

Les méthodes de production d'hydrogène sont-elles vertes ?

Umit B. Demirci et Philippe Miele

Résumé

L'hydrogène moléculaire est peut-être l'un des vecteurs d'hydrogène les plus prometteurs dans notre recherche d'alternatives aux ressources fossiles. Malheureusement, il n'existe pas à l'état naturel et doit donc être produit à partir de sources variées comme par exemple le gaz naturel, la biomasse ou l'eau, et aujourd'hui, de nombreuses méthodes de production (thermiques, électrochimiques et biologiques) sont étudiées. Outre son potentiel énergétique, l'hydrogène moléculaire est considéré comme un vecteur d'énergie vert dans le sens où il peut être généré à partir de sources renouvelables et que sa combustion/oxydation ne génère que de l'eau. Néanmoins, pour être exact, son caractère vert doit prendre en compte les schémas de production. L'objectif principal de cet article est donc d'analyser l'impact écologique des principaux procédés de production d'hydrogène, en les comparant les uns aux autres sur la base des douze principes de la chimie verte. Globalement, il en ressort que la combinaison « matières premières renouvelables, méthodes biologiques ou électrochimiques, et énergies renouvelables (solaire, éolienne, hydraulique et géothermique) » confère au procédé de production d'hydrogène un caractère vert indéniable.

Mots-clés

Chimie verte, énergie, hydrogène, production.

Abstract

How green are the hydrogen production processes?

Molecular hydrogen is recognised as being one of the most promising fuels alternate to fossil fuels. Unfortunately it only exists combined with other elements like e.g. oxygen in the case of water and therefore has to be produced. Today various methods for producing molecular hydrogen are being investigated. Besides its energy potential, molecular hydrogen is regarded as being a green energy carrier because it can be produced from renewable sources and its combustion/oxidation generates water. However as it has to be produced its greenness merits a deeper discussion especially stressing on its production routes. The goal of the present article is to discuss the relative greenness of the various hydrogen production processes on the basis of the twelve principles of green chemistry. It is mainly showed that the combination "renewable raw materials, biological or electrochemical methods, and renewable energies (e.g. solar or wind)" undeniably makes the hydrogen production green.

Keywords

Green chemistry, energy, hydrogen, production.

La chimie serait responsable de nombre de problèmes liés à l'environnement et à la santé. Cette remarque est de Clark qui, dans un article consacré à ce sujet, discute des défis que la chimie verte pourrait relever, notamment pour améliorer l'image ternie de la chimie [1]. Poliakoff et Licence ajoutent que le plus grand défi pour les chimistes est l'élimination de tous les produits dangereux pour l'environnement, tout en s'interrogeant sur la façon de s'assurer que les composés synthétisés soient peu ou pas toxiques et rapidement biodégradables [2].

Introduit dans les années 1990, le concept de chimie verte aborde les problématiques de développement futur en termes de ressources et d'impact environnemental [2]. La chimie verte, qui a été définie au travers de douze principes [3] (encadré 1), tire sa force de la conception moléculaire du danger qui est alors une propriété inhérente de la molécule ou de ses métabolites [4]. Aujourd'hui incontournable, elle est l'une des clés majeures pour relever les défis pour un monde durable : croissance de la population, approvisionnement alimentaire, épuisement des ressources, réchauffement climatique, eau, pollution et énergie [4]. Atout du développement durable, la chimie verte est engagée dans le domaine énergétique par le développement des technologies ; ses douze principes sont suivis pour le développement de l'économie hydrogène, et en particulier des piles à combustible [4-5].

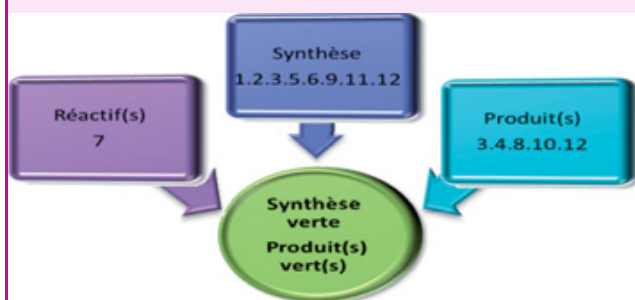
Dans la perspective du développement durable, le domaine de l'énergie est sans doute aujourd'hui – les médias aidant – celui qui a le plus d'impact sur l'opinion publique. En raison des importants volumes traités, l'énergie est accusée de problèmes environnementaux liés à sa production, son stockage et son utilisation. Ceci est particulièrement vrai pour les ressources fossiles comme le pétrole. Les énergies renouvelables ont deux objectifs : se substituer aux énergies fossiles et ne pas avoir d'impact sur l'environnement [6]. Notre avenir énergétique semble se construire autour de, non pas une seule énergie alternative, mais plusieurs [7]. L'hydrogène, pour la majorité des experts impliqués, est un vecteur d'énergie durable et Lancaster insiste sur deux spécificités vertes de l'hydrogène que sont la possibilité de le générer à partir de matières premières renouvelables et la génération d'eau comme produit de combustion ou d'oxydation [5]. Toutefois, le caractère vert de l'hydrogène mérite une discussion plus large incluant sa production puisque l'hydrogène moléculaire n'existe pas à l'état naturel. Après une section préliminaire introduisant les méthodes de production ainsi que les principes et les indicateurs de la chimie verte, nous aborderons principalement les caractères renouvelables et polluants des matières premières et l'adéquation des différents procédés de production d'hydrogène aux principes de la chimie verte.

Encadré 1 (d'après Anastas et Warner [3])

Les douze principes de la chimie verte

1. Prévenir la pollution en réduisant la production de déchets.
2. Économiser les atomes et les étapes de synthèse pour maximiser l'incorporation des matériaux utilisés au cours du procédé dans le produit final.
3. Concevoir des schémas de synthèse minimisant les dangers par l'utilisation de conditions douces et générer des produits peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.
4. Concevoir des produits chimiques efficaces mais peu ou pas toxiques.
5. Utiliser des solvants inoffensifs comme alternatives aux solvants, agents de séparation et auxiliaires de synthèse.
6. Améliorer l'efficacité énergétique et, en cela, définir, quand cela est possible, des méthodes de synthèse à température et à pression ambiante.
7. Utiliser des matières premières renouvelables à la place des ressources fossiles.
8. Réduire autant que possible la quantité de produits dérivés.
9. Favoriser l'utilisation de catalyseur sélectif.
10. Concevoir les produits en intégrant leur dissociation en produits de dégradation non nocifs à l'issue de leur utilisation, afin d'éviter leur persistance dans l'environnement.
11. Mettre au point des méthodologies d'analyse en temps réel afin de prévenir toute pollution.
12. Développer une chimie plus sûre pour prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux.

Ces douze principes (précisés dans les cadres) définissent, selon le schéma ci-dessous, les critères d'une synthèse chimique verte applicable à la production d'hydrogène.



Préliminaire

La production d'hydrogène

La production de l'hydrogène, dans ses aspects techniques, technologiques et économiques, est brièvement abordée ici, mais pour plus de détails, le lecteur est invité à consulter par exemple les références [6, 8-13], choisies parmi un très grand nombre.

L'hydrogène est produit à partir de ressources fossiles (charbon et pétrole), gaz naturel (composé essentiellement de méthane), biomasse (résidus de matières végétales et cultures spécifiquement consacrées à l'énergie) ou eau (figures 1 et 2). Les procédés de production de l'hydrogène à partir de ces sources peuvent être différenciés selon que la méthode soit thermique, électrochimique ou biologique (figure 1) [6, 11-12]. On peut distinguer dix procédés principaux : vaporeformage, oxydation partielle, thermolyse/gazéification, dissociation de l'eau par cycle thermochimique, électrolyse, électrolyse à haute température, photolyse, photobiologique, digestion anaérobie et micro-organismes photosynthétiques (tableau 1). Chacun de ces procédés est caractérisé par une source spécifique d'hydrogène, un besoin énergétique et une émission de sous-produits. Ces trois

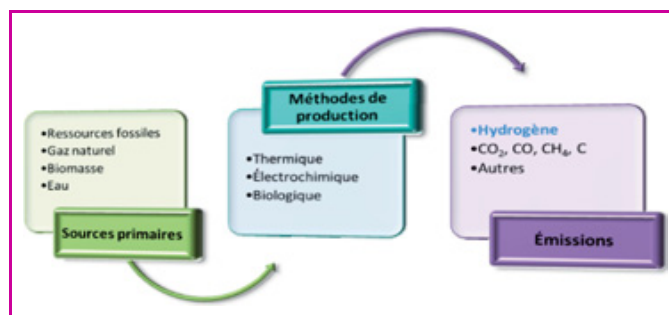


Figure 1 - Sources primaires d'hydrogène et méthodes de production.

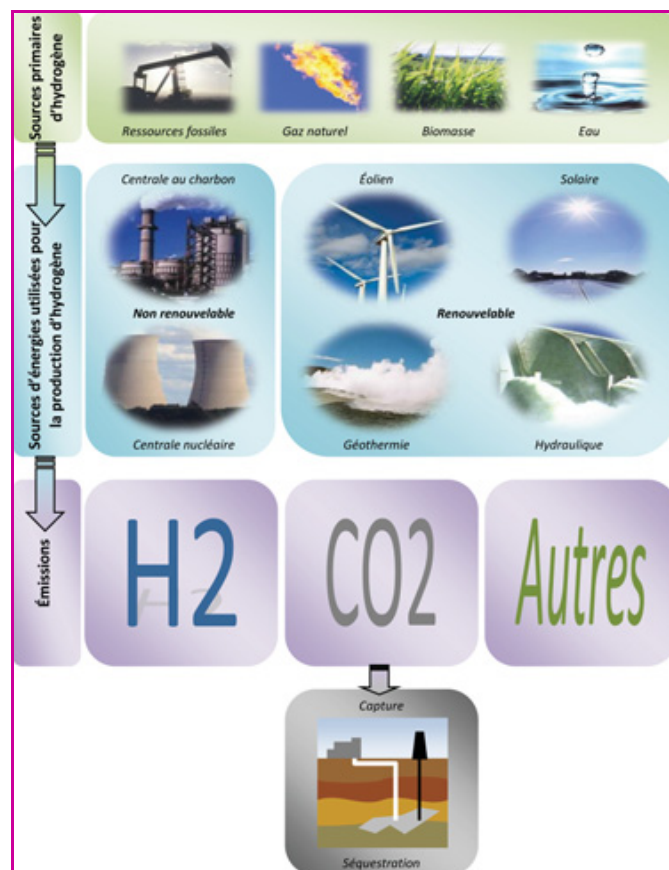


Figure 2 - Sources d'énergie pour la production d'hydrogène.

points, essentiels, sont discutés en rapport aux principes de la chimie verte. Du tableau 1 ressortent deux informations principales :

- le caractère énergivore des procédés thermiques et électrolytiques ;
- les émissions en dioxyde de carbone, gaz à effet de serre, avec les sources carbonées d'hydrogène.

Le premier point explique le coût élevé de l'hydrogène produit. Il est néanmoins souligné qu'actuellement l'électrolyse de l'eau reste beaucoup plus onéreuse que le vaporeformage du méthane avec capture et séquestration du CO₂ [9]. Concernant le second point, la solution envisagée actuellement est la capture et la séquestration du CO₂ [9, 11-13] (encadré 2).

La chimie verte au travers de douze principes et d'indicateurs

« Comment peut-on affirmer qu'un produit chimique ou qu'un procédé chimique est vert ? » Poliakoff et Licence

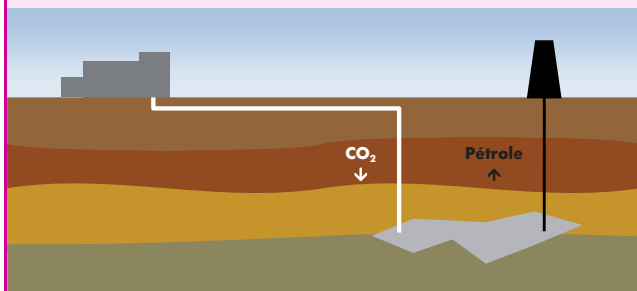
Tableau I - Sources, besoins énergétiques et émissions dans les différents procédés de production d'hydrogène [6, 10, 13].

^a HT : hautes températures ; HP : hautes pressions.^b Les émissions de produits connus pour être sains (comme O₂, H₂O...) ne sont pas indiqués.

Méthodes	Procédés de production	Sources d'hydrogène	Contraintes énergétiques et/ou chimiques ^a	Émissions secondaires ^b
Thermique	Vaporeformage	Gaz naturel (méthane)	HT et HP	CO ₂ , CO
	Oxydation partielle	Hydrocarbures	HT et HP	CO ₂ , CO, CH ₄ , C
	Thermolyse et gazéification	Biomasse, charbon	HT et HP	CO ₂ , CO, CH ₄ , C
	Dissociation de l'eau par cycle thermochimique	Eau	Chaleur (HT) de réacteurs nucléaires Auxiliaires de réaction (H ₂ SO ₄ , I ₂ , Br ₂ ...)	
Électrochimique	Électrolyse	Eau	Électricité	
	Électrolyse à haute température associée à un réacteur nucléaire	Eau	Électricité et chaleur (HT) de réacteurs nucléaires	
	Photolyse	Eau	Énergie solaire	
Biologique	Photobiologique	Eau	Algues sous l'action de la lumière solaire	
	Digestion anaérobie	Biomasse	HT	CO ₂ , CO
	Micro-organismes photosynthétiques	Biomasse	HT	CO ₂ , CO

Encadré 2 [9, 11-13]**Capture et séquestration du CO₂**

La capture et la séquestration du CO₂, un gaz à effet de serre, a pour objectif de contribuer à la lutte contre le réchauffement climatique en agissant, non pas en amont des émissions, mais en aval par le piégeage et l'empêchement de sa dispersion dans l'atmosphère. Des recherches sont menées pour mettre au point les voies optimales de capture et de séquestration du CO₂. Concernant la capture, la technologie est semblable à celles des installations de production d'hydrogène, d'ammoniaque et d'urée. Concernant la séquestration (stockage), plusieurs options sont envisagées : stockage sous l'océan, injection dans des aquifères salins profonds, injection dans des gisements d'hydrocarbures plus ou moins épuisés (*figure*) et injection dans des veines de houille. Dans le premier cas, le piégeage du CO₂ est définitif. Par contre, dans les deux autres cas, il est attendu une récupération accrue d'hydrocarbures, soit grâce à un effet bénéfique de la dissolution du CO₂ dans l'huile, soit par désorption du méthane.



rapportent que cette question laissa les chimistes quelque peu perplexes jusqu'à l'émergence des douze principes énoncés par Anastas et Warner [2-3] (*encadré 1*). Ces principes ont le mérite d'encadrer, sur le plan qualitatif, la production chimique dans toutes ses étapes. Toutefois, Poliakoff et Licence soulignent qu'il n'est pas attendu des nouveaux procédés chimiques qu'ils satisfassent systématiquement la totalité des douze principes, mais qu'une analyse détaillée fournisse une idée précise du caractère vert d'un procédé relativement à celui d'un autre [2]. Pour Mestres, la chimie verte, qui serait une philosophie, se décline en quatre objectifs [14] (*encadré 3*).

Les objectifs ou principes de la chimie verte fixent une ligne de conduite, mais il faut en outre des indicateurs afin de quantifier le caractère vert d'un produit ou d'un procédé chimique relativement à celui d'un autre. Constable *et al.*

Encadré 3 (d'après Mestres [14])**Les quatre objectifs de la chimie verte**

- I. Réduction de l'utilisation et de la génération de produits polluants au cours du procédé.
- II. Réduction de l'utilisation de produits chimiques dangereux.
- III. Réduction des effets dangereux des produits finaux.
- IV. Réduction de l'utilisation de matières premières épuisables et de ressources peu abondantes.

Il y a évidemment une correspondance entre les objectifs présentés ci-dessus et les principes de la chimie verte, qui peut être résumée selon les équivalences suivantes :

- I. 1, 2, 4, 5, 8, 9, 10, 11.
- II. 3, 5, 9, 12.
- III. 3, 4, 9, 10.
- IV. 7.

Le principe 6 relatif à l'optimisation de l'efficacité énergétique des procédés chimiques ne semble pas s'intégrer aux quatre objectifs listés dans le présent encadré.

rapportent qu'un certain nombre d'indicateurs ont été proposés depuis l'énoncé des douze principes [15]. Les indicateurs les plus communs ont alors été explorés et comparés : le rendement massique effectif, le facteur environnement ou facteur E, l'économie d'atomes et l'efficacité carbone (*encadré 4*). Ces indicateurs peuvent être appliqués à toute réaction chimique, donc aux méthodes

Encadré 4 (d'après Constable *et al.* [15])**Quelques indicateurs de la chimie verte**

- Rendement massique effectif RMA (*Effective mass yield*) :
RMA (%) = $100 \times \sum m_j' / \sum m_i$
- Facteur E ou facteur environnement (*E-factor*) :
 $E = M^{\text{déchets}} / M$
- Économie d'atomes EA (*Atom economy*) :
EA = $100 \times \sum m w_j' / \sum m w_i$
- Efficacité carbone EC (*Carbon efficiency*) :
EC = $100 \times (\sum n_j' \times N c_j') / (\sum n_i \times N c_i)$

avec m_i , la masse du réactif non bénin i ; m_j' , la masse du produit de réaction j ; $M^{\text{déchets}}$, la masse totale de déchets ; M , la masse de produit ; $m w_i$, la masse moléculaire du réactif i ; $m w_j'$, la masse moléculaire du produit j ; n_i , le nombre de moles du réactif i ; n_j' , le nombre de moles du produit j ; $N c_i$, le nombre d'atomes de carbone dans le réactif i ; et $N c_j'$, le nombre d'atomes de carbone dans le produit j .

Tableau II - Valeurs maximales^a pour les indicateurs – rendement massique effectif (RMA), facteur environnement (E), économie d'atomes (EA) et efficacité carbone (EC) – appliquées aux différents procédés de production d'hydrogène.

^a En supposant que le rendement de production d'hydrogène soit de 100 % pour tous les procédés et toutes les sources d'hydrogène ; à noter que les valeurs réelles de rendement n'ont pas été prises en compte du fait de la trop grande différence dans les efforts consacrés à l'amélioration de chacun des procédés.

^b Tous les produits secondaires (O₂, CO, CO₂, etc.) sont considérés ici comme déchets.

^c Méthane (16 g.mol⁻¹) considéré ici comme référence du gaz naturel ; butane (58 g.mol⁻¹) comme représentant des hydrocarbures ; cellulose (C₆H₁₀O₅)_{2 500} (405 000 g.mol⁻¹) comme exemple de biomasse.

^d S'il est supposé que les auxiliaires de réaction sont intégralement récupérés et recyclés.

Méthodes	Procédés de production	Sources d'hydrogène	RMA	E ^b	EA	EC
Thermique	Vaporeformage	Méthane ^c	25 %	5,5	15 %	0 %
	Oxydation partielle	Butane ^c	18 %	11,2	8 %	0 %
	Thermolyse et gazéification	Cellulose ^c	6 %	15,2	6 %	0 %
	Cycle thermo-chimique	Eau	11 % ^d	8,0	11 %	-
Électrochimique	Électrolyse	Eau	11 %	8,0	11 %	-
	Électrolyse à haute température	Eau	11 %	8,0	11 %	-
	Photolyse	Eau	11 %	8,0	11 %	-
Biologique	Photobiologique	Eau	11 %	8,0	11 %	-
	Digestion anaérobie	Cellulose ^c	6 %	15,2	6 %	0 %
	Micro-organismes photosynthétiques	Cellulose ^c	6 %	15,2	6 %	0 %

de production d'hydrogène discutées ci-avant. Le *tableau II* présente les valeurs maximales que peuvent donner ces indicateurs (en supposant un rendement théorique en production d'hydrogène à partir de toute matière première de 100 %), et il en ressort les observations suivantes :

- les valeurs de rendement massique effectif calculées pour le vaporeformage et l'oxydation partielle sont très supérieures à celles des autres procédés et ceci s'explique par l'intervention dans la réaction des réactifs bénins H₂O et O₂ mais pas dans les calculs ;

- les procédés utilisant des sources carbonées d'hydrogène ont évidemment un facteur environnement élevé du fait des émissions de CO/CO₂ ; à noter que les valeurs données pour les procédés impliquant l'eau ne sont pas significatives puisque le « déchet » en question n'est autre que l'oxygène moléculaire ;

- la valeur quantifiant l'économie d'atomes correspond en fait au pourcentage d'atomes d'hydrogène contenus dans la source d'hydrogène (par exemple l'eau), ou dans l'ensemble des réactifs nécessaires à la production d'hydrogène (par exemple le méthane et l'eau en vaporeformage) ;

- l'hydrogène étant le produit de réaction, l'efficacité carbone est évidemment nulle pour toutes les sources carbonées d'hydrogène ; cet indicateur ne s'applique pas à l'eau.

Cette première analyse montre que globalement les procédés utilisant l'eau comme source d'hydrogène ont un caractère relativement plus vert que ceux utilisant des sources carbonées. Cette première analyse est complétée dans la discussion suivante en utilisant des indicateurs qualitatifs.

Productions d'hydrogène, vertes ?

L'hydrogène répond parfaitement aux critères définis par le principe 4 de la chimie verte, étant un vecteur d'énergie particulièrement efficace et un gaz non toxique. Concernant le caractère dangereux lié à son inflammabilité et à son explosivité, pour de nombreux acteurs impliqués dans la production d'hydrogène, celui-ci ne serait pas plus dangereux que les hydrocarbures (gaz ou liquides) mais serait différent, et en cela son utilisation requerrait une éducation [9, 11-12].

C'est donc la production de l'hydrogène qui est un des facteurs clés du développement de l'hydrogène vecteur

d'énergie. Produire l'hydrogène est une chose mais produire l'hydrogène selon un procédé vert en est une autre. Cette dernière remarque est importante puisque comme le soulignait Sillion : « *le chimiste doit consolider sa démarche par la prise en compte de l'aspect sociétal et pouvoir apprécier les gains environnementaux de son action* » [16]. Pour Mestres, les principaux objectifs de la chimie verte sont le processus chimique et les produits finaux [14]. Dès lors, pour juger du caractère vert de l'hydrogène vecteur d'énergie, il semble naturel de se baser sur les principes de la chimie verte qui cadrent toutes les étapes de production d'un produit chimique [3].

Sources d'hydrogène

Sources renouvelables ?

La diversité de matières premières utilisables (voir ci-avant) est d'autant plus intéressante qu'elle permet de produire d'hydrogène presque partout dans le monde, mais ceci suppose une égalité dans l'accès à l'énergie à travers le monde, ce qui est un élément à considérer dans une approche verte de l'économie de l'hydrogène [4]. Dans le contexte de la chimie durable, le choix de la matière première est crucial et sa nature introduit un nouvel indicateur : la renouvelabilité de la matière première. Horváth et Anastas précisent qu'un des défis les plus importants de la recherche pour une chimie verte est la valorisation de la biomasse (ou des « déchets » de la nature) en produits industriels [17]. Il est évident pour Poliakov et Licence [2] ainsi que pour Scharlemann et Laurance [18] que la biomasse considérée doit être à finalité non alimentaire. Ainsi, le gaz naturel (ou méthane) généré par la décomposition de déchets organiques et de biomasse non alimentaire, tous deux renouvelables, répondent de manière satisfaisante à la notion de durabilité. À celui-ci peut s'ajouter l'eau puisque ses réserves sont inépuisables. Par contre, les ressources fossiles comme le charbon ou le pétrole sont limitées et non renouvelables, et sont émettrices de dioxyde de carbone, le principal gaz à effet de serre. Néanmoins, certains des acteurs impliqués dans la production d'hydrogène insistent sur la place importante du charbon dans le développement d'un futur énergétique basé sur l'hydrogène, puisque cette matière première a actuellement l'avantage d'être bon marché [12] et d'avoir des ressources encore abondantes (900 x 10⁹ t) [19].

Sources émettrices de CO₂

Une autre caractéristique essentielle des matières premières pour l'hydrogène est la présence ou non de carbone dans leur structure moléculaire en raison de la production de CO₂ dans le procédé. Les *tableaux I* et *II* montrent que tous les procédés impliquant la biomasse, le charbon ou les hydrocarbures produisent du CO₂ (efficacité carbone de 0 %). En outre, la prise en compte de la toxicité de sous-produits devrait être tout aussi importante que l'est celle de la diminution de la toxicité intrinsèque du produit [17]. Il est ici important de distinguer la biomasse et le gaz naturel, du charbon et des hydrocarbures.

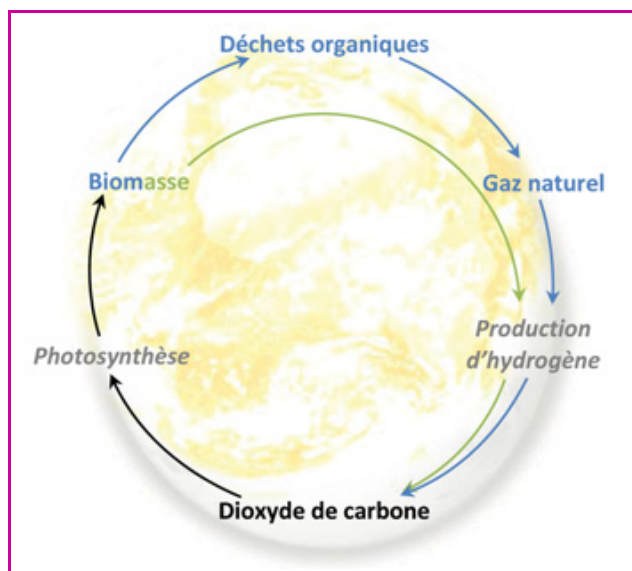


Figure 3 - Le dioxyde de carbone des matières premières carbonées renouvelables.

• La biomasse est naturellement produite grâce au procédé de photosynthèse consommant du dioxyde de carbone (172×10^9 t [19]). Dès lors, toute molécule de CO_2 émise par conversion de la biomasse en hydrogène devrait théoriquement être consommée pour la production d'une nouvelle biomasse (figure 3). D'après Orecchini et Bocci, avec la biomasse comme matière première, l'hydrogène produit par toute méthode, qu'elle soit thermique, électrochimique ou biologique, pourra s'intégrer dans un cycle fermé de ressources énergétiques [6] (figure 4). Ceci s'applique aussi à l'eau. De tels cycles fermés seraient écologiquement neutres et durables à la condition que les besoins énergétiques à l'application des méthodes de production soient renouvelables (électricité d'origine solaire, éolienne, géothermique ou hydraulique) ou non producteurs de CO_2 (nucléaire). Néanmoins, Orecchini et Bocci restent prudents et précisent que l'utilisation de la biomasse a des impacts positifs (absence d'émissions additionnelles de CO_2 , prévention de l'érosion, épuration des sols contaminés, augmentation de la biodiversité, etc.) et négatifs (pollutions causées par des engrais chimiques, déforestation, utilisation excessive d'eau, maladies, etc.) [6]. De plus, l'émission de gaz à effet de serre est une réalité dans toutes les étapes du schéma de production d'hydrogène (au sens large), de la collecte des matières premières à la distribution de l'hydrogène en passant par les différentes étapes

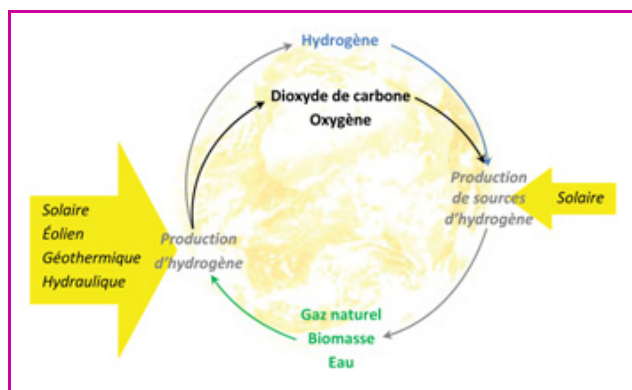


Figure 4 - Cycle fermé de ressources énergétiques (d'après [6]).

d'acheminement, d'éventuels traitements et de production. En d'autres termes, l'implication de la biomasse dans le domaine de l'énergie devra se faire raisonnablement pour ne pas, dans une transition effrénée et incontrôlée au « tout biomasse », ruiner les bénéfices environnementaux en termes de durabilité, de renouvelabilité et de caractère vert de son utilisation.

• Un raisonnement similaire peut s'appliquer au méthane du gaz naturel (figure 3) si celui-ci est issu de sources renouvelables. Le méthane se forme à partir de différentes sources, qu'elles soient anthropogéniques (sites d'enfouissement de déchets, exploitations minières, gazières et pétrolières, élevages animaliers, culture du riz, combustion de biomasse, traitement des eaux usées et des déchets humains, et certains procédés industriels) ou naturelles (marais et terres inondées, hydrates marins et terrestres, pergélisol*, termites, sédiments) [20-21]. Les émissions globales de méthane d'origine naturelle sont évaluées à environ 40 % [20]. À la liste de sources naturelles données ci-avant s'est très récemment ajoutée une nouvelle : les plantes terrestres. Keppler *et al.* ont montré que le méthane est facilement formé *in situ* par les plantes [22]. Cette étude a suscité un débat puisque le méthane est un gaz à effet de serre dont l'impact sur le réchauffement climatique est loin d'être négligeable (23 fois le potentiel de réchauffement de CO_2). Très récemment, Dessus *et al.* ont publié un article assez alarmiste, recommandant de ne pas oublier le méthane dans la lutte contre le réchauffement climatique et montrant l'impact crucial de ce gaz à effet de serre [23]. Il y a aujourd'hui une certaine unanimité sur l'obligation de réduire les émissions anthropogéniques de méthane et deux pistes sont précisément étudiées : une action en amont avec une réduction à la source des émissions, et une action en aval avec une capture du gaz pour l'utiliser comme vecteur d'énergie (combustible direct ou source d'hydrogène ou de méthanol) [21, 24]. Börjesson et Mattiasson montrent par exemple que l'utilisation du méthane issu des déchets organiques d'origine animale est doublement favorable de par une réduction des émissions de méthane et une réduction des émissions de CO_2 par rapport à un combustible fossile [25]. Ainsi, comparé aux combustibles fossiles, le méthane serait vert comme la biomasse et ne devrait pas être considéré comme ayant un effet de serre additionnel. La situation est inverse pour les ressources fossiles, émettrices de CO_2 contribuant à l'effet de serre additionnel. Néanmoins, des actions sont aujourd'hui menées pour remédier à ces émissions néfastes. La solution envisagée est de capturer et séquestrer le CO_2 émis au cours de la production d'hydrogène.

Le dioxyde de carbone n'est pas le seul produit secondaire et peut être accompagné de monoxyde de carbone, de méthane et de carbone. Ces autres produits de réaction ne seront pas discutés en détail ici car il existe des moyens de réduire, voire d'empêcher leurs émissions. Le monoxyde de carbone est l'un des deux constituants du gaz de synthèse issu du reformage du méthane. Celui-ci peut-être converti, en présence d'eau, en CO_2 avec génération d'hydrogène (réaction de « water gas shift »). Dès lors, on peut concevoir que cette conversion puisse s'appliquer à tous les procédés de production d'hydrogène émettant du CO. Le méthane généré au cours de la production d'hydrogène peut être récupéré pour être ensuite vaporeformé en hydrogène. Enfin, le carbone solide peut être récupéré pour être par exemple utilisé comme matériau de pile à combustible [26]. Néanmoins, la nature renouvelable ou non renouvelable de la source d'hydrogène conditionne la considération du principe 8. Par exemple, le méthane

comme produit dérivé issu de la transformation de la biomasse en hydrogène et le méthane comme produit dérivé issu de la transformation d'un hydrocarbure en hydrogène s'opposent, les deux pouvant être capturés et vaporeformés en hydrogène et dioxyde de carbone. Par contre, le CO₂ n'a pas d'effet additionnel dans le premier cas, mais en a dans le second. De fait, il convient d'analyser les indicateurs facteur environnement et efficacité carbone (*tableau II*) avec précaution, selon que la nature de la source d'hydrogène est renouvelable ou non.

Procédés de production d'hydrogène

Procédés biologiques

Les procédés biologiques de production de l'hydrogène peuvent se classer en trois catégories [6, 9, 11-12, 27-28] (*tableau I*) :

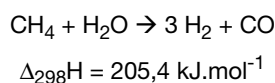
- la biophotolyse de H₂O en H₂ par des algues (par exemple algues vertes unicellulaires) et des cyanobactéries,
- la photodécomposition de biomasse par des bactéries,
- la digestion anaérobie (fermentation) de biomasse par des bactéries.

À noter qu'une quatrième catégorie peut s'ajouter aux précédentes : le système hybride combinant bactéries photosynthétiques et bactéries anaérobies. Pour tous ces procédés de production, la matière première (eau ou biomasse) est renouvelable et ce sont des (micro)organismes naturels qui sont le siège des réactions biologiques/chimiques. Les métabolites principalement produits sont, outre H₂, du CO₂ et du O₂, le CO₂ étant nécessaire à la photosynthèse (*figure 3*).

Il est donc indéniable que les procédés biologiques sont verts.

Procédés thermiques et électrochimiques

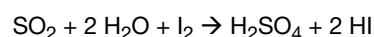
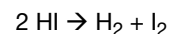
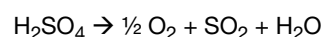
Parmi les différentes méthodes de production d'hydrogène, les procédés thermiques sont les plus étudiés et les plus aboutis [9, 12]. De nombreux procédés sont étudiés ou développés, quatre d'entre eux étant cités dans le *tableau I*. Les matières premières utilisées sont nombreuses et variées : hydrocarbures, charbon, gaz naturel, biomasse et eau. Le procédé le plus commun est le vaporeformage du gaz naturel :



Ce procédé consiste à transformer cette matière première en gaz de synthèse (mélange H₂, CO, CO₂, CH₄ et H₂O) par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur au nickel, cette transformation ayant lieu à haute température (840-950 °C) et à pression modérée (20-30 bars) [8-10, 12-13]. Le procédé nécessite une désulfurisation du gaz naturel et d'importants besoins énergétiques. En fait, les procédés thermiques sont évidemment consommateurs d'énergie, qui peut être fournie par la matière première. Par exemple, l'oxydation partielle des hydrocarbures s'opère à des températures de 1 200-1 500 °C et à des pressions de 20 à plus de 100 bars [9-10, 13]. Concernant le procédé de thermolyse/gazéification du charbon ou de la biomasse, celui-ci se fait en plusieurs étapes, où des températures allant jusque 1 000 °C sont atteintes [6, 12].

Le nucléaire est un acteur majeur, notamment en France, pour les besoins en énergie des procédés thermiques et électrochimiques. Plusieurs méthodes reposant sur le

nucléaire (électricité et/ou chaleur) sont développées. La technologie de production d'hydrogène la plus viable utilisant l'énergie nucléaire (électricité) est l'électrolyse conventionnelle à basse température (< 100 °C) [8-9, 12, 29]. Deux autres méthodes, dont les applications potentielles sont estimées à plus long terme [12], sont l'électrolyse (H₂O → H₂ + ½ O₂) à haute température (jusque 1 100 °C) utilisant la chaleur nucléaire en plus de l'électricité, et les cycles thermo-chimiques mettant en jeu des réactions chimiques à haute température (450-1 000 °C) [13] :



Le *tableau I* présente un dernier procédé électrochimique, la photolyse (ou photoélectrolyse), qui permet de produire l'hydrogène par dissociation de l'eau par illumination d'un semi-conducteur immergé dans un électrolyte aqueux [9, 12]. D'après Bockris, l'hydrogène ainsi produit pourrait être à terme viable et représenter 50 % des besoins en hydrogène [30].

Les procédés thermiques et électrochimiques discutés ci-dessus (excepté la photolyse) nécessitent des besoins énergétiques significatifs (températures proches des 1 000 °C), ce qui est contradictoire aux principes 3 et 6 de la chimie verte qui préconisent respectivement l'utilisation de conditions douces et une meilleure efficacité énergétique. À cela s'ajoute le fait que le nucléaire ne fait pas l'unanimité sur des considérations environnementales et de sûreté et qu'il utilise des ressources épuisables comme l'uranium. Par contre, ce discours est à nuancer quand l'électricité utilisée est renouvelable. Les sources primaires d'énergie comme le solaire, l'éolien, le géothermique ou l'hydraulique permettent de produire une énergie renouvelable durable. En conséquence, si c'est cette électricité qui est utilisée pour générer l'hydrogène *via* les procédés thermiques ou électrochimiques, les critères définis pour la chimie verte devraient être remplis. Granovskii *et al.* suggèrent qu'en termes de réduction des émissions de polluants atmosphériques, l'hydrogène produit par électrolyse assistée d'énergie solaire (ou éolienne) serait plus avantageuse que l'hydrogène généré par vaporeformage du méthane [31]. Ils ajoutent que même les technologies solaires, éoliennes, géothermiques et hydrauliques seront à l'origine d'émissions de polluants atmosphériques, ces émissions étant dues à l'élaboration des matériaux de fabrication et à leur transport.

Bilan

En accord avec l'idée de Poliakov et Licence, le caractère vert d'une technologie de production d'hydrogène est à discuter à la lumière des douze principes [2]. L'analyse, plutôt qualitative, du caractère vert des procédés de production d'hydrogène est donc synthétisée par le *tableau III* qui donne un aperçu global du respect des principes pour chacun de ces procédés, sachant que dans cette analyse l'énergie nécessaire est considérée comme étant d'origine nucléaire. Plusieurs observations émergent de ce tableau :

- Les procédés photolytiques et photobiologiques, fondés sur l'utilisation de la biomasse, de l'énergie solaire et des algues pour le second procédé, sont relativement verts.
- Les procédés électrolytiques, biologiques et thermiques utilisant des matières premières renouvelables peuvent être

Tableau III - Comparaison des procédés de production d'hydrogène sur la base des douze principes de la chimie verte, si les besoins énergétiques sont d'origine nucléaire.

n.a. : non abordé.

Méthodes de production	Procédés de production	Principes de la chimie verte												
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	
Thermique	Vaporeformage	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	n.a.	✓	n.a.	n.a.	
	Oxydation partielle	✗	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✗	n.a.	✓	n.a.	n.a.	
	Thermolyse et gazéification	Charbon	✗	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✗	n.a.	✓	n.a.	n.a.
		Biomasse	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	n.a.	✓	n.a.	n.a.
	Cycle thermochimique	✓	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✓	n.a.	✓	n.a.	n.a.	
Électrochimique	Électrolyse	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✓	n.a.	✓	n.a.	n.a.	
	Électrolyse à haute température	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	n.a.	✓	n.a.	n.a.	
	Photolyse	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	n.a.	✓	n.a.	n.a.	
Biologique	Photobiologique	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	n.a.	✓	n.a.	n.a.	
	Digestion anaérobie	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	n.a.	✓	n.a.	n.a.	
	Micro-organismes photosynthétiques	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓	n.a.	✓	n.a.	n.a.	

Tableau IV - Comparaison des procédés de production d'hydrogène sur la base des douze principes de la chimie verte, si les besoins énergétiques sont d'origine renouvelable (solaire, éolienne, géothermique ou hydraulique).

n.a. : non abordé, h.p. : hors propos.

Méthodes de production	Procédés de production	Principes de la chimie verte												
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	
Thermique	Vaporeformage	✓	✓	✗	✓	✓	✓	✓	✓	n.a.	✓	n.a.	n.a.	
	Oxydation partielle	✗	✓	✗	✓	✓	✓	✗	✗	n.a.	✓	n.a.	n.a.	
	Thermolyse et gazéification	Charbon	✗	✓	✗	✓	✓	✓	✗	✗	n.a.	✓	n.a.	n.a.
		Biomasse	✓	✓	✗	✓	✓	✓	✓	✓	n.a.	✓	n.a.	n.a.
	Cycle thermochimique	h.p.	h.p.	h.p.	h.p.	h.p.	h.p.	h.p.	h.p.	h.p.	h.p.	h.p.	h.p.	
Électrochimique	Électrolyse	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	n.a.	✓	n.a.	n.a.	
	Électrolyse à haute température	h.p.	h.p.	h.p.	h.p.	h.p.	h.p.	h.p.	h.p.	h.p.	h.p.	h.p.	h.p.	
	Photolyse	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	n.a.	✓	n.a.	n.a.	
Biologique	Photobiologique	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	n.a.	✓	n.a.	n.a.	
	Digestion anaérobie	✓	✓	✗	✓	✓	✓	✓	✓	n.a.	✓	n.a.	n.a.	
	Micro-organismes photosynthétiques	✓	✓	✗	✓	✓	✓	✓	✓	n.a.	✓	n.a.	n.a.	

considérés comme étant relativement verts, sous réserve du contrôle des sources énergétiques.

- Les procédés thermiques basés sur l'utilisation de ressources fossiles sont les moins verts à cause de la génération de dioxyde de carbone pouvant contribuer à l'effet de serre additionnel, sauf si les unités sont équipées pour capter et stocker le CO₂.

Il peut être intéressant de présenter un tableau semblable en ne considérant que des énergies renouvelables d'origine solaire, éolienne, géothermique et hydraulique à la place d'une énergie d'origine nucléaire (tableau IV). Les procédés photolytique et photobiologique restent des procédés efficaces en termes de chimie verte. Les autres procédés peuvent être considérés comme étant tout aussi intéressants puisque, comme cela a été souligné précédemment, leurs besoins énergétiques sont en général placés au second plan quand l'énergie est de nature renouvelable [9, 11-12, 31]. Les procédés basés sur le nucléaire ne seraient plus envisagés avec les énergies renouvelables.

L'analyse présentée ici rejoint assez fidèlement l'opinion générale des acteurs de l'hydrogène. Il est notamment reporté que la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau à partir d'électricité fournie par les énergies renouvelables et les procédés biologiques devrait à moyen/long termes remplacer les procédés de vaporeformage et d'électrolyse de l'eau assistée de l'électricité nucléaire [9, 12]. Cette transition est indispensable des points de vue de la chimie verte et du développement durable mais ne pourra se faire que si ces technologies deviennent compétitives et viables. Aussi la possibilité de produire l'hydrogène à partir de matières premières renouvelables (gaz naturel, biomasse et eau) et d'énergies renouvelables sera la grande force de

l'hydrogène, permettant une production d'hydrogène dans toute région de la planète. Ces procédés devraient aussi permettre de tendre vers les objectifs consommation nulle en énergies non renouvelables et absence d'impact sur l'environnement (figure 4) [6].

Conclusion

L'objectif principal de cet article était d'analyser le caractère vert des principaux procédés de production d'hydrogène, en les comparant les uns aux autres, sur la base des principes de la chimie verte. On peut les classer dans l'ordre suivant en fonction de leur adéquation croissante aux douze principes :

1. les procédés basés sur l'utilisation de ressources fossiles ;
2. la combinaison matières premières renouvelables (gaz naturel, biomasse et eau), méthodes biologiques ou électrochimiques, et énergies renouvelables (solaire, éolienne, hydraulique et géothermique) ;
3. les procédés photolytiques et photobiologiques, respectant tous les principes de la chimie verte.

Bien que relativement verts, ces procédés ne sont pas compétitifs et économiquement viables à l'heure actuelle. De plus, ils sont confrontés à des difficultés techniques qui freinent leur développement. Aussi, adopter l'hydrogène comme vecteur d'énergie demande de le stocker, de le distribuer et d'assurer la sécurité de son utilisation. Toutes ces difficultés mériteraient tout autant que sa production d'être discutées relativement au concept de chimie verte. Ces aspects, plus particulièrement le stockage de l'hydrogène, pourraient faire l'objet de discussion(s) complémentaire(s).

Remerciements

Nous remercions vivement Bernard Sillion (Service central d'analyse, CNRS) pour la discussion que nous avons eue, sa lecture critique du manuscrit et les suggestions apportées visant à l'améliorer.

Notes et références

- Umit B. Demirci a publié en mars 2009 un article en anglais sur ce sujet dans la revue *Environment International* : How green are the chemicals used as liquid fuels in direct liquid-feed fuel cells? (2009, 35(3), p. 626).
- * *Pergélisol* : couche profonde d'un sol gelé en permanence.
- [1] Clark J.H., Green chemistry: challenges and opportunities, *Green Chem.*, **1999**, 1(1), p. 1.
 - [2] Poliakoff M., Licence P., Green chemistry, *Nature*, **2007**, 450, p. 810.
 - [3] Anastas P.T., Warner J., *Green chemistry: theory and practice*, Oxford University Press, Londres, **1998**.
 - [4] Anastas P.T., Meeting the challenges to sustainability through green chemistry, *Green Chem.*, **2003**, 5(2), p. G29.
 - [5] Lancaster M., *Green chemistry: an introductory text*, RSC Paperbacks, RSC, Cambridge, **2002**.
 - [6] Orecchini F., Bocci E., Biomass to hydrogen for the realization of closed cycles of energy resources, *Energy*, **2007**, 32, p. 1006.
 - [7] Tollefson J., Not your father's biofuels, *Nature*, **2008**, 451, p. 880.
 - [8] Numéro thématique « L'hydrogène, carburant de demain ? », *L'Act. Chim.*, déc. **2001**.
 - [9] Association Française de l'Hydrogène (AFH2), www.afh2.org.
 - [10] L'hydrogène, les nouvelles technologies de l'énergie, *Clefs CEA*, **2005**, 50-51 (pdf téléchargeable librement sur www.cea.fr/energie/l_hydrogene_les_nouvelles_technologies_de_l_ene).
 - [11] United States Department of Energy (US DOE), Energy Efficiency and Renewable Energy (EERE), www.eere.energy.gov.
 - [12] National Hydrogen Association, www.hydrogenassociation.org.
 - [13] Darkrim-Lamari F., Malbrunot P., Combustible hydrogène : production, *Techniques de l'Ingénieur*, **2006**, réf. BE8565.
 - [14] Mestres R., A brief structured view of green chemistry issues, *Green Chem.*, **2004**, 6(1), p. G10.
 - [15] Constable D.J.C., Curzons A.D., Cunningham V.L., Metrics to "green" chemistry - which are the best?, *Green Chem.*, **2002**, 4(6), p. 521.
 - [16] Sillion B., La chimie pour un développement durable : pourquoi et comment ?, *L'Act. Chim.*, **2008**, 316, p. 3.
 - [17] Horváth I.T., Anastas P.T., Innovations and green chemistry, *Chemical Reviews*, **2007**, 107(6), p. 2169.

- [18] Scharlemann J.P.W., Laurance W.F., How green are biofuels?, *Science*, **2008**, 319, p. 43.
- [19] Olah G.A., Goeppert A., Prakash C.K.S., *Beyond oil and gas: the methanol economy*, Wiley-VCH, **2006**.
- [20] US Environmental Protection Agency, www.epa.gov/methane/index.html.
- [21] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), www.ipcc.ch.
- [22] Keppler F., Hamilton J.T.G., Braß M., Röckmann T., Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions, *Nature*, **2006**, 439, p. 187.
- [23] Dessus B., Laponche B., Le Treut H., Effet de serre, n'oublions pas le méthane, *La Recherche*, **2008**, 417, www.larecherche.fr/content/recherche/article?id=22859.
- [24] Methane to Markets Partnership, www.methanetomarkets.org.
- [25] Börjesson P., Mattiasson B., Biogas as a resource-efficient vehicle fuel, *Trends Biotechnol.*, **2008**, 26, p. 7.
- [26] Serban M., Lewis M.A., Marshall C.L., Doctor R.D., Hydrogen production by direct contact pyrolysis of natural gas, *Energy Fuels*, **2003**, 17, p. 705.
- [27] Chum H.L., Overend R.P., Biomass and renewable fuels, *Fuel Process. Technol.*, **2001**, 71, p. 187.
- [28] Chader S., Hacene H., Belhamel M., Agathos S., *Revue des Énergies Renouvelables*, **2007**, 10(4), p. 497.
- [29] Schultz P., Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, *L'Act. Chim.*, **2002**, 249, p. 3.
- [30] Bockris J.O'M., Hydrogen no longer a high cost solution to global warming: new ideas, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**, 33, p. 2129.
- [31] Granovskii M., Dincer I., Rosen M.A., Air pollution reduction via use of green energy sources for electricity and hydrogen production, *Atmos. Environ.*, **2007**, 41, p. 1777.



U.B. Demirci

Umit B. Demirci (auteur correspondant) est maître de conférences et **Philippe Miele** est professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1* et directeur du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, Villeurbanne**.



P. Miele

* Université de Lyon, F-69003 Lyon ; Université Claude Bernard Lyon 1, F-69003 Lyon.

** CNRS UMR 5615, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, F-69622 Villeurbanne Cedex.
Courriels : Umit.Demirci@univ-lyon1.fr, Philippe.Miele@univ-lyon1.fr

les éditions d'île de france

102 avenue Georges Clemenceau - 94700 MAISONS ALFORT

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00