

Dossier de veille – Production
d'hydrogène – Procédés actuels
et futurs, tendances dans le
domaine de la recherche



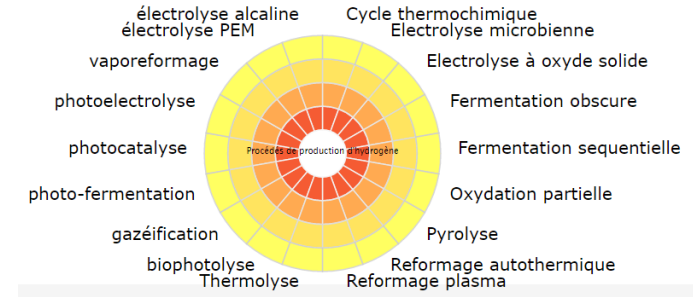
Production d'hydrogène – Procédés actuels et futurs, tendances dans le domaine de la recherche

Sommaire

[P. 3 Rappel du contexte](#)

[P. 4 Les différents procédés de production d'hydrogène](#)

[P. 34 Tendances dans la recherche sur les différents procédés de production d'hydrogène \(période 2015-2019\)](#)



Résumé

L'hydrogène est de plus en plus envisagé comme une solution alternative, complémentaire à la batterie, pour stocker de l'énergie et pallier l'intermittence des énergies renouvelables, pour alimenter des véhicules électriques à pile à combustible, pour la production stationnaire d'électricité et de chaleur (cogénération) et pour la décarbonation de l'industrie.

La production d'hydrogène, à un coût compétitif et avec un procédé respectueux de l'environnement, est un enjeu clé pour le développement de cette filière émergente.

Si les procédés de production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures tels que le vaporeformage sont les plus employés industriellement aujourd'hui en raison de leurs maturités technique et économique, ils ont l'inconvénient d'être fortement émetteurs de gaz à effets de serre. L'électrolyse et notamment l'électrolyse alcaline est la solution la plus prometteuse à court terme pour remplacer largement les procédés de production à partir d'hydrocarbures en raison d'une maturité technique et économique élevée. Cependant, pour que l'électrolyse soit un procédé respectueux de l'environnement, il est indispensable que l'électricité utilisée dans le procédé soit d'origine renouvelable.

Aussi, d'importants travaux de R&D sont-ils menés pour trouver des alternatives aux procédés d'obtention à partir d'hydrocarbures ou d'électrolyse alcaline. Citons notamment l'électrolyse PEM, l'électrolyse à oxyde solide, les procédés thermochimiques (cycle thermochimique, thermolyse, gazéification...), les procédés photoniques (photocatalyse, photo-électrolyse), les procédés biologiques (biophotolyse, procédés fermentaires)...

Les différents procédés ainsi que leurs caractéristiques et degrés de maturités associés sont précisés dans une première partie. Dans une deuxième partie, une cartographie des tendances dans le domaine des publications scientifiques sur la thématique de la production d'hydrogène est réalisée. Elle confirme une forte tendance de R&D sur de nouvelles voies de production dont notamment le procédé photonique dit de photocatalyse et les procédés biologiques. La Chine est le pays qui publie le plus sur le sujet.

Rappel du contexte

L'hydrogène – un nouvel axe de veille important pour le Cetim à renforcer

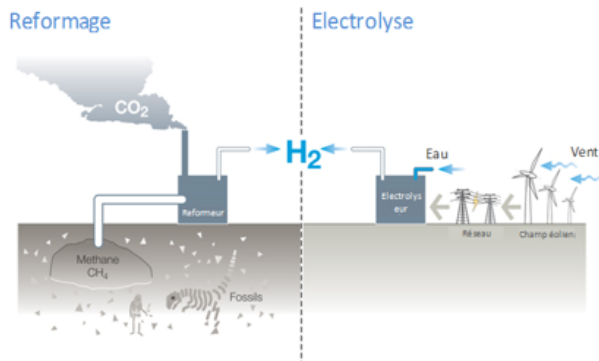
- ▶ L'hydrogène est de plus en plus envisagé comme une solution alternative, complémentaire à la batterie, pour stocker de l'énergie et pallier l'intermittence des énergies renouvelables, pour alimenter des véhicules électriques à pile à combustible, pour la production stationnaire d'électricité et de chaleur (cogénération) et pour la décarbonation de l'industrie.
- ▶ Des grands industriels français tels qu'Air Liquide, Michelin, Faurecia, Plastic Omnium, EDF, Engie investissent très fortement dans cette filière émergente. L'investissement de ces grands donneurs d'ordre dans l'hydrogène doit inciter les entreprises mécaniciennes à s'intéresser à cette nouvelle filière. Le développement de l'hydrogène pourrait impacter, à divers degrés, un grand nombre de professions mécaniciennes : fabricants d'équipements fluidiques (pompes, robinets, compresseurs...), d'équipements de chaudronnerie (échangeurs, pipelines, réservoirs...), spécialistes en revêtements et traitement de surface, spécialistes de l'usinage de précision, fabricants d'engins mobiles, spécialistes en transmissions hydrauliques et pneumatiques...
- ▶ Cette thématique a été traitée jusqu'à présent de manière diffuse et de manière globale. Le Cetim souhaite renforcer la veille autour de cette filière émergente par le suivi de salons/conférences Adhoc, webinars, visites de veille...
- ▶ Il convient également de s'intéresser de manière plus fine à :
 - ▶ différents éléments de la chaîne de valeur de l'hydrogène : production hydrogène, compression d'hydrogène, technologies de stockage d'hydrogène, technologies de conversion de l'hydrogène en énergie,
 - ▶ Différentes problématiques associées à l'hydrogène : étanchéité à l'hydrogène, fragilisation, purification, matériaux adaptés...
- ▶ Aussi, ce dossier de veille fait-il une analyse du domaine spécifique de la production d'hydrogène. Les différents procédés de production d'hydrogène et leurs maturités associées sont précisés. Une cartographie des publications scientifiques sur la thématique de la production d'hydrogène est également effectuée.

Les différents procédés de production d'hydrogène

Production d'hydrogène - Rappel

La production d'hydrogène – une thématique présentée de manière synthétique et non-exhaustive dans de précédents dossiers de veille Cetim

- ▶ Exemple : diapositive issue du dossier de veille « hydrogène vecteur énergétique du futur », décembre 2018



Source : <https://www.mh2.fr/fr/hydrogene-pac/production>

La production d'hydrogène repose essentiellement sur deux technologies :

- ▶ l'électrolyse de l'eau qui dissocie de l'eau en hydrogène et oxygène à l'aide d'électricité
- ▶ la technologie de vaporeformage, qui permet d'obtenir de l'hydrogène à partir d'hydrocarbures (essentiellement du CH4).
- ▶ Une troisième grande méthode de production d'hydrogène s'appuie sur la biomasse. L'hydrogène est obtenu par le procédé dit de gazéification. Cette méthode est attrayante car le bilan carbone de cette filière est très bon. En effet, la gazéification relâche une quantité de CO₂ égale à celle que la plante a ingérée au cours de son cycle de vie.
- ▶ D'autres solutions plus expérimentales existent, s'appuyant sur les bactéries ou microalgues. Toutefois, la solution d'avenir reste l'électrolyse, qui, adossée à de l'électricité renouvelable, offre d'importantes perspectives environnementales.

Le présent document vise à détailler plus finement la thématique de la production d'hydrogène, élément clé de la chaîne de valeur de l'hydrogène

Production d'hydrogène - généralités

Généralités

- ▶ Des technologies de production d'hydrogène sont disponibles commercialement, tandis que d'autres sont encore en cours de développement.
- ▶ Les diapositives suivantes passent en revue les technologies de production d'hydrogène à partir de combustibles fossiles et non fossiles ainsi que leurs niveaux de maturité.
- ▶ Dans l'état actuel, la majeure partie de l'hydrogène est encore produit à partir de ressources fossiles (plus de 95% de l'hydrogène) et trop peu à partir d'électrolyse de l'eau alors que la maturité technique et économique de celle-ci devient élevée.
- ▶ D'autres procédés à plus ou moins long terme sont également en cours de développement et offrent des perspectives intéressantes en termes de respect de l'environnement : procédés biologiques, photoniques, thermo-chimiques...

Les grandes familles de procédés de production (1/2)

Production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures

- ▶ [Vaporeformage](#) [Oxydation partielle](#) [Reformage autothermique](#) [Reformage plasma](#)

Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

- ▶ [alcaline](#) [membrane échangeuse de protons](#) [haute température à oxyde solide](#)

Production d'hydrogène par dissociation de l'eau à très haute température

- ▶ [Thermolyse](#) [Cycle thermochimique](#)

Procédés de production photoniques

- ▶ [Décomposition photocatalytique](#) [Photo électrolyse](#)

Production d'hydrogène à partir de biomasse

- ▶ [Gazéification](#) [Pyrolyse](#)

Production d'hydrogène par voie biologique

- ▶ [Biophotolyse directe et indirecte](#) [Photo-fermentation](#) [Fermentation sombre](#)
- ▶ [Fermentation séquentielle](#) [Fermentation combinée](#)

Tableau de synthèse des procédés

Production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures

Trois techniques principales de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures sont disponibles.

- ▶ Tous ces procédés génèrent de l'hydrogène avec un faible degré de pureté et du CO. Ils nécessitent donc en aval des étapes de purification de l'hydrogène et de réaction de gaz à l'eau (WGS). Cette dernière permet de convertir le CO en CO₂ et H₂ en présence de vapeur.
- ▶ Leurs avantages et inconvénients sont précisés ci-après :

| Technologie | Avantages | Inconvénients |
|-------------------------|--|---|
| Vaporeformage | Expérience industrielle la plus importante ; Ne nécessite pas d'oxygène ; T° de procédé la plus basse ; Meilleur rapport H ₂ /CO pour la production d'H ₂ | Émissions atmosphériques les plus élevées Nécessite une importante étape de désulfuration en amont |
| Oxydation partielle | Besoins en désulfuration réduits ; Ne nécessite pas l'emploi d'un catalyseur ; Faible dégagement de méthane | Faible rapport H ₂ /CO ; T° de procédés très élevées ; Formation de suie |
| Reformage autothermique | Plus faible température de fonctionnement que l'oxydation partielle ; faible dégagement de méthane | Expérience industrielle limitée ; Nécessite de l'air ou de l'O ₂ |

Production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures

Procédé de vaporeformage

- ▶ Le procédé de vaporeformage consiste en la conversion d'hydrocarbures à l'aide de vapeur d'eau en hydrogène, oxydes de carbone (ainsi que méthane et mélange de vapeur non converti).
- ▶ Il nécessite en amont une étape de désulfuration et en aval de conversion du CO et de purification de l'hydrogène.
- ▶ Le combustible le plus largement utilisé est le gaz naturel mais il est possible de transformer également d'autres combustibles tels que le GPL, le kérosène, le naphta ou d'autres composés tels que des alcools (méthanol, éthanol...).
- ▶ Les réactions clés du procédé :

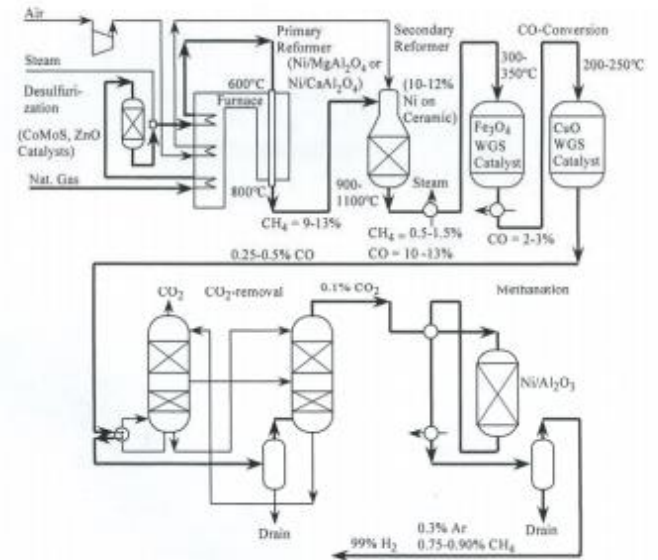
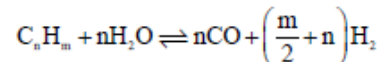
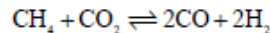
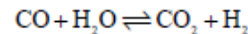
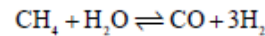
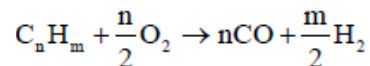


Schéma de procédé du vaporeformage ([source](#))

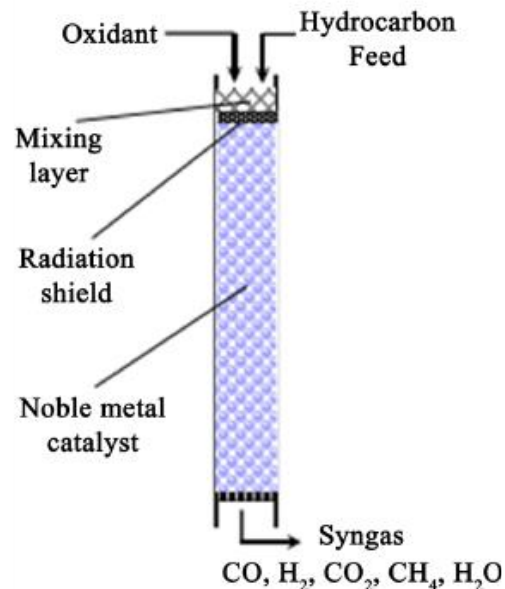
Production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures

Procédé d'oxydation partielle

- ▶ La méthode d'oxydation partielle (POX) est une réaction exothermique qui transforme l'hydrocarbure par réaction avec de l'oxygène :



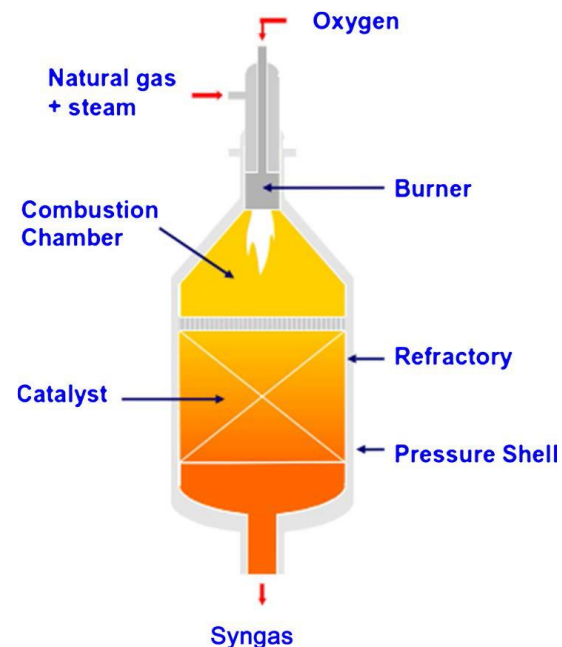
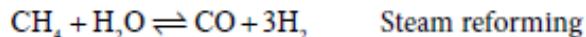
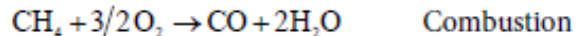
- ▶ En comparaison avec le procédé de vaporeformage, le rendement du procédé POX est faible.
- ▶ En outre, son coût d'exploitation est trop élevé en raison de l'utilisation de quantités élevées d'oxygène pur.



Production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures

Reformage autothermique

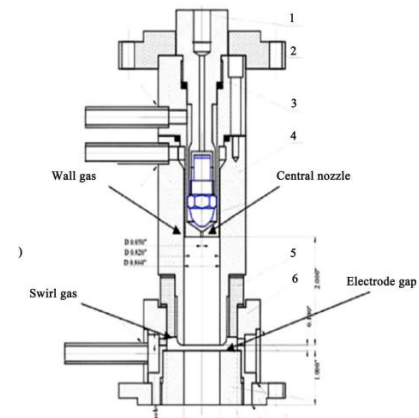
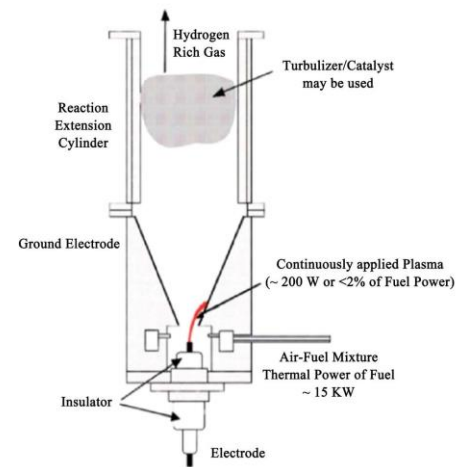
- ▶ Le reformage autothermique (ATR) est un procédé de production de gaz de synthèse à partir de l'oxydation partielle d'une charge d'hydrocarbures avec de l'oxygène et de la vapeur sur un lit de reformage catalytique. Il combine en fait l'oxydation partielle et le vaporeformage.
- ▶ Comparé au procédé d'oxydation partielle, un avantage significatif du procédé de réaction autothermique est qu'il peut produire une grande quantité d'hydrogène gazeux alors que le démarrage et l'arrêt sont très rapides.



Production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures assisté de technologie plasma

Technologie plasma pour l'hydrogène

- ▶ Un plasma est un gaz ionisé. Cette technologie a la capacité d'améliorer le rendement énergétique de production d'hydrogène par rapport aux autres techniques de production à partir d'hydrocarbures.
- ▶ Deux technologies plasma sont à noter :
 - ▶ La technologie plasma thermique
 - ▶ La technologie plasma non-thermique
- ▶ La technologie plasma thermique fonctionne à haute température. Pour cette raison, elle a été étudiée essentiellement pour le reformage de carburants liquides.
- ▶ La technologie non-thermique est plus adaptée pour le reformage d'hydrocarbures car elle nécessite un fonctionnement à température plus faible et un apport en énergie moindre.
- ▶ La technologie plasma a l'avantage de permettre la production d'un hydrogène pur mais a l'inconvénient d'avoir une maturité faible.



Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

Contexte

- ▶ Cette technologie peut être définie comme la dissociation de l'eau en hydrogène et oxygène en faisant passer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans l'eau.
- ▶ Trois différentes technologies d'électrolyse sont disponibles : électrolyse alcaline, à membrane échangeuse de protons (PEM) et haute température à oxyde solide (SOE)
- ▶ L'électrolyse alcaline est la plus couramment utilisée en raison de son importante maturité technique et économique. L'électrolyse à l'oxyde solide (SOE) est la plus efficace énergétiquement, mais elle est encore en cours de développement.
- ▶ Les systèmes d'électrolyseurs alcalins ont le coût d'investissement le plus bas et ont le rendement le plus faible, de sorte que son coût d'exploitation lié à l'énergie électrique utilisé est un élément important du coût global de possession de l'équipement (TCO).
- ▶ Les procédés d'électrolyse sont propres si l'électricité utilisée provient de sources renouvelables.

Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau

Différences des trois technologies

| Caractéristiques | alcaline | Membrane échangeuse de proton (PEM) | Oxyde solide (SOE) |
|-------------------------------|--|---|---|
| Réactions chimiques | Anode : $4 \text{ OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ Cathode : $2 \text{ H}_2\text{O} + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{ OH}^-$ | Anode : $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ Cathode : $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$ | Anode : $\text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{ O}_2 + 2 \text{ e}^-$ Cathode : $2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2^-$ |
| Maturité | Technologie mature industriellement | Technologie à l'état de démonstrateur | Technologie à l'état R&D |
| Température de fonctionnement | Fonctionne entre 60 et 80°C | Fonctionne entre 50 et 80°C | Fonctionne entre 900 et 1000°C |
| Consommation électrique | 4,5 à 7 kWh/Nm ³ H ₂ | 4,5 à 7 kWh/Nm ³ H ₂ | 2,5 à 3,5 kWh/Nm ³ H ₂ |
| Points durs | corrosion | nécessite une pureté de l'eau très élevée | corrosion, étanchéité, cyclage thermique, migration du chrome, résistance à la chaleur |

Production d'hydrogène par thermolyse

Définition

- ▶ Dans le procédé de thermolyse, l'eau est directement divisée en utilisant l'énergie thermique comme apport énergétique ou elle peut être divisée indirectement en utilisant d'autres matériaux chimiques [113].
- ▶ Dans le processus de thermolyse, l'eau est directement divisée en utilisant l'énergie thermique comme apport énergétique
- ▶ Réaction :
$$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Heat}} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$$
- ▶ La chaleur apportée doit être à très haute température pour favoriser la décomposition de l'eau (**plus de 2000°C**).
- ▶ Les points durs du procédé sont la sélection de matériaux résistants à de très hautes températures et le développement d'une technique de thermolyse avec un rendement élevé.

Production d'hydrogène par cycle thermochimique

Définition

- ▶ Le procédé de décomposition thermochimique de l'eau combine le procédé de thermolyse avec des réactions chimiques permettant ainsi de réduire la température de décomposition de l'eau à environ 900°C.

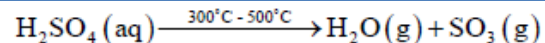
Différents cycles thermochimiques ont été étudiés

- ▶ Cuivre-chlore ;
- ▶ Zinc-oxyde de zinc ;
- ▶ Nickel- ferrite de manganèse ;
- ▶ Soufre-iode...

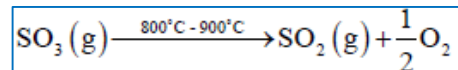
Production d'hydrogène par cycle thermochimique

Exemple de cycle de réaction thermochimique avec le cycle soufre-iode - un cycle en 4 étapes :

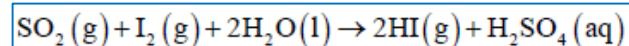
- ▶ Décomposition de l'acide sulfurique à température comprise entre 300 et 500°C



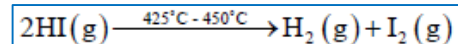
- ▶ Séparation de SO_3 à température comprise entre 800 et 900°C



- ▶ Une troisième réaction à basse température pour produire de l'acide sulfurique



- ▶ L'hydrogène est alors obtenu à partir de la décomposition de l'iode à température comprise entre 425 et 450°C



Défis de cette technologie

- ▶ Amélioration des rendements et passage à une échelle plus importante

Procédés photoniques – décomposition photocatalytique

Définition

- ▶ La production d'hydrogène par le procédé de décomposition photocatalytique de l'eau est une méthode directe pour produire de l'hydrogène à partir de l'eau en utilisant la lumière ordinaire.
- ▶ Le procédé est vert mais avec de faibles rendements jusqu'à présent.
- ▶ Il nécessite l'emploi de photocatalyseurs. De nombreux travaux de développement de photocatalyseurs pour la production d'hydrogène sont en cours.
- ▶ L'oxyde de titane (TiO_2) est le photocatalyseur le plus communément utilisé dans ce procédé en raison de ses nombreux avantages : haute résistance à la corrosion chimique et photochimique dans les milieux aqueux agressifs, abondant, relativement bon marché et respectueux de l'environnement.

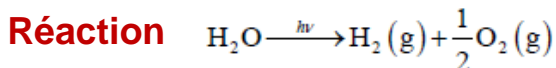
Réactions

- ▶ Photo-réduction : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \xrightarrow{h\nu} \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
- ▶ Photo-oxydation : $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2 (\text{g})$

Procédés photoniques – photoélectrolyse

Définition

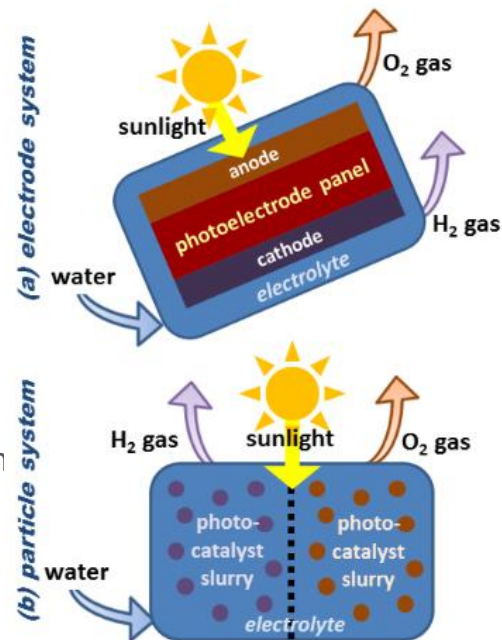
- ▶ La photoélectrolyse, comme la photocatalyse, décompose l'eau en hydrogène et en oxygène en utilisant la lumière du soleil.
- ▶ Les systèmes de photoélectrolyse utilisent les mêmes matériaux que les systèmes photovoltaïques, à savoir essentiellement des matériaux semi-conducteurs de type p et n



Matériaux de photoélectrodes utilisés :

- ▶ Différents matériaux de photoélectrodes tels que WO_3 , Fe_2O_3 et TiO_2 ont été étudiés pour être utilisés dans la méthode de photoélectrolyse en couche mince.
- ▶ Les performances des systèmes de photoélectrolyse dépendent des propriétés des matériaux des photoélectrodes. Ces derniers doivent être stables, obtenus avec un matériau peu coûteux, avoir une bande de conduction faible et une capacité élevée à absorber les photons.

Rendement du procédé : de l'ordre de 18%

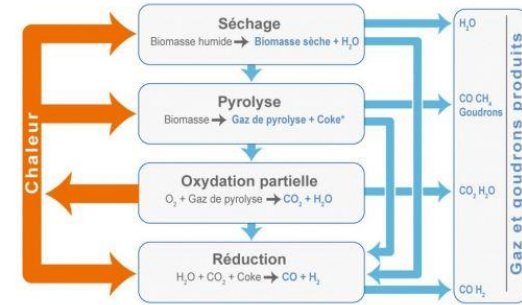


[Lien](#)

Procédés à partir de biomasse – gazéification de biomasse

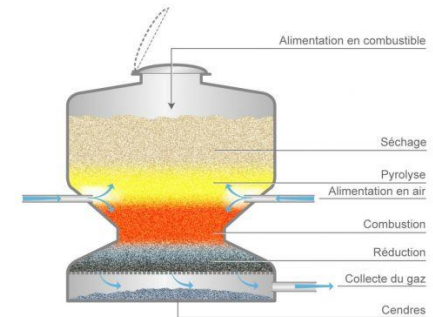
Définition

- ▶ Le procédé de gazéification est couramment utilisé pour transformer de la biomasse en gaz riche en hydrogène (syngas). Il est également possible d'utiliser ce procédé pour transformer du charbon ou du coke.
- ▶ Il consiste en une séquence de transformations thermo-chimiques se produisant à haute température entre un composé organique et un agent gazéifiant, comme l'oxygène, la vapeur d'eau, l'air, le dioxyde de carbone
- ▶ La gazéification a lieu à des températures élevées et avec un déficit en oxygène (ou en injectant une quantité contrôlée d'oxygène et/ou de vapeur) à haute température (600 à 1 800°C), la matière carbonée est pyrolysée.
- ▶ Des rendements de production d'hydrogène compris entre 35 et 50% peuvent être obtenus à partir de biomasse séchée.



*Coke = résidu de carbone

Gazogène à co-courant
(lit fixe)

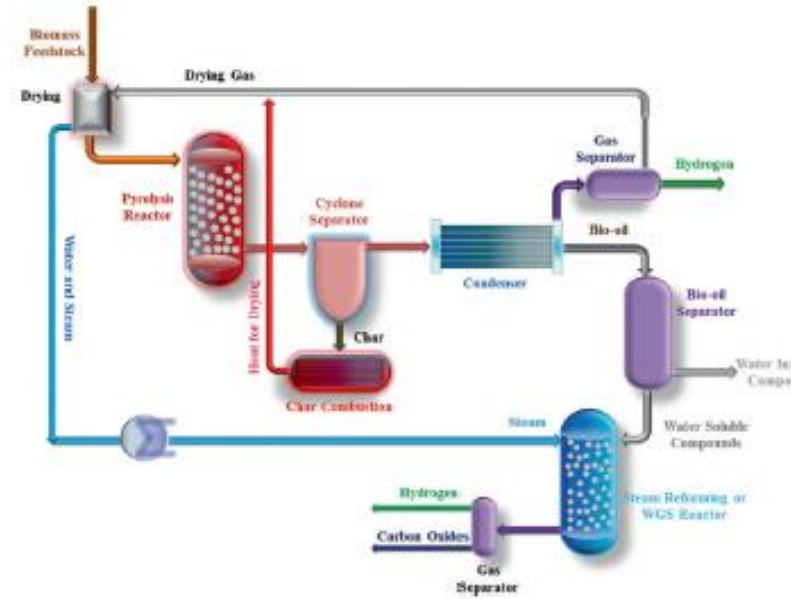


[Lien](#)

Procédés à partir de biomasse – Pyrolyse

Définition

- ▶ Le procédé de pyrolyse consiste en la décomposition de substances organiques par la chaleur.
- ▶ Réaction de pyrolyse : $C_nH_m \rightarrow nC + \frac{1}{2}mH_2$
- ▶ La réaction de pyrolyse a l'avantage de ne pas engendrer la formation de CO dans la mesure où le procédé ne nécessite ni air, ni vapeur.
- ▶ Le procédé de pyrolyse est en outre flexible. Il est possible d'utiliser n'importe quel combustible organique.
- ▶ Son principal inconvénient est le risque d'encrassement du réacteur en raison de la formation de carbone.

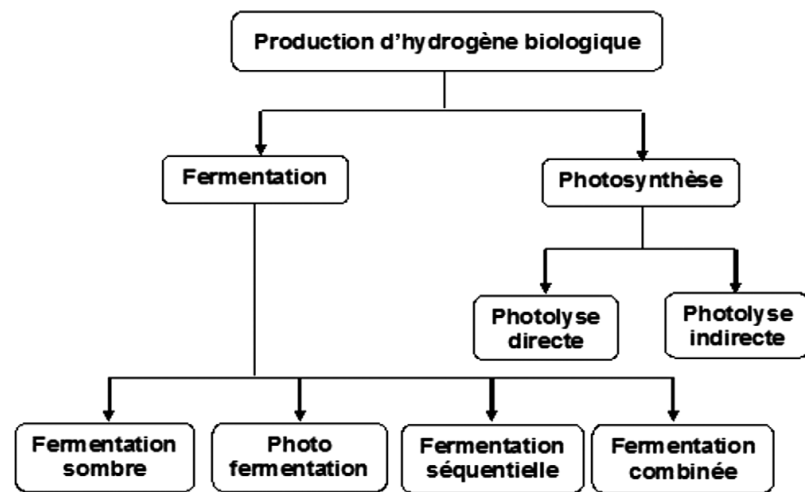


[Source](#)

Procédés à partir de biomasse – procédés biologiques (biohydrogène)

Définition

- ▶ La production d'hydrogène biologique implique l'utilisation de microbes spécialisés (*Clostridium* et *Rhodobacter*) dans un bioréacteur. Les méthodes courantes pour la production de bio-hydrogène comprennent la fermentation sombre, la photo-fermentation, la photolyse directe, la photolyse indirecte, la fermentation séquentielle et la fermentation combinée.
- ▶ Des études récentes du potentiel enzymatique de ce mode de production d'hydrogène montrent que les trois enzymes prédominantes impliqués dans cette réaction sont les suivantes :
 - ▶ Nitrogénase
 - ▶ Fe-hydrogénase (très utilisée en bio-photolyse)
 - ▶ Ni-hydrogénase (très utilisée en photo-fermentation)



Procédés à partir de biomasse – procédés biologiques - biophotolyse

Définition

- ▶ Le mécanisme de génération de bio-hydrogène via la biophotolyse ou le processus photo auto trophique est l'obtention d'hydrogène gazeux à partir d'eau en utilisant la lumière du soleil comme source unique d'énergie grâce au procédé de l'enzyme hydrogénase par les bactéries et les algues.
- ▶ La bio-photolyse ne nécessite pas d'ajouter du substrat en tant que nutriments. L'eau est le principal donneur d'électrons nécessaires à la production d'hydrogène gazeux.
- ▶ La lumière du soleil et le CO_2 sont les intrants de base nécessaires à la croissance de cyanobacteries ou de micro-algues par bio-photolyse via l'enzyme hydrogénase.
- ▶ Une hydrogénase est une enzyme qui catalyse l'oxydation réversible de l'hydrogène moléculaire.
- ▶ Deux types de photolyse sont à distinguer : la photolyse directe et la photolyse indirecte.

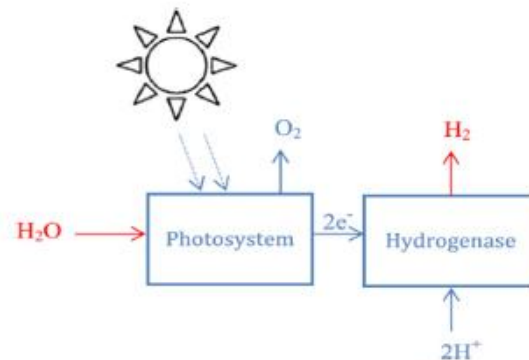


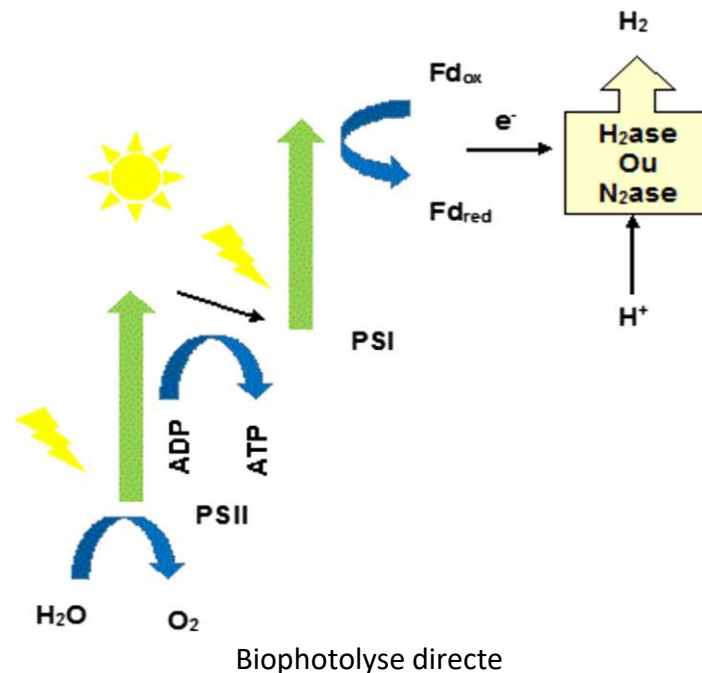
Fig. 2. Direct bio-photolysis flow diagram [54].

La biophotolyse : [source](#)

Procédés à partir de biomasse – procédés biologiques – biophotolyse directe

Biophotolyse directe

- ▶ La biophotolyse directe est un processus biologique qui peut produire de l'hydrogène directement à partir de l'eau en utilisant un système de photosynthèse de micro-algues pour convertir l'énergie solaire en énergie chimique sous forme d'hydrogène.
- ▶ Réaction $2\text{H}_2\text{O} + \text{énergie solaire} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$
- ▶ L'avantage de ce procédé est que, même à faible intensité lumineuse, les algues vertes et les conditions anaérobies sont capables de convertir environ 22 % de l'énergie lumineuse en utilisant l'hydrogène comme donneur d'électrons dans le processus de fixation du CO_2 .



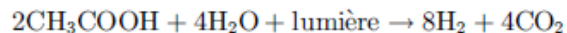
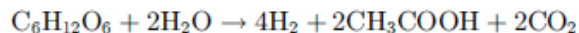
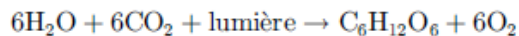
[Source](#)

Procédés à partir de biomasse – procédés biologiques - biophotolyse

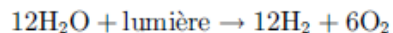
Biophotolyse indirecte

- ▶ La photolyse indirecte est un processus biologique pour générer de l'hydrogène à partir de l'eau en utilisant un système de micro-algues et de cyanobactéries pour transformer l'énergie solaire en énergie chimique sous la forme d'hydrogène à travers diverses étapes :
 - ▶ la production de biomasse par photosynthèse,
 - ▶ la concentration de biomasse,
 - ▶ la fermentation sombre qui produit 4 moles d'hydrogène/mole de glucose dans les algues, ainsi que 2 moles d'acétate,
 - ▶ la transformation de 2 moles d'acétate en hydrogène.

▶ Réactions



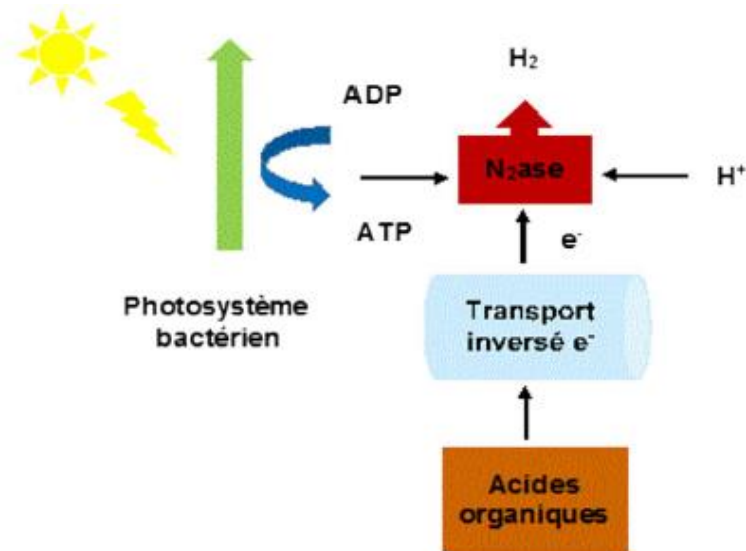
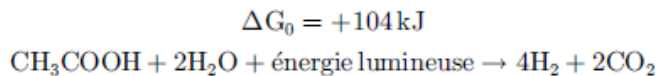
▶ Réaction globale :



Procédés à partir de biomasse – procédés biologiques – procédés fermentaires

Photo-fermentation

- ▶ l'hydrogène gazeux est produit par des bactéries anaérobies qui métabolisent les acides organiques volatils ou de la biomasse, y compris l'acide lactique, l'acide acétique et l'acide butyrique en présence de lumière.
- ▶ Ces acides volatils sont utilisés par les microbes comme source de carbone pour leur métabolisme libérant ainsi de l'hydrogène en tant que sous-produit.
- ▶ Le rendement de la technologie est relativement faible et nécessite des photobioréacteurs avec des surfaces très importantes.
- ▶ La fermentation de l'acide acétique qui est commun dans la fermentation sombre peut libérer quatre moles à travers le processus photosynthétique comme dans l'équation ci-dessous :



[Source](#)

Procédés à partir de biomasse – procédés biologiques – procédés fermentaires

Fermentation sombre

- ▶ Dans la fermentation sombre, l'hydrogène est produit par des substrats glucidiques (glucose, saccharose, amidon...) en l'absence de lumière.
- ▶ La fermentation de l'hydrogène sombre a pour avantage d'obtenir de l'hydrogène sans lumière, avec un bon rendement lié à un apport énergétique en amont faible.
- ▶ Elle permet en outre de valoriser des sous-produits issus de la biomasse et de l'agriculture ou d'autres déchets organiques.
- ▶ Exemple de réaction avec de l'hexose avec production d'acétate :

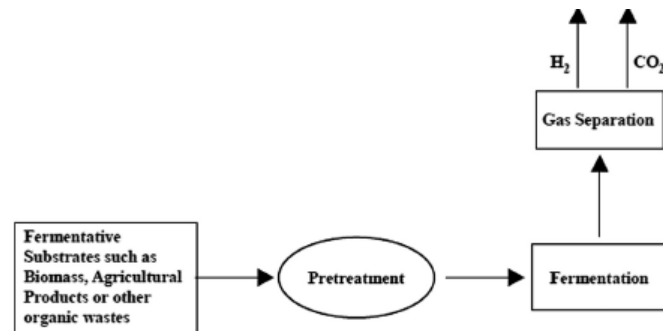


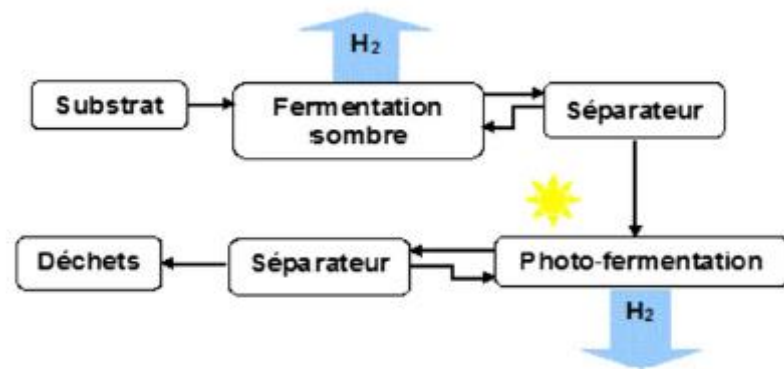
Fig. 7. Dark fermentation pathways [49].

[Source](#)

Procédés à partir de biomasse – procédés biologiques – procédés fermentaires

Fermentation séquentielle

- ▶ La fermentation séquentielle consiste à combiner la fermentation sombre et la photo-fermentation pour améliorer le rendement de production d'hydrogène modeste par rapport aux procédés utilisés seuls. C'est la technique fermentaire la plus prometteuse en terme de rendement de production d' H_2
- ▶ Dans ce cas, les déchets de la fermentation sombre sont utilisés comme substrat pour les bactéries photosynthétiques utilisées dans le processus de photo-fermentation. Elle vise ainsi à la valorisation de déchets riches en hydrates de carbone (ex : amidon de manioc, amidon de blé usé...) et d'eaux usées.

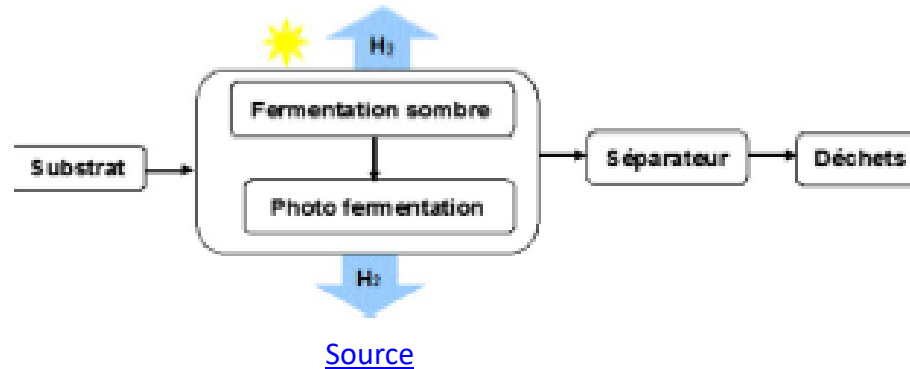


[Source](#)

Procédés à partir de biomasse – procédés biologiques – procédés fermentaires

Fermentation combinée

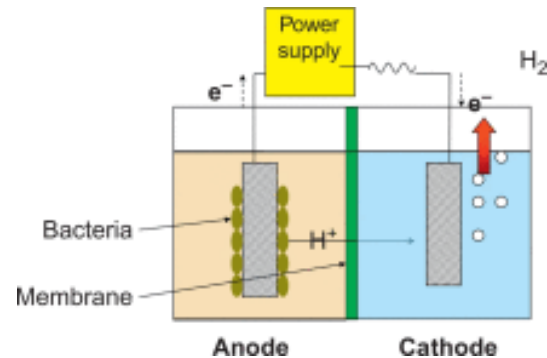
- ▶ La fermentation combinée est comme la fermentation séquentielle une combinaison de la fermentation sombre et de la photo-fermentation.
- ▶ La différence réside dans le fait que les deux procédés utilisent le même substrat alors que dans la fermentation séquentielle le procédé de photo-fermentation utilise les résidus de l'étape de fermentation sombre.
- ▶ L'avantage de la fermentation combinée est la réduction du temps de fermentation et l'augmentation du rendement de production d'hydrogène par rapport à un procédé simple.



Procédés à partir de biomasse – procédés biologiques – Electrolyse microbienne

Electrolyse microbienne





- ▶ Les cellules d'électrolyse microbienne (CEM) sont des dispositifs qui exploitent l'énergie et les protons produits par les microbes en décomposant la matière organique, combinés à un courant électrique supplémentaire, pour produire de l'hydrogène.
- ▶ La technologie présente un important potentiel d'application dans l'industrie des eaux usées, en réduisant les coûts énergétiques et économiques d'exploitation.
- ▶ <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781782423751000095>



Production d'hydrogène – Tableau de synthèse

Synthèse

- ▶ Le tableau de synthèse présenté sur les deux diapositives suivantes classe les différents procédés de production d'hydrogène selon les matières premières utilisées, l'efficacité de production d'hydrogène et le degré de maturité.
- ▶ Code couleur pour la compréhension du tableau :

| Code couleur | Matières premières | Rendement | Maturité |
|---|--|---|-------------|
|  | Procédé émetteur de gaz à effets de serre | Très faible en l'état actuel | Long terme |
|  | Procédé émetteur de gaz à effets de serre mais optimisé pour en réduire l'impact | Faible en l'état actuel de la technologie | Moyen terme |
|  | Procédé potentiellement propre si l'énergie d'origine en amont est renouvelable | Rendement moyen | Court terme |
|  | Procédé parfaitement neutre en CO2 | Rendement élevé | Commerciale |

- ▶ L'électrolyse et notamment l'électrolyse alcaline est la meilleure alternative à court terme aux procédés émetteurs de gaz à effets de serre en matière de rendement et de maturité technico-économique à condition d'employer une électricité produite à partir d'énergies renouvelables.
- ▶ Les procédés biologiques et photoniques sont prometteurs en raison de leur caractère 100% vert. En revanche, leurs rendements doivent être améliorés et nécessitent encore d'importants travaux de R&D.

Production d'hydrogène – tableau de synthèse

| Procédé | Matières premières | Rendement | maturité |
|--------------------------------|---------------------------------|---------------|-------------|
| Vaporeformage | hydrocarbures | 70 à 85 % | Commerciale |
| Oxydation partielle | hydrocarbures | 60 à 75 % | Commerciale |
| Reformage autothermique | hydrocarbures | 60 à 75 % | Court terme |
| Reformage plasma | hydrocarbures | 85 % | Long terme |
| Électrolyse alcaline | Eau + électricité | 50 à 60 % | Commerciale |
| Électrolyse PEM | Eau + électricité | 55 à 70 % | Court terme |
| Electrolyse à oxyde solide | Eau + électricité + chaleur | Proche de 90% | Moyen terme |
| Thermolyse | Eau + chaleur | ND | Long terme |
| Cycle thermochimique | Eau + chaleur | ND | Long terme |
| Décomposition photocatalytique | Eau + lumière + photocatalyseur | Faible | Long terme |

Production d'hydrogène – tableau de synthèse

| Procédé | Matière première | rendement | maturité |
|---------------------------|-------------------------|---|-------------|
| Photoélectrolyse | Eau + lumière | 12-18 % | Long terme |
| Gazéification | Biomasse, charbon, coke | 35-50 % | Commerciale |
| Pyrolyse | Biomasse, charbon, coke | 35-50 % | Commerciale |
| Biophotolyse directe | Eau + lumière + enzymes | 0,5% | Long terme |
| Biophotolyse indirecte | Eau + lumière + enzymes | Environ 20% | Long terme |
| Photo-fermentation | Biomasse + lumière | En moyenne 3,5 mol d'H ₂ par mole de glucose | Long terme |
| Fermentation sombre | Biomasse | 60 à 80 % | Long terme |
| Fermentation séquentielle | Biomasse + lumière | Environ 5 mol d'H ₂ par mole de glucose | Long terme |
| Fermentation combinée | Biomasse + lumière | Environ 5 mol d'H ₂ par mole de glucose | Long terme |
| Electrolyse microbienne | Bactéries + électricité | ND | Long terme |

Tendances dans la recherche sur les différents procédés de production d'hydrogène (période 2015-2019)

Tendances dans la recherche sur les différents procédés de production d'hydrogène (période 2015-2019)

Mars 2020

Objectif

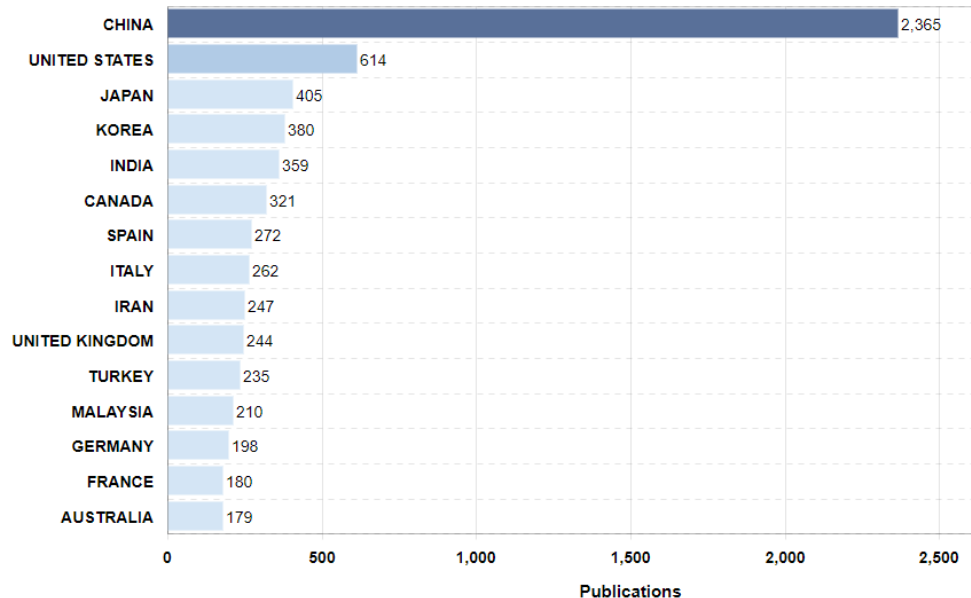
- ▶ Après avoir défini et présenté les différents procédés de production d'hydrogène, il convient d'analyser les publications scientifiques récentes relatives à la production d'hydrogène afin d'identifier :
 - ▶ les procédés qui font l'objet du plus grand nombre de publications scientifiques ;
 - ▶ les pays qui publient le plus sur le sujet ;
 - ▶ les matières premières étudiées dans les publications pour la production d'hydrogène.

Méthodologie

- ▶ Recherche dans la base de publications scientifiques Scopus sur la période 2015-2020 des articles intégrant l'expression « production d'hydrogène » (« *hydrogen production* » en anglais) dans le titre de l'article. En effet, la prise en compte de « production d'hydrogène » également dans les résumés et les mots clés fait ressortir un très grand nombre d'articles généraux sur l'hydrogène qui ne sont donc pas à proprement parler sur la production d'hydrogène *stricto sensu*.
- ▶ Identification de 6749 documents qui ont été importés dans l'outil cartographique Intellixir
- ▶ Recherche dans les titres d'articles des procédés identifiés dans l'étape 1 (biophotolyse directe et indirecte ont été regroupés en biophotolyse)
- ▶ Recherche dans les titres des différentes sources potentielles d'hydrogène étudiées (éolien, solaire, gaz naturel, algues...)
- ▶ Récupération et analyse de graphiques Intellixir pertinents

Tendances dans la recherche sur les différents procédés de production d'hydrogène (période 2015-2019)

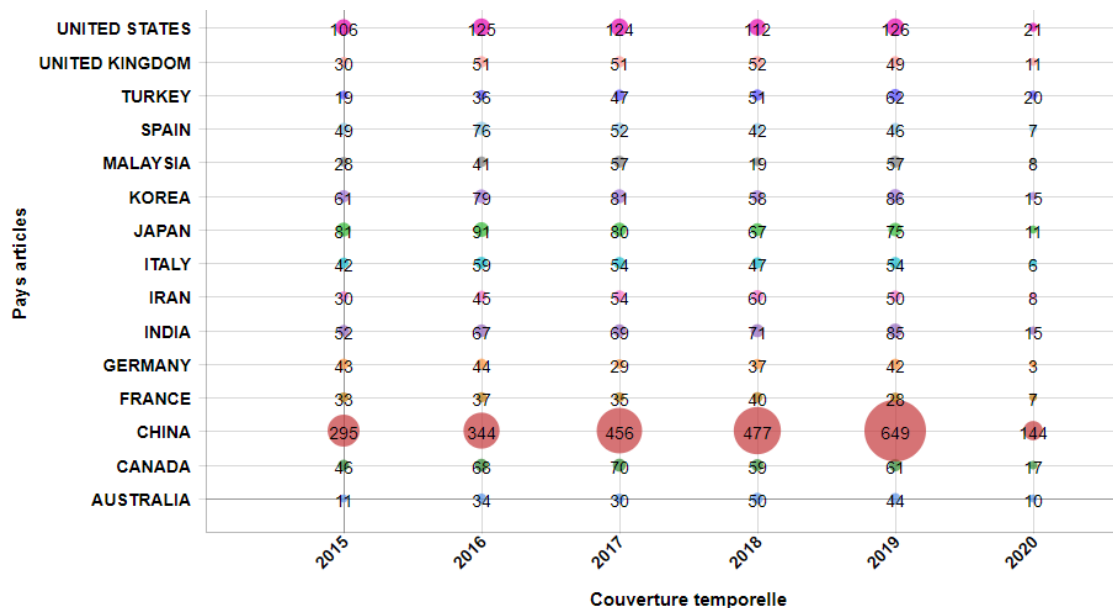
Pays qui publient le plus sur la thématique de la production d'hydrogène



- ▶ La Chine est très largement le plus important contributeur au niveau mondial.
- ▶ Suivent, les Etats-Unis, le Japon, la Corée du Sud, ce qui est en cohérence avec la politique volontariste de ces pays en matière de financement de la R&D sur l'hydrogène depuis de nombreuses années.
- ▶ La France apparaît en 13^e position avec un niveau de production plus ou moins équivalent à celui de l'Allemagne.

Tendances dans la recherche sur les différents procédés de production d'hydrogène (période 2015-2019)

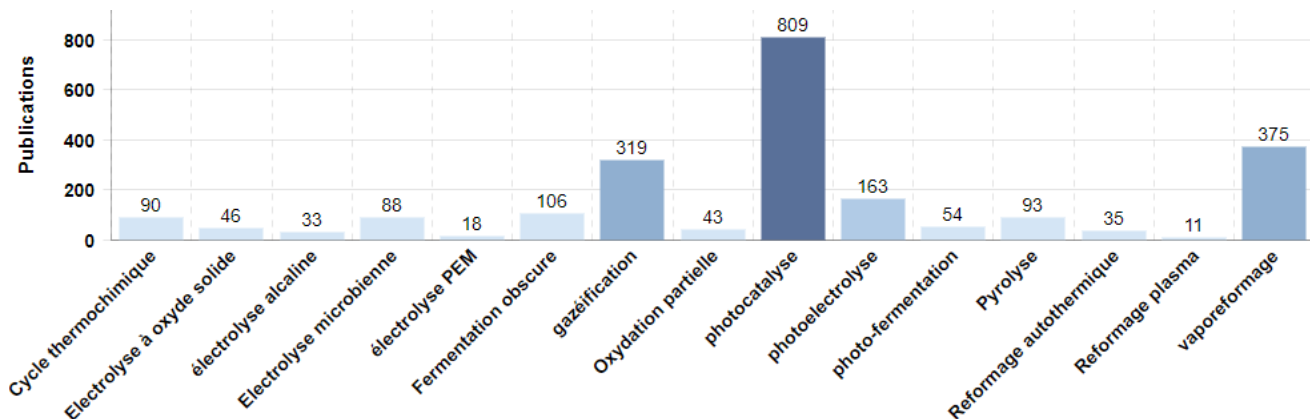
Evolutions au cours du temps



- ▶ La production annuelle chinoise a plus que doublé entre 2015 et 2019, témoignant de l'investissement grandissant de ce pays dans les nouvelles technologies dont l'hydrogène.
- ▶ Le nombre de publications annuelles des autres pays est relativement constant. Toutefois, une augmentation du nombre de publications de pays comme la Turquie et l'Iran sont à noter.

Tendances sur la recherche sur les différents procédés de production d'hydrogène (période 2015-2019)

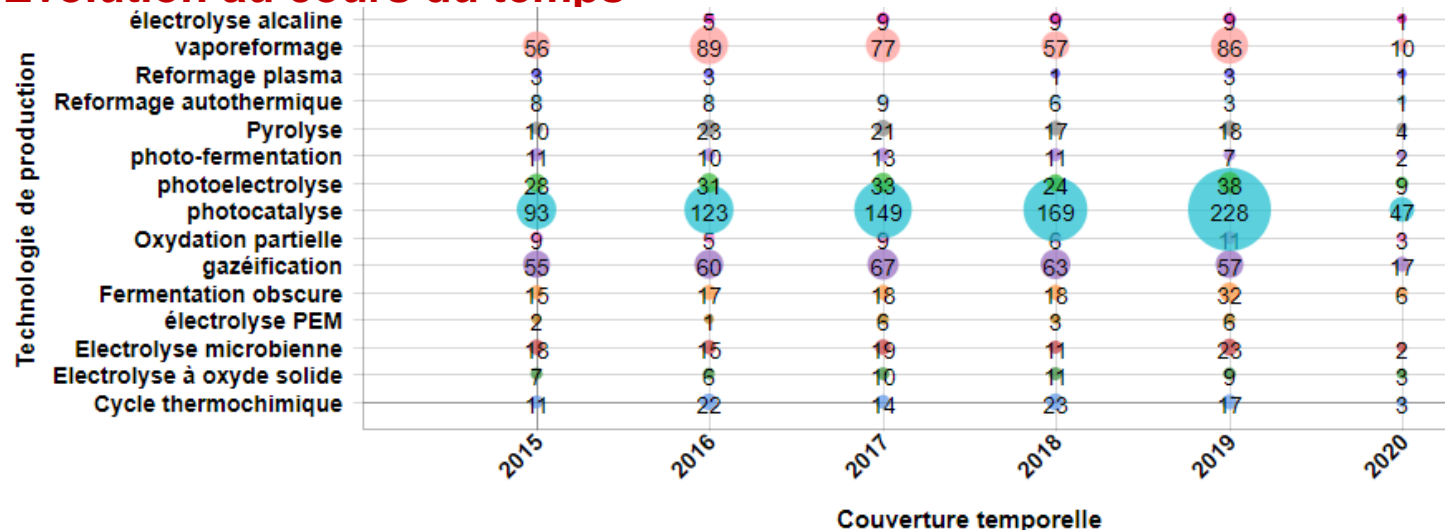
Publications sur les différents procédés



- ▶ La photocatalyse fait l'objet d'un nombre très important de publications au cours de dernières années. Dans une moindre mesure, la photoélectrolyse intéresse également fortement les chercheurs.
- ▶ Des procédés matures comme le vaporeformage et la gazéification font étonnamment encore l'objet de très nombreuses publications.
- ▶ Les procédés biologiques font également l'objet d'importants travaux : procédés fermentaires, électrolyse microbienne.
- ▶ Les procédés électrolytiques font l'objet d'un nombre relativement modeste de publication en comparaison à leurs promesses industrielles et environnementales.

Tendances dans la recherche sur les différents procédés de production d'hydrogène (période 2015-2019)

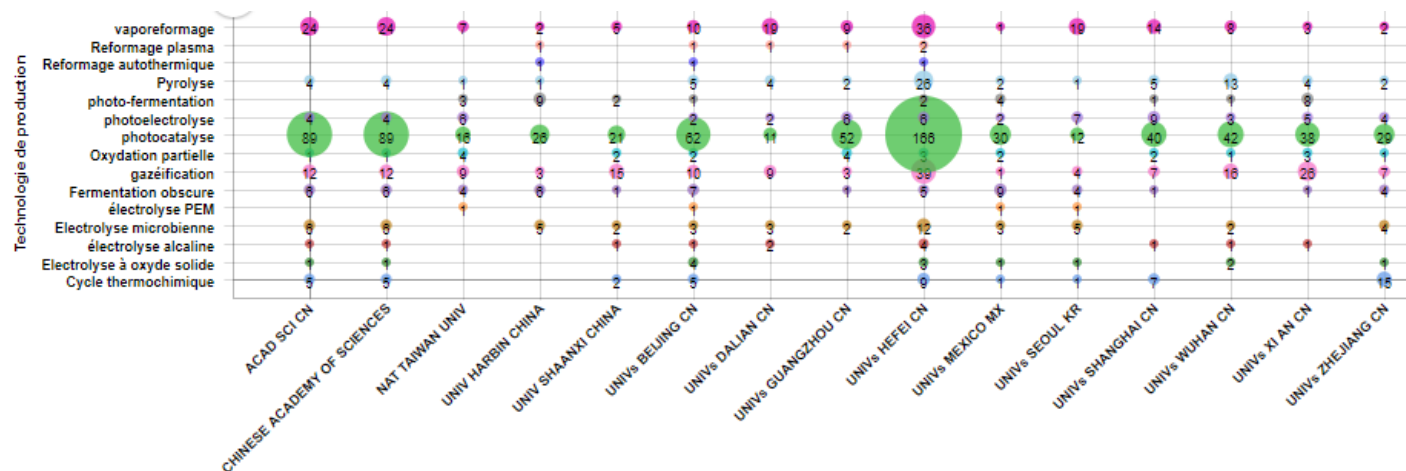
Evolution au cours du temps



- ▶ Une forte croissance des publications dans le domaine des procédés photocatalytiques au cours des dernières années et une tendance également à la hausse des procédés photo-électrolytiques sont à noter
- ▶ Une relative constance dans le temps des publications sur les autres procédés est mise en valeur

Tendances dans la recherche sur les différents procédés de production d'hydrogène (période 2015-2019)

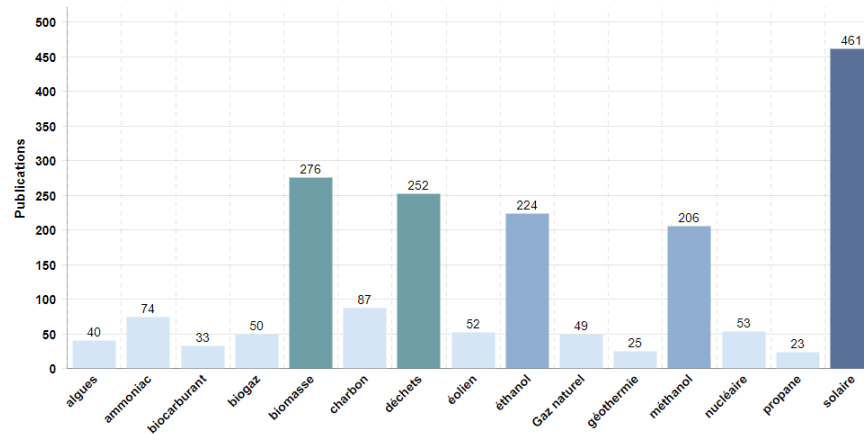
Principales universités qui publient sur la thématique



- ▶ 12 des 15 universités qui ont le plus publié sur la thématique de la production d'hydrogène au cours des 5 dernières années sont chinoises.
- ▶ Les 3 autres sont les Universités de Mexico, de Séoul et de Taïwan. Aucun acteur nord-américain ou européen n'apparaît dans le top 15.
- ▶ La photocatalyse est le sujet le plus important pour toutes les universités du top 15 à l'exception de l'Université de Dalian.

Tendances dans la recherche sur les différents procédés de production d'hydrogène (période 2015-2019)

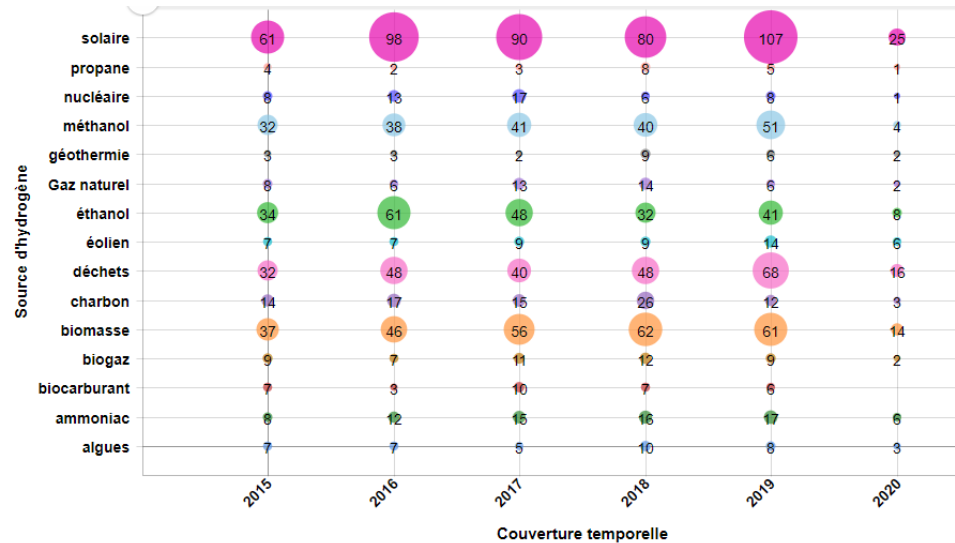
Tendances sur les matières premières transformées en hydrogène



- ▶ L'énergie solaire sous toutes ses formes est la matière la plus traitée pour la production d'hydrogène (cohérence avec le développement des procédés photocatalytiques et photoélectrochimiques)
- ▶ Une importance grandissante de la biomasse et des déchets est à noter (cohérence avec l'importance croissante des procédés de gazéification et fermentaires).
- ▶ Peu de travaux sur le gaz naturel et le propane sont réalisés alors que le nombre de publications sur le vaporeformage est important. En revanche, le nombre de travaux sur le vaporeformage d'alcool (éthanol, méthanol...) est mis en avant.

Tendances dans la recherche sur les différents procédés de production d'hydrogène (période 2015-2019)

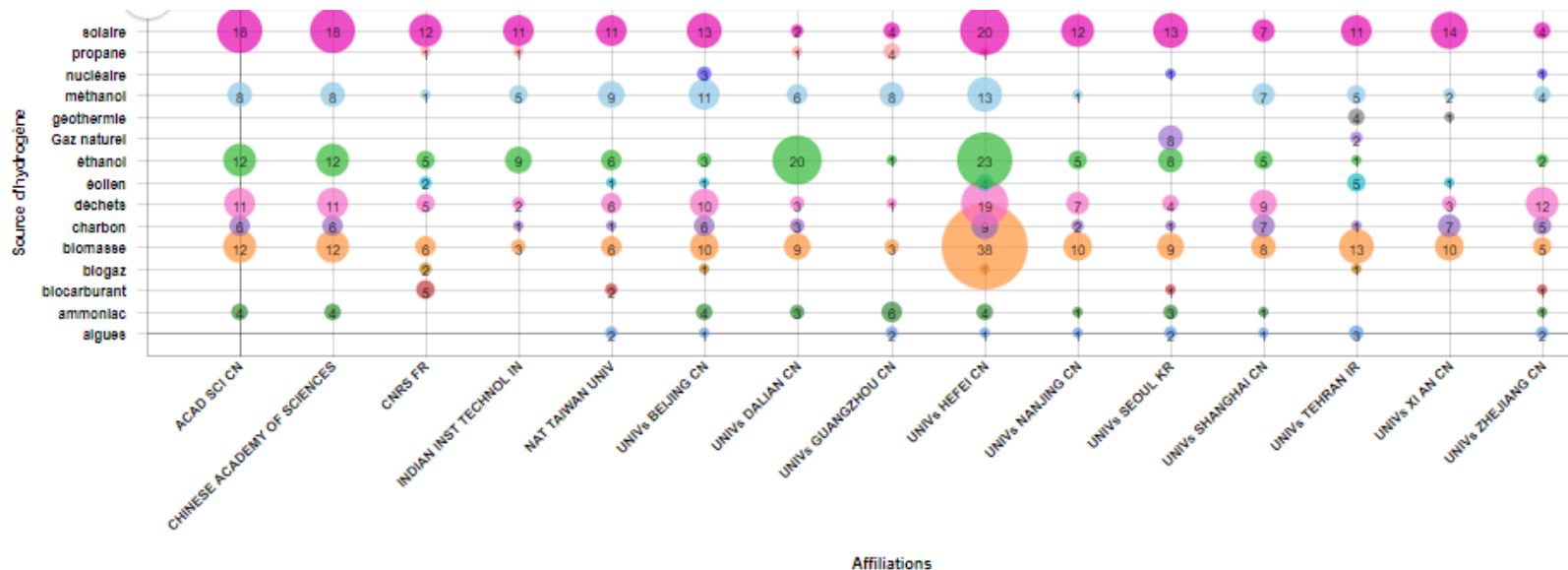
Evolution au cours des 5 dernières années



- Il ressort un quasi-doublement des publications ayant trait à la valorisation de l'énergie solaire pour la production d'hydrogène au cours des 5 dernières années, la valorisation des déchets et de la biomasse est également en hausse importante.

Tendances dans la recherche sur les différents procédés de production d'hydrogène (période 2015-2019)

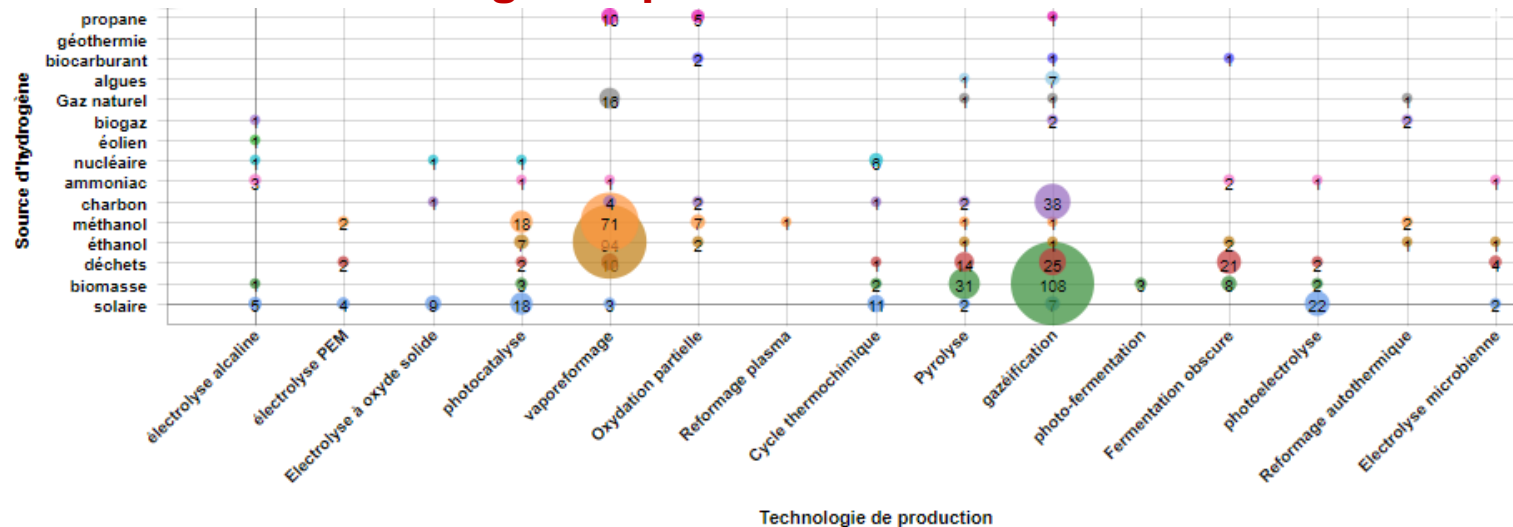
Principaux acteurs VS matières traitées



- Une prédominance des acteurs chinois est toujours à noter, le CNRS apparaît comme un acteur important notamment sur les procédés à base d'énergie solaire ou de lumière.

Tendances dans la recherche sur les différents procédés de production d'hydrogène (période 2015-2019)

Croisement technologie de production / matière traitée



- ▶ Le graphique confirme que les travaux sur des procédés matures tels que le vaporeformage visent le traitement de matières autres que le gaz naturel comme l'éthanol et le méthanol.
- ▶ Il indique également l'importance de la recherche sur la valorisation de l'énergie solaire et/ou de la lumière pour les procédés photocatalytiques et photoélectrolytiques.

Tendances dans la recherche sur les différents procédés de production d'hydrogène (période 2015-2019)

Éléments clés à retenir (1/2)

- ▶ Dans le domaine des publications scientifiques sur la production d'hydrogène, la Chine est très largement le plus important contributeur au niveau mondial avec une croissance du volume de production très élevée. La production annuelle chinoise sur le sujet a presque doublé au cours des 5 dernières années.
- ▶ Dans une moindre mesure, les Etats-Unis, le Japon et la Corée du Sud sont également des pays qui publient fortement sur la thématique.
- ▶ La France apparaît en 13^e position avec un niveau de production plus ou moins équivalent à celui de l'Allemagne.
- ▶ La Turquie et dans une moindre mesure l'Iran sont deux pays dont le nombre de publications ont sensiblement augmenté au cours des dernières années.
- ▶ Le procédé de photocatalyse, et dans une moindre mesure la photo-électrolyse, sont les procédés qui font l'objet du plus grand nombre de publications au cours de dernières années avec une forte tendance de croissance des publications annuelles sur le sujet. Si ces procédés sont encore à un niveau de maturité faible et avec des rendements encore modestes, ils offrent des perspectives très importantes en matière de production d'hydrogène 100% vert.
- ▶ Les procédés matures comme le vaporeformage et la gazéification font étonnamment l'objet de très nombreuses publications. Pour le vaporeformage, la tendance est plutôt à évaluer la pertinence de valoriser en hydrogène des alcools tels que le méthanol et l'éthanol et non des combustibles fossiles tels que le gaz naturel. Cela revient en fait à valoriser de la biomasse, les alcools étant des produits issus de la valorisation de biomasse.

Tendances dans la recherche sur les différents procédés de production d'hydrogène (période 2015-2019)

Éléments clés à retenir (2/2)

- ▶ Les procédés biologiques tels que les procédés fermentaires et l'électrolyse microbienne font également l'objet d'importants travaux de R&D et semblent donc potentiellement prometteurs
- ▶ Les procédés électrolytiques font l'objet d'un nombre relativement modeste de publication en comparaison aux promesses industrielles et environnementales de ceux-ci.
- ▶ En terme de matière première, la valorisation de l'énergie solaire et / ou de la lumière pour la production d'hydrogène fait l'objet du plus grand nombre de publications, ce qui apparaît en cohérence avec la tendance forte à mener des travaux de R&D sur la photocatalyse et la photoélectrolyse.

50.



Vers le futur

Malgré le soin apporté à la réalisation de ce dossier, certains liens hypertextes peuvent ne pas fonctionner correctement, notamment en raison de modifications des sites internet ciblés (ex : « page not found ») ou d'options de sécurité de certains viewer de PDF.

Contact : Bertrand BELLO - sqr@cetim.fr - 03 44 67 36 82