



PRODUCTION

Production d'hydrogène à grande échelle à partir des hydrocarbures

Jean-Pierre Jonchère et Colin Baudouin

Summary Mass hydrogen production from hydrocarbons

Together with water, natural gas (mainly methane) is the preferred source for hydrogen. Fairly stable, these two molecules require a high energy level to lead to hydrogen. Thus, the current dominant route for hydrogen production privileges the attractive synergy between steam and hydrocarbons. Steam-reforming minimizes investments but requires clean and light hydrocarbons while partial oxidation can accommodate heavy and even dirty fossil fuels. In both cases, synthesis gas ($\text{CO} + \text{H}_2$) is an intermediate product, with CO further converted to hydrogen through the water-gas shift reaction.

Mots-clés

Gaz naturel, vaporeformage, oxydation partielle, gaz de synthèse, économie, effet d'échelle.

Key-words

Natural gas, steam-reforming, partial-oxidation, synthesis gas, economics, scale factor.

Si l'hydrogène présente tant d'attraits, c'est que cette molécule – chimiquement réductrice – se combine aisément à l'oxygène de l'air pour donner de l'énergie et de l'eau (comme seul sous-produit). Le revers de la médaille est que sa production exige, symétriquement, beaucoup d'énergie car elle s'appuie sur des molécules riches en hydrogène mais particulièrement stables telles que l'eau ou le méthane.

Les productions industrielles de masse se sont donc progressivement orientées vers les options les plus efficaces d'un point de vue économique. Sans surprise, l'énergie primaire dominante est, de loin (sauf en Chine et en Inde), le gaz naturel constitué principalement de méthane. D'autres sources d'énergie fossile sont utilisées puisqu'elles contiennent aussi de l'hydrogène libérable grâce à l'énergie qu'elles peuvent facilement fournir par oxydation.

Toutes les voies attrayantes qui vont des énergies fossiles à l'hydrogène passent par le **gaz de synthèse**, mélange de $\text{CO} + \text{H}_2$. Cependant, la configuration optimale des procédés dépend de l'objectif à atteindre car la majorité de l'hydrogène produit dans le monde est captif ; il conduit alors, dans des unités intégrées, à l'ammoniac et ses dérivés ou bien au méthanol.

Dans tous les cas, les synergies sont habilement exploitées pour minimiser les coûts d'énergie et d'investissement afin de renforcer la compétitivité du produit final. Ainsi la production d'ammoniac – environ la moitié des débouchés de l'hydrogène – exige, après la fabrication du gaz de synthèse, un reformage secondaire à l'air qui consomme l'oxygène de l'air en oxydant le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone, tout en fournissant les quantités appropriées d'azote permettant la synthèse $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$.

Près de la moitié de l'ammoniac produit dans le monde est manufacturé dans des usines intégrées

d'ammoniac/urée qui utilisent le CO_2 produit dans les étapes précédentes où la plus grande partie des atomes de carbone est transformée en dioxyde de carbone.

La recherche de synergies et la quête de l'effet d'échelle resteront les règles d'or des nouvelles voies passant par le carrefour stratégique qu'est en train de devenir le gaz de synthèse. Deux d'entre elles ont un potentiel de développement considérable car elles débouchent respectivement sur les carburants et sur la production d'électricité :

- La voie GtL (gas to liquids) conduisant aux carburants de synthèse à partir du gaz naturel,
- La voie IGCC (integrated gasification combined cycle) fournissant un gaz propre (mélange de CO et H_2) à partir de résidus pétroliers lourds ou de charbon, mais qui soit susceptible d'être utilisé dans des turbines à gaz.

Le dynamisme industriel dans ce secteur est une incitation à de gros efforts de R & D susceptibles de bouleverser les hiérarchies en place mais aussi de mettre la barre toujours un peu plus haute pour les prétendants à une part importante de ce marché prometteur. Les technologies dominantes aujourd'hui sont, pour le gaz de synthèse :

- le **vaporeformage** d'hydrocarbures,
- l'**oxydation partielle** d'hydrocarbures, voire de charbon,
- le **reformage autothermique**, qui est une combinaison des deux précédentes.

Les technologies dominantes pour la préparation d'un hydrogène assez pur à partir du gaz de synthèse disponible sont :

- la **conversion du CO en H_2** (water gas shift),
- la **purification sur tamis moléculaire avec PSA** (pressure swing absorber),
- la **purification par méthanation**,
- la **purification par membranes**.



La production d'hydrogène par vaporeformage

Le reformage à la vapeur consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures en gaz de synthèse (mélange H₂, CO, CO₂, CH₄ et H₂O) par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur au nickel [1]. Cette transformation a lieu à haute température (840 à 950 °C) et à pression modérée (de l'ordre de 20 à 30 bar).

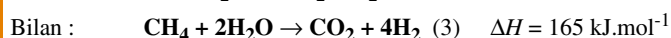
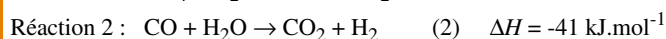
Cette transformation peut être suivie par différentes opérations qui conduisent à la production d'hydrogène [2] mais aussi, on l'a vu, à l'obtention de carburant de synthèse.

Dans tous les cas, la charge d'une unité de vaporeformage peut être du gaz naturel, du méthane voire du naphtha, le gaz naturel constituant la charge de référence.

Le vaporeformage de gaz naturel

Le gaz naturel contient essentiellement du méthane. Toutefois, il doit généralement être désulfuré avant d'être dirigé vers l'unité de vaporeformage.

Pour maximiser la production d'hydrogène, les deux principales réactions chimiques à mettre en œuvre sont la production de gaz de synthèse et la conversion du CO.



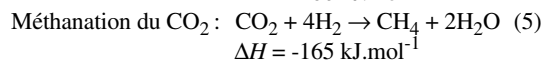
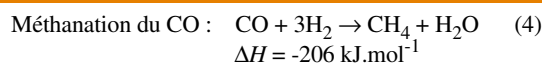
La réaction 1 correspond au vaporeformage proprement dit. Elle est endothermique et se caractérise par un rapport H₂/CO de l'ordre de 3.

Au niveau du réacteur, les conditions opératoires à mettre en œuvre sont plus ou moins sévères. Elles dépendent principalement du mode de purification finale de l'hydrogène. Deux voies sont industriellement possibles : la **méthanation** et l'**adsorption** sélective sur tamis moléculaires (**procédé PSA**). Dans le premier cas, des conditions opératoires sévères sont nécessaires pour obtenir une pureté de l'hydrogène supérieure à 97 % (voir ci-dessous). Dans le second cas, il est possible d'obtenir une pureté d'hydrogène de 99,9 % quelque soit la charge. Autrement dit, des conditions opératoires modérées, qui conduisent à une teneur en méthane résiduel de 3 à 8 %, sont suffisantes.

La réaction 2 correspond à la conversion du CO (ou *water gas shift*). Elle est légèrement exothermique et plus ou moins complète, selon qu'elle est

effectuée en une ou deux étapes. Globalement, le bilan des deux réactions précédentes est endothermique. On peut mentionner également que le gaz de synthèse, après conversion du CO, contient en moyenne 16 à 20 % en volume de CO₂. Les deux étapes suivantes consistent à séparer le CO₂ et l'hydrogène, puis à éliminer les dernières traces d'impuretés. Comme précédemment, ces étapes dépendent du mode de purification finale de l'hydrogène.

Dans la voie **méthanation**, deux étapes distinctes se succèdent : la *décarbonatation* et la *méthanation*. Lors de la première étape, qui consiste à éliminer le CO₂, on utilise des procédés aux éthanolamines ou aux carbonates. Le CO₂ restant ne représente plus que 0,005 à 0,1 % en volume. Lors de la seconde étape, la méthanation du CO et CO₂ résiduels est effectuée. Les teneurs finales sont alors inférieures à 0,001 %.



La voie **PSA** ne comporte pas d'étape de décarbonatation. Autrement dit, la purification de l'hydrogène (par *adsorption* des impuretés sur des lits de tamis moléculaires) est effectuée directement sur le gaz de synthèse qui contient 65 à 70 % d'hydrogène, après conversion du CO (*tableau I*).

Vaporeformage d'autres charges

Le vaporeformage peut convertir des charges hydrocarbonées plus ou moins lourdes [3]. Le naphtha représente la charge la plus lourde (*tableau II*).

Investissement, consommation d'utilités et rendement énergétique

L'investissement, la consommation d'utilités et le rendement énergétique d'une unité de vaporeformage dépendent bien entendu du schéma considéré. Le *tableau III* présente les chiffres d'une unité type avec purification de l'hydrogène par PSA.

Oxydation partielle et production d'hydrogène

L'oxydation partielle peut être effectuée sur des produits plus ou moins lourds allant du gaz naturel aux résidus lourds, et même au charbon. D'un point de vue économique, le traitement des charges lourdes se justifie quand le surinvestissement



PRODUCTION

Tableau I - Les étapes du vaporeformage pour les voies méthanation et PSA.

Étape	Voie	Méthanation	PSA
1 - Production de gaz de synthèse (vaporeformage)		$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (1)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (1) (CH_4 résiduel 3 à 8 % vol)
2 - Conversion du CO en H_2 et CO_2 (water-gas shift unit)		Conversion en 2 étapes $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (2) (CO résiduel 0,3 à 0,8 % vol)	Conversion en 1 étape $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (2) (CO résiduel 1 % ou 2 à 3 % vol)
3 - Élimination du CO_2		Décarbonatation - amines (MDEA ou MEA) - carbonate chaud (CO_2 résiduel 0,005 à 0,1 % vol)	-
4 - Purification de H_2		Méthanation du CO et CO_2 résiduaux $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (4) $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (5) (CO et CO_2 résiduels < 10 vpm)	Adsorption sélective (PSA)
Remarque - Pureté de H_2 - Taux de récupération de H_2 (à partir du gaz de synthèse)		95 à 98 % ~ 98 %	99,9 % 85 à 90 %

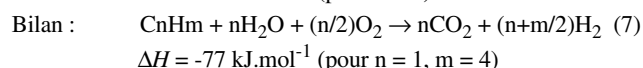
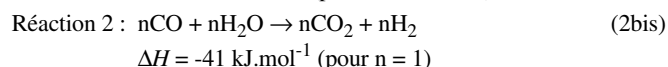
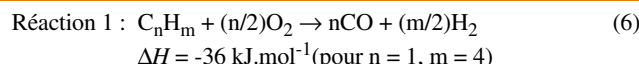
Note : La principale impureté est le méthane et le sous-produit le CO_2 . La voie PSA permet d'obtenir de l'hydrogène plus pur mais en quantité inférieure à la voie méthanation.

Tableau II - Composition du gaz de synthèse obtenu par vaporeformage (avant conversion du CO) selon la nature de la charge [1].

Matière première	Méthane % volume	Gaz naturel % volume	GPL % volume	Naphta % volume
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	-	-

Oxydation partielle de résidu sous vide

Les deux principales réactions sont la production de gaz de synthèse (réaction globale simplifiée représentée par l'équation (6)) et la conversion du monoxyde de carbone (équation (2bis)). Un résidu sous vide type contient plus d'une cinquantaine d'atomes de carbone. Il est symbolisé ici par la chaîne hydrocarbonée C_nH_m .



consenti est compensé par un coût réduit de la matière première, le coke de pétrole par exemple. A haute température (brûleur : 1 200 à 1 500 °C) et à pression élevée (20 à 90 bar ou plus), en présence d'un oxydant (l'air) et d'un modérateur de température (la vapeur d'eau), l'oxydation partielle des hydrocarbures conduit, à l'instar du vaporeformage, à la production de gaz de synthèse. En revanche, la réaction est exothermique et se déroule (en général) sans catalyseur. Les deux technologies majeures au niveau industriel sont les procédés Shell et Texaco.

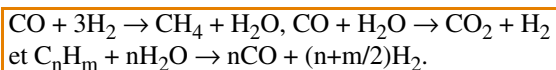
La réaction 1 (température comprise entre 1 300 et 1 400 °C) correspond à l'oxydation partielle proprement dit. Elle est exothermique et se



Tableau III - Données économiques d'une unité de vaporeformage [1].

Capacité	60 000 Nm ³ /h d'hydrogène (99,9 % volume) soit 43 200 t/an d'hydrogène
Charge	Gaz naturel désulfuré (environ 900 GJ/h)
Schéma	PSA avec un rendement de 85 %
Investissement	47 M€ (+ 5 % si la charge est du GPL, + 7 % avec du Naphta)
Coût fixe (entretien, personnel, frais généraux et assurances)	330 €/h
Consommation d'utilités	- Électricité 1 200 kWh/h - Vapeur -50 tonne de vapeur/h - Combustible 110 GJ/h - Catalyseur 66 €/h
Rendement énergétique	65 % en moyenne
Émissions de CO₂ par tonne d'hydrogène produite	10 à 11 tonnes en moyenne

caractérise par un rapport H₂/CO de l'ordre de 0,75 (pour un rapport H/C de l'ordre de 1,5). Elle représente le résultat global d'un grand nombre de réactions qui conduisent à la formation de CO et de H₂ mais aussi de H₂O, C (suie) et CH₄. On peut mentionner quelques unes des réactions annexes :



Avant conversion du CO, une composition typique (en volume) du gaz de synthèse est la suivante : 46 % de H₂, 46 % de CO, 6 % de CO₂, 1 % de CH₄ et 1 % de N₂. Remarquons également que le gaz de synthèse contient souvent des produits soufrés. En effet, le soufre contenu initialement dans la charge – résidus lourds pétroliers notamment – est converti essentiellement en H₂S et un peu en COS. C'est pourquoi ces deux produits se retrouvent dans le gaz de synthèse, qu'il faut donc désulfurer. Selon le procédé d'oxydation partielle utilisé, cette désulfuration est effectuée avant (Shell) ou après (Texaco) l'étape de conversion du CO.

Les technologies Shell et Texaco, relatives à la réaction 1, comprennent un brûleur, une section de récupération des calories (une chaudière qui génère de la vapeur pour Shell et un schéma de refroidissement par trempe pour Texaco) et une section d'élimination des suies. Selon le procédé utilisé, le gaz de synthèse obtenu diffère au niveau de sa teneur en eau et de sa température. Quelque soit la technologie choisie, la réaction 2 de

conversion du CO est presque complète et similaire à celle déjà décrite dans le cas du vaporeformage.

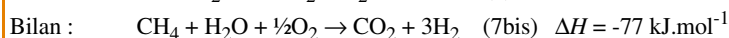
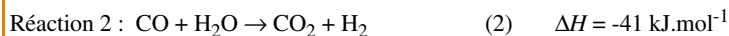
Globalement, le bilan des deux premières réactions est exothermique. Par ailleurs, le rendement massique maximal en hydrogène par rapport au résidu sous vide est de :

$$2 \cdot (n+m/2) / (12n+m) = 3,5/13,5 = 26 \%$$

Les deux étapes suivantes sont la décarbonation et la purification de l'hydrogène par méthanation ou par adsorption. Dans le cas de l'adsorption, l'unité de décarbonation n'est pas toujours requise. Ces deux étapes sont quasiment identiques pour les technologies Texaco et Shell (tableau IV).

Oxydation partielle de gaz naturel

La charge est essentiellement composée de méthane. Les équations précédentes ((6), (2bis) et (7)) deviennent, avec n = 1 et m = 4 :



La réaction 1 est exothermique et se caractérise par un rapport H₂/CO de l'ordre de 2.

La réaction 2 est également exothermique et presque complète.

Pour le bilan des deux réactions, le rendement massique maximal en hydrogène par rapport au méthane est de 6/16 soit 37,5 %. Remarquons que ce rendement est moins bon que celui obtenu avec la voie vaporeformage (50 %).



PRODUCTION

Tableau IV - Les étapes de l'oxydation partielle pour les technologies Texaco et Shell.

Étape	Technologie	Texaco Trempe	Shell Chaudière de récupération
1 - Production de gaz de synthèse (oxydation partielle)		$C_nH_m + (n/2)O_2 \rightarrow nCO + (m/2)H_2$ (6)	$C_nH_m + (n/2)O_2 \rightarrow nCO + (m/2)H_2$ (6)
2 - Conversion du CO en H₂ et CO₂ ; désulfuration		$nCO + nH_2O \rightarrow nCO_2 + nH_2$ (2bis) puis désulfuration	désulfuration puis $nCO + nH_2O \rightarrow nCO_2 + nH_2$ (2bis)
3 - Élimination du CO₂		Décarbonatation	Décarbonatation
4 - Purification de H₂		Méthanation <i>ou</i> PSA	Méthanation <i>ou</i> PSA
• Méthanation du CO et CO ₂ résiduaire		$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ (4)	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ (4)
ou		$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ (5)	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ (5)
• PSA*		Adsorption sélective	Adsorption sélective
Remarques			
- Pureté de H ₂		99,9 % (psa)	99,9 % (psa)
- Taux de récupération de H ₂ (à partir du gaz de synthèse)		85 à 88 % (psa)	85 à 88 % (psa)

*La décarbonatation n'est pas nécessaire si le gaz de purge du PSA à faible PCI (2 500 kJ/Nm³) peut être utilisé comme combustible dans l'unité.

Tableau V - Données économiques d'une unité d'oxydation partielle [1, 3].

Capacité	60 000 Nm ³ /h d'hydrogène (99,9 % volume) <i>soit 43 200 t/an de H₂</i>
Charge	Résidu sous vide (30 tonnes/h ±6 % selon la nature de la charge)
Schéma	PSA et unité de fractionnement d'air (F.A.)
Investissement	100 M€ (dont 30 M€ unité F.A.)
Coût fixe (entretien, personnel, frais généraux et assurances)	880 €/h (dont 260 €/h unité F.A.)
Consommation d'utilités	- Électricité 16 000 kWh/h (dont 13 000 kWh unité F.A.) - Vapeur -25 tonne de vapeur/h - Combustible -135 GJ/h - Catalyseur 66 €/h
Rendement énergétique	55 % en moyenne
Émissions de CO₂ par tonne d'hydrogène produite	15 tonnes en moyenne

Les étapes suivantes de décarbonatation et de purification de l'hydrogène sont identiques à celles déjà analysées précédemment.

en terme de consommation (et de production) d'utilités.

Investissement, consommation d'utilités et rendement énergétique

Dans le *tableau V*, les chiffres représentent une unité d'oxydation partielle standard. Des différences non négligeables ne sont pas à exclure, notamment

Conclusions et perspectives

Sur les bases technologiques solidement établies que l'on vient d'examiner, s'est développée une production de masse d'hydrogène. Cependant, la nécessité d'améliorer l'offre en réduisant les coûts continue à s'imposer fortement. Les grands



producteurs de gaz industriels ont ainsi fédéré, sur certains pôles industriels, la demande de leurs clients (« outsourcing »). Ils les livrent, par gazoducs, à partir d'unités de production d'hydrogène de grande taille. En matière d'effet d'échelle, une nouvelle étape vient d'être franchie avec l'unité de vaporeformage de Technip pour Syncrude Canada qui, en une seule ligne, produira 223 000 Nm³/h d'hydrogène et, en outre, 75 MW d'électricité. D'autres voies sont aussi développées pour abaisser encore le coût du gaz de synthèse, maillon essentiel de la production d'hydrogène.

Parmi celles-ci, le procédé Autotherme est probablement le plus intéressant. Son principal atout est de compenser (dans un même réacteur à lit fixe) les réactions endothermiques du vaporeformage par les réactions exothermiques de l'oxydation partielle. Dans ce procédé, le gaz naturel et l'oxygène sont mélangés en parallèle à de la vapeur d'eau avant d'être préchauffés. Ils sont ensuite dirigés vers le réacteur (catalyseur à base de nickel, pression de 20 à 60 bar et température de 900 à 1 100 °C) pour la production de gaz de synthèse. La composition typique du gaz obtenu est la suivante : H₂ 68 %, CO 20 %, CO₂ 10 %, un peu de CH₄ et de N₂. Il est à noter que le rapport H₂/CO peut être modifié (selon la charge) et que les émissions de NO_x sont nulles. Les étapes suivantes sont classiques : conversion, décarbonatation et PSA.

Ce procédé suscite beaucoup d'intérêt pour les grosses capacités et notamment la filière GtL. Sur cet axe, comme sur l'oxydation partielle, le coût de l'oxygène est un paramètre important ; c'est pourquoi des travaux considérables de R & D sont engagés sur le réacteur membranaire. Grâce à des membranes céramiques qui restent à valider en production industrielle, il serait possible d'éviter la dispendieuse étape du fractionnement d'air.

La filière Gtl est riche de potentiel car elle prétend être une alternative aux carburants conventionnels issus du pétrole ; elle conduit à deux familles de produits :

- des carburants proches des produits pétroliers par la voie Fischer-Tropsch,
- du méthanol.

Ce dernier est attrayant pour l'alimentation des piles à combustible car sa logistique est beaucoup plus simple que celle de l'hydrogène gazeux. Cependant, son caractère toxique est un handicap à une diffusion massive ; l'éthanol tiré de la biomasse pallierait à cet écueil, mais à un coût très élevé.

Les travaux de développement en cours sur l'hydrogène ex-gaz naturel se situent dans cette compétition émergente des ressources non-fossiles qui présentent l'avantage d'un bilan CO₂ flatteur.

Dans cette dynamique de la réduction des émissions de CO₂, un maintien de la position avantageuse du gaz naturel en matière de coût poussera encore plus vers de grosses unités où il est économiquement envisageable de procéder à la capture et à la séquestration du CO₂. L'effet d'échelle, grâce à une intéressante synergie, pourra aussi passer par une production combinée d'hydrogène et d'électricité. Comme l'illustrent bien les autres contributions à ce numéro spécial, nous entrons dans une période de stimulante compétition pour la production d'hydrogène. La prééminence des hydrocarbures ne se maintiendra que si :

- Le prix reste modéré, donc la ressource abondante, notamment pour le gaz naturel ;
- Les filières technologiques progressent pour réduire les coûts et émissions de CO₂.

Bibliographie

- [1] Bourbonneux G., *Production d'hydrogène, Procédés de transformation*, P. Leprince, Technip, 1998.
 - [2] Raimbault C., L'hydrogène industriel : synthèse, purification, *L'Act. Chim.*, mai 1997.
 - [3] Foster Wheeler, *Heavy oil Processing and Hydrogen Conference*, Conference at Noordwijk, The Netherlands, 1994.
- Chaumette P., Conversion du gaz naturel, *Revue de l'IFP*, sept./oct. 1996, 5.
 - Gas Processes 2000, *Hydrocarbon Processing*, avril 2000.
 - Yurum Y., *Hydrogen Energy System*, Kluwer Academic Publishers, 1995.
 - Hansen J.B., Large scale manufacture of DME – a new alternative diesel fuel from natural gas, *SAE paper*, 1995, 950063.
 - VCH: *Handbook of heterogeneous catalysis*, vol. 4, éd. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp et K. Kochloefl (« Steam reforming » section).
 - Rojey A., *Le gaz naturel. Production, traitement, transport*, Technip, 1994.
 - *La conversion chimique du gaz : acteurs, évolution récente et perspectives*, IFP, 1999.
 - L'hydrogène maillon essentiel du raffinage de demain, *Pétrole et Technique*, sept./oct. 1994, n° 390.
 - *Natural gas to liquids (Fischer-Tropsch)*, *Pétrole et Technique*, juillet/août 1998, n° 415.
 - Chem systems : *Competition among gas, oil & coal for ammonia, methanol and F-T liquids*, Presentation Eurogas 99, Bochum, Germany, mars 1999.
 - Options for refinery hydrogen, *SRI International*, février 1994, n° 212.
 - Worldwide refinery processing review, *Hydrocarbon Publishing*, 1st & 2nd Q, 1999.
 - Hydrogen production alternatives in IGCC plant, *Hydrocarbon Processing*, avril 1999.
 - Chauvel A., *Procédés de pétrochimie*, Technip, 1985.
 - Morris Ph., Baade W., *Outsourcing hydrogen*, Air products & chemicals, *Hydrocarbon Engineering*, february 2001.
 - Ratan S., *Advances in hydrogen technology*, Technip Benelux BV, AIChe Spring Meeting, Houston, 1999.



J.-P. Jonchère

Jean-Pierre Jonchère
et Colin Baudouin

travaillent à la direction
Économie de l'Institut
Français du Pétrole*.



C. Baudouin

* 1-4 avenue du Bois Préau,
92852 Rueil Malmaison.

E-mail : j-pierre.jonchere@ifp.fr