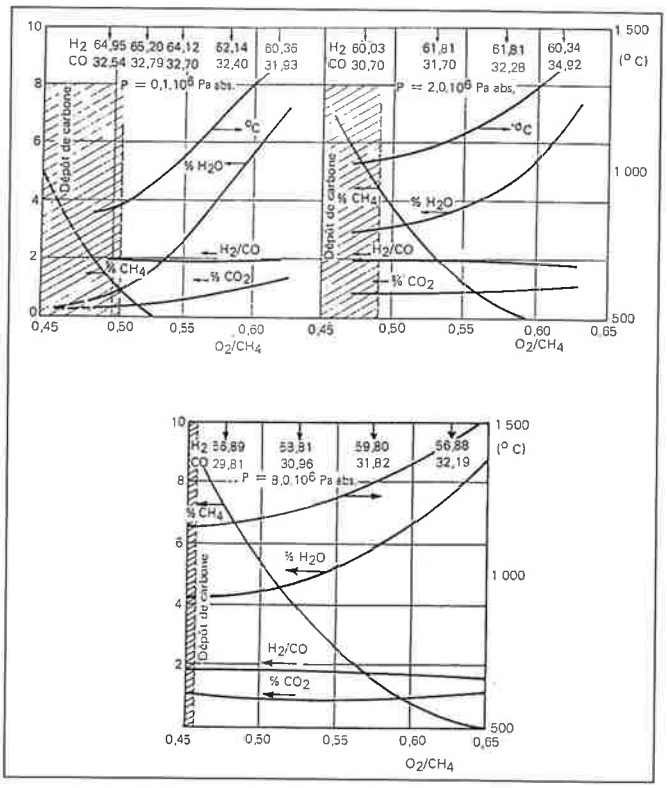

Figure 4 - Oxydation partielle - Composition à l'équilibre.

Technologie de l'oxydation partielle des hydrocarbures

L'oxydation partielle des hydrocarbures est réalisée au moyen de brûleurs (Shell, Texaco) dans une chambre de combustion recouverte intérieurement d'un ciment réfractaire pour l'isolation de la paroi. Ces réacteurs peuvent fonctionner de 0,1 à 7 ou 8 MPa.

Avec le gaz naturel, l'effluent est refroidi dans une chaudière spéciale, qui produit de la vapeur à haute pression pour les besoins du procédé, en particulier pour la distillation de l'air. Les gaz sont ensuite lavés à l'eau pour éliminer les suies.

Les suies peuvent être recyclées après avoir été extraites par du naphta, de la boue formée par lavage (*figure 5*). L'extrait peut être renvoyé à l'oxydation partielle ou traité par rebouillage avec un hydrocarbure lourd pour récupérer le naphta.

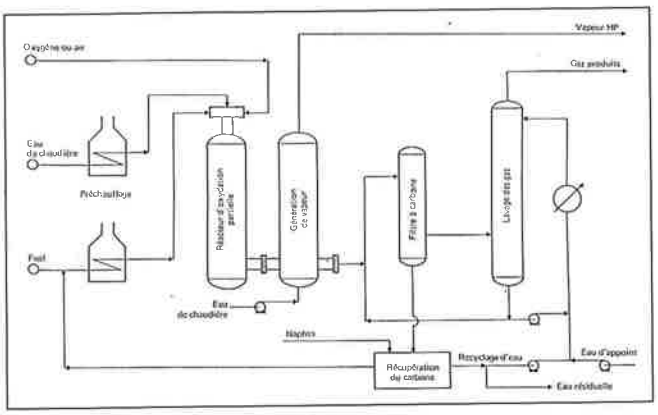

Figure 5 - Oxydation partielle : procédé Shell.

Pour les hydrocarbures lourds, qui peuvent avoir une teneur appréciable en métaux, le gaz est refroidi puis lavé par contact direct avec de l'eau déminéralisée.

La charge hydrocarbonée est mise en contact avec la boue sortant du gazéifieur ; elle en extrait la suie dont une grande partie est ainsi recyclée.

Technologie de la gazéification du charbon

Après séchage, concassage et broyage, le charbon peut être gazéifié en utilisant diverses techniques :

– réacteurs à lit mobile (Lurgi), qui ont l'inconvénient dans ce cas de produire par volatilisation beaucoup de méthane,

– réacteurs à lit fluidisé (Winkler),

– réacteurs à lit entrainé (Koppers, Texaco).

Technologie de la gazéification du bois

Le bois est séché entre 100 et 300 °C, puis pyrolysé et gazéifié en dessous de 1 000 °C. Le gaz produit, riche en méthane, n'est pas adapté à la synthèse de l'hydrogène.

Remarque - Nouvelles technologies de production du gaz de synthèse

Pour la synthèse du méthanol et de l'ammoniac, de nouveaux procédés combinent le vaporéformage et l'oxydation partielle, cette dernière fournissant la chaleur nécessaire à la première (Combined Reforming de Lurgi, Autothermal Reforming de Haldor Topsoe, Catalytic Partial Oxydation de Davy McKee, Combined AutoReforming de Uhde...). Mais en revanche le vaporéformage conduit à un rapport H_2/CO plus élevé tandis que l'oxydation partielle permet de traiter des charges lourdes : ces nouvelles techniques ne paraissent donc pas présenter des avantages importants dans le cas de la production d'hydrogène.

La production de l'hydrogène

Composition du gaz de synthèse

La composition du gaz de synthèse dépend de la technologie employée, de la charge traitée, et des conditions opératoires (température, pression, taux de vapeur, taux d'oxygène) comme l'a montré la *figure 4*. Ces dernières seront dictées par des considérations économiques, mais aussi par le produit final recherché : hydrogène, méthanol, synthèses Fischer-Tropsch,... On cherche en général à minimiser la formation de CO_2 et le méthane résiduel. Le *tableau I* présente un certain nombre de compositions de gaz sec parmi d'autres possibles, à partir des technologies évoquées.

L'enrichissement en hydrogène

L'oxyde de carbone est transformé en hydrogène par la réaction déjà mentionnée de conversion à la vapeur d'eau :

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad (2)$$

Elle est favorisée par les basses températures et un excès de vapeur d'eau ; il faut ainsi descendre en dessous de 250 °C pour obtenir une conversion quasi totale du CO. Mais, dans ces conditions, les réactions de méthanisation et de formation de carbone peuvent aussi se développer: le recours à des catalyseurs actifs et sélectifs est donc obligatoire.

On opère en deux étapes après avoir refroidi au préalable le mélange gazeux jusqu'à 350 °C.

Tableau I - Composition du gaz de synthèse.

	Vaporéformage		Oxydation partielle					
charge	gaz naturel	naphta	gaz naturel	fuel lourd	asphalte pétrolier	charbon	charbon	bois
type de réacteur			brûleur	brûleur	brûleur	lit mobile	lit entraîné	lit fluidisé
constituants H_2	75,5	69,0	58,9	47,3	41,4	38,1	34,7	31
CO	13	20	35,5	46,7	47,7	21	52,4	39
CO_2	9,7	9,2	4,5	4,4	7,6	29	10,3	27
CH_4	1,8	1,8	1,0	0,6	0,02	9,0	0,1	3
$N_2 + Ar$			0,1	0,2	1,6	0,8	0,9	
$H_2S + COS + NH_3$			-	0,8	1,68	2,1	1,6	

La conversion haute température

Elle évite la production de coke. Le catalyseur utilisé est à base d'oxyde de fer (90 % poids) et d'oxyde de chrome (10 % poids).Ce catalyseur supporte de faibles quantités de soufre mais la vitesse de réaction de la forme sulfurée est deux fois moins élevée.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

– pression : celle du gaz,

– température : 350 à 450 °C, voire 550 °C ; compte tenu de l'exothermicité importante de la réaction, le catalyseur est disposé en plusieurs lits fixes, avec des « quenchs » intermédiaires ou des échanges de chaleur à l'extérieur,

– taux de vapeur : H_2O/gaz sec = 0,6 et H_2O/gaz total = 0,4 en moles,

– VVH (vitesse volumique horaire) : de 2 000 à 4 000 en m^3 de mélange par m^3 de catalyseur et par heure ; la vitesse spatiale est d'autant plus élevée que la pression est plus forte.

La teneur en CO à la sortie est de 1 à 2 % volume.

Pour les mélanges à plus forte teneur en soufre, on peut utiliser des catalyseurs au cobalt et au molybdène, à une température de 290-300 °C. Ils hydrolysent le COS et transforment certains composés azotés (HCN) en NH_3.

La conversion basse température

Elle s'effectue en présence de catalyseurs constitués d'oxydes de cuivre (15-30 % poids), promus par de l'oxyde de zinc, et déposés sur alumine.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

– pression : celle du mélange,

– température : 200-250 °C avec éventuellement des « quenchs » intermédiaires,

– taux de vapeur : H_2O/gaz sec = 0,5 en moles,

– VVH : de 2 500 à 5 000 h^{-1}.

Le gaz final contient encore de 0,1 à 0,4 % volume de CO rapportés au gaz sec.

Les catalyseurs de conversion sont sensibles à divers poisons, en particulier aux composés halogénés et soufrés. Ils sont souvent précédés d'un lit ou réacteur de garde désulfurant et déchlorant à 200 °C : oxyde de zinc ou oxyde alcalin déposé sur alumine.

Ces catalyseurs sont aussi sensibles aux chocs thermiques : au dessus de 270 °C on observe un début de frittage accompagné d'une perte d'activité. Il faut également éviter la condensation de la vapeur d'eau qui entraînerait une baisse de résistance mécanique.

Dans le procédé avec oxydation partielle, la conversion peut-être intégrée avec l'élimination des gaz acides.

La deuxième étape de conversion basse température n'est pas nécessaire si la purification finale se fait par un cycle PSA.

L'élimination des gaz acides

Selon le mode d'oxydation ménagée utilisé et la nature de la charge traitée, l'élimination des gaz acides fera appel à des schémas différents.

Dans le cas des effluents de réformage à la vapeur, opérant sur des charges désulfurées, seul le CO_2 devra être éliminé, après la conversion à basse température.

Les effluents de l'oxydation partielle ou de la gazéification contiennent de l'H_2S en teneur appréciable. On peut procéder en une ou deux étapes :

– après conversion du CO : sur catalyseurs cobalt-molybdène, élimination de H_2S et CO_2 ;

– avant conversion du CO : élimination de la totalité de l'H_2S (et aussi d'une partie du CO_2) ; après conversion, élimination du seul gaz carbonique.

Les procédés industrialisés (ils sont nombreux) sont basés essentiellement sur l'absorption par solvant :

• **L'absorption chimique** réversible : elle est peu sélective. Les gaz absorbés sont libérés par élévation de température et baisse de la pression. Les procédés les plus utilisés sont les suivants :

– Alkanolamines : monoéthanolamine (MEA, procédé Ucar de Union Carbide) diéthanolamine (DEA), triéthanolamine, méthyldiéthanolamine (MDEA, procédés Dow, Shell, BASF), diisopropylamine (DIPA, procédé Shell)...

– Sels alcalins : carbonates de potassium ou de sodium avec ou sans amines (procédés Hot-Pot, Benfield, Catacarb, Carsol, Vetrocoke...).

La *figure 6* donne le schéma de principe d'une unité à la MEA.

• **L'absorption physique** par solvants : Les constituants sont d'autant mieux absorbés que leur pression partielle est élevée. Le solvant est régénéré par détente ; cette dernière étape peut être sélective. Les solvants les plus utilisés sont :

– l'éther diméthylique du polyéthylène glycol (procédé Selexol de Union Carbide),

– le méthanol (procédé Rectisol de Lurgi).

• **L'absorption mixte** combine les effets chimiques et physiques :

– amines + méthanol (procédé Amisol de Lurgi),

– DIPA + sulfolane + eau (procédé Sulfinol de Shell).

Remarque : Après l'extraction des gaz acides, il y a une étape supplémentaire pour la transformation d'H_2S en soufre élémentaire, le plus souvent par la réaction de Claus : s'il existe déjà une unité Claus surdimensionnée près de l'installation de production d'hydrogène et traitant des volumes importants, l'H_2S et le CO_2 peuvent être extraits simultanément. Sinon, il peut être nécessaire de procéder à leur extraction de façon sélective, pour que l'H_2S ne soit pas trop dilué dans le dioxyde de carbone.

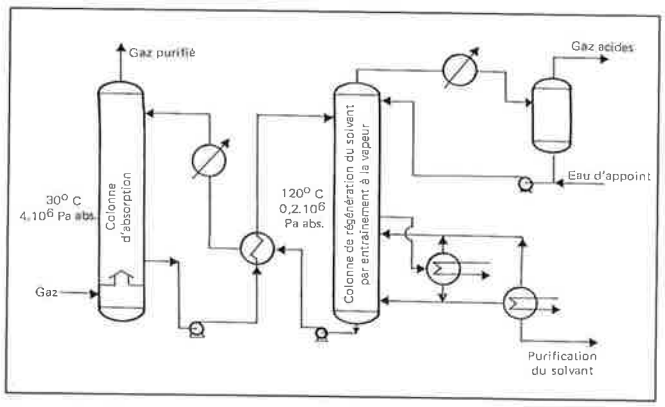

Figure 6 - Schéma de principe d'une unité d'absorption (alkanolamines).

La purification finale de l'hydrogène

Les procédés de purification de l'hydrogène se répartissent en quatre techniques :

– la méthanation,
– l'adsorption,
– la perméation (membranes organiques ou métalliques),
– la cryogénie (lavage par l'azote liquide dans la synthèse de l'ammoniac, par exemple).

Les deux premières sont les plus utilisées dans les unités de grande capacité et seront les seules considérées ici. On choisit l'une ou l'autre en fonction du degré de pureté recherché.

La méthanation

A la sortie de l'extraction des gaz acides, le gaz contient encore un peu de CO (0,1 à 0,5 %), de CO_2 (0,05 à 0,3 %) et de CH_4 (0,1 à 0,5 %). Le CO et le CO_2 résiduels sont des poisons de catalyseurs métalliques et ils sont transformés en méthane :

$$CO + 3\,H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$$
$$CO_2 + 4\,H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2\,H_2O$$

Ces deux réactions, inverses de celles du vaporéformage, sont pratiquement totales en dessous de 300 °C et se déroulent en présence de métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments (Ni, Co, Ru). La plupart des catalyseurs sont à base de Ni (15 à 35 %) promu par du chrome ou du cobalt, déposés sur alumine ou malaxés avec un liant du type ciment. L'exothermicité des réactions conduit à opérer en 2 lits, avec refroidissement intermédiaire.

La température va de 240 à 370 °C.

La VVH de 6 000 à 1 000 h^{-1}.

L'adsorption

Certains solides sont des adsorbants très actifs, en particulier les tamis moléculaires. Ils laissent passer l'hydrogène, molécule de petite taille et peu polarisable, tandis qu'ils retiennent les composés plus volumineux et particulièrement les molécules polaires. On peut régénérer les tamis par élévation de température (temperature swing adsorption), mais ce processus de réchauffages et de refroidissements successifs est lent. On lui préfère l'abaissement de la pression, dans un *cycle dit PSA* (Pressure Swing Adsorption).

Ce cycle comprend quatre phases successives : adsorption, dépressurisation, purge à basse pression et recompression. On peut effectuer le cycle dans deux lits, l'un pour l'adsorption, l'autre pour les trois dernières phases, mais cette façon d'opérer conduit à des pertes importantes en hydrogène. En pratique, on préfère augmenter le nombre de lits, quatre au minimum et, dans les dernières versions du procédé (UOP, Linde) 10 lits, voire plus.

Le principe est illustré par la *figure 7*. Le premier lit étant en phase d'adsorption, le deuxième est en cours de dépressurisation, fournissant le gaz pour la purge du troisième et une remise en pression partielle du quatrième. La remise en pression finale de ce dernier est effectuée avec une partie de l'hydrogène purifié.

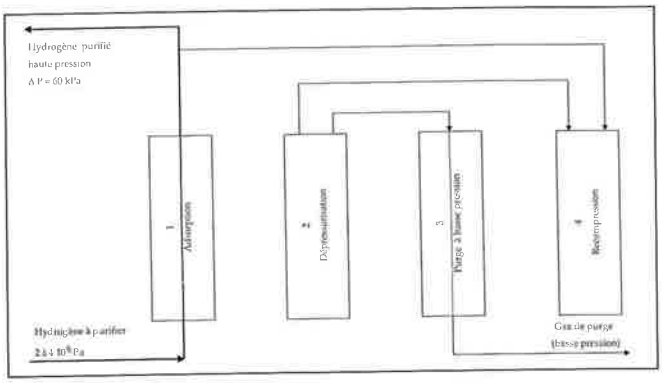

Figure 7 - *Cycle PSA.*

Le rendement d'un cycle PSA est fonction des paramètres suivants :

– nombre d'adsorbeurs,
– différentiel de pression entre le gaz à purifier et le gaz de purge, ce dernier étant évacué à une pression de 0,1 à 1 MPa,
– pression du gaz de charge (optimum vers 3,5-4 MPa),
– teneur en hydrogène du gaz à purifier.

Le *tableau II* montre un résultat de purification par PSA :

Tableau II - Purification d'un courant d'hydrogène par PSA.

en kmoles	H_2	CO	CO_2	CH_4	N_2+Ar	Total
Charge	90,58	2,90	4,36	0,46	1,71	100
Hydrogène purifié	78,83			0,06	0,29	79,18
Purge	11,75	2,90	4,36	0,40	1,41	20,8

Conclusion

Il n'est pas inutile de rappeler ici quels sont les principaux usages de l'hydrogène et les perspectives que l'on peut entrevoir pour les prochaines années.

Les grands consommateurs industriels d'hydrogène sont :

– le raffinage du pétrole : sa capacité mondiale de production d'hydrogène (réformage de naphta compris) est de l'ordre de 80 Mt/an, dont environ 7 Mt par vaporéformage et oxydation partielle,
– la synthèse de l'ammoniac : la capacité mondiale de production d'ammoniac est voisine de 120 Mt/an, ce qui correspond à une consommation de plus de 20 Mt d'hydrogène,
la pétrochimie : le vapocraquage en produit de l'ordre de 8 % avec une charge d'éthane, et moins de 2 %, avec une charge de naphta, soit quelques millions de t/an au total. Il est utilisé, entre autres, pour l'hydrogénation des hydrocarbures acétyléniques contenus dans les oléfines (éthylène, propylène) et le traitement des essences de vapocraquage.

Les contraintes croissantes pour la protection de l'environnement devraient se traduire par une augmentation notable de la consommation d'hydrogène dans l'industrie du raffinage pour hydrotraiter aussi bien les distillats moyens, comme le gazole moteur, que les fraction lourdes pour la production de fiouls industriels à basse teneur en soufre.

La croissance de la population et du niveau de vie, en particulier dans les pays en voie de développement, ne peut que renforcer les besoins en ammoniac et en dérivés de la pétrochimie.

A plus long terme, du fait de sa combustion non polluante, certains pensent que l'hydrogène sera, avec l'électricité, le vecteur principal de l'énergie, alimentant par réseau des stations service, des centrales à turbines à gaz ou à piles à combustible, et même directement les foyers domestiques. Dans cette optique, c'est son coût du transport qui pourrait être le principal facteur limitatif, du fait de son faible pouvoir calorifique par unité de volume gazeux.

Références

Ouvrages de base

Chauvel A., Lefebvre G., Castex L., *Procédés de Pétrochimie*, Éditions Technip, Paris, **1985**.

Lefebvre G., *L'hydrogène*, Les Techniques de L'Ingénieur, Paris (en cours de réédition).

Gas conditioning and processing, vol 4, Campbell Petroleum Series, Oklahoma, **1982**.

Publications récentes

Francis Fong W., Quintana M.E., *HYTEX A novel process for hydrogen production*, NPRA 89th annual Meeting, San Antonio, Texas, 17-19 mars **1991**.

Lutz P., Borel P., *The hydrogen market in refining and petrochemicals in France*, Hydrogen Energy Progress IX, p. 1891-1901, 9th World hydrogen energy Conference, Paris, 22-25 juin 1992.

Johansen T., Raghuraman K.S., Hakett L.A., *Trends in hydrogen plant design*, Hydrocarbon Processing, août **1992**, p. 119-127.

Fleming G.K., Dupuis G.E., *Hydrogen membranes recovery estimates*, Hydrocarbon Processing, avril **1993**, p. 61-64.

Pétrole et Techniques, n° 390, septembre-octobre **1994** : L'hydrogène, maillon essentiel du raffinage de demain,

– Raimbault C., Abrassart P., Espeillac M., Bilan actuel et perspectives en raffinerie-cas de la France, p. 43.

– Le Gall A., Vaporéformage : développements récents et amélioration des performances, p. 44-55.

– Higman C., Perspectives and experience with partial oxidation of heavy residues, p. 56-61.

– Gardner J., Cogeneration (hydrogen and electric power) using the Texaco Gasification Power system technology, p. 62-69.

– Bourbonneux G., Critères d'intégration et de conception des chaînes de production d'hydrogène, p. 70-87.

– Baltes J.C., Farina G.L., Fontana M., Économie comparée des différentes voies de production d'hydrogène, p. 88-93.

Le numéro 7 de décembre 1996 de *L'Actualité Chimique* « **Chimie de coordination aux frontières de la réactivité, des matériaux et de la biologie** » peut faire l'objet d'une commande au numéro.

Prix : membres de la SFC (n° de sociétaire :) ..... 50 F
non-membres de la SFC ..... 100 F

NOM : ..... Prénom : .....
Adresse d'expédition :.....
.....
Code postal : ..... Ville : .....

Nombre d'exemplaires souhaités : .....
Ci - joint :
O bon de commande
O chèque postal
O chèque bancaire

Ce bulletin est à adresser, accompagné du règlement ou d'un bon de commande, à la Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.