



HAL
open science

Production d'hydrogène à partir de déchets : Etat de l'art et potentiel d'émergence

Olivier Megret, Loreline Hubert, M. Calbry, Eric Trably, Hélène Carrère,
Diana Garcia-Bernet, Nicolas Bernet

► To cite this version:

Olivier Megret, Loreline Hubert, M. Calbry, Eric Trably, Hélène Carrère, et al.. Production d'hydrogène à partir de déchets : Etat de l'art et potentiel d'émergence. [Contrat] RECORD 13-0239/1A, Réseau Coopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement. 2015, 226 p. hal-01602165

HAL Id: hal-01602165

<https://hal.science/hal-01602165>

Submitted on 5 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Production d'hydrogène à partir de déchets

Etat de l'art et potentiel d'émergence



C4H5O2_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000 1392.000 1
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2

PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE DECHETS
ETAT DE L'ART ET POTENTIEL D'EMERGENCE

RAPPORT FINAL

septembre 2015

O. MEGRET, L. HUBERT, M. CALBRY – SETEC Environnement
E. TRABLY, H. CARRERE, D. GARCIA-BERNET, N. BERNET – LBE INRA



Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Production d'hydrogène à partir de déchets. Etat de l'art et potentiel d'émergence, 2015, 226 p, n°13-0239/1A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2015

RESUME

Dans le cadre de la recherche d'un système énergétique vertueux, la production d'énergie dite « propre » présente des enjeux majeurs tant environnementaux qu'économiques et sociétaux. Parmi les vecteurs énergétiques potentiellement utilisables, le dihydrogène s'avère être une alternative sérieuse aux énergies fossiles.

Les procédés de production dits « traditionnels » reposent sur l'extraction de ressources fossiles hydrocarbures et sont fortement décriés pour leurs impacts environnementaux et les dépendances à l'accès aux ressources fossiles. A ce jour, outre la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau à partir de ressources renouvelables, les filières de production d'hydrogène prometteuses sont celles de la bioraffinerie appliquée à des gisements de biomasse brute, de déchets organiques, de boues, etc. Elles mettent en jeu des procédés de conversion aussi bien thermochimiques que biologiques.

L'objectif de la présente étude est de réaliser un état de l'art détaillé de ces filières permettant la conversion des déchets de type biomasse et sous-produits, à l'échelle France, Europe et Monde.

L'étude permet ainsi d'identifier, de décrire et de caractériser les procédés thermochimiques et biologiques permettant la production de dihydrogène à partir de déchets de type biomasse. Les conditions opératoires pour en favoriser la production ainsi que les limites des systèmes sont présentées : température, pression, pH, qualité des gisements, indésirables, robustesse des équipements, etc.

Une étude succincte des gisements potentiels mobilisables est proposée, permettant d'esquisser le potentiel de production d'hydrogène, sans toutefois que l'identification des gisements dit « d'implémentation » (correspondant aux gisements réellement attendus compte tenu du contexte technique et économique et de la concurrence d'autres filières de valorisation) ne puisse être réalisée.

Pour les procédés thermochimiques, des exemples théoriques de procédés intégrés sont présentés et une estimation économique du coût de l'hydrogène a été présentée. Concernant des procédés biologiques, les projets identifiés et commentés, à l'échelle pilote ou semi-pilote pour les plus aboutis, montrent des résultats prometteurs bien que la rentabilité économique à grande échelle ne soit pas encore évaluable.

En considérant globalement le marché de l'hydrogène présenté en début de l'étude, il apparaît inopportun de considérer que ces technologies puissent concurrencer à grande échelle les procédés traditionnels de production de l'hydrogène. En effet, les procédés traditionnels sont actuellement fortement compétitifs et insérés dans un schéma global de production – distribution – consommation équilibrés et maîtrisés par seulement les quelques puissants acteurs gaziers. En outre, les pré-études économiques réalisées montrent entre autres que la compétitivité d'une telle filière, vis-à-vis des procédés classiques comme le vaporeformage ou l'électrolyse, semble difficile à atteindre sans optimisation énergétiques des procédés. Pour autant, l'analyse des coûts-distances entre producteur classique-consommateur met en évidence des zones plus propices à l'atteinte d'une compétitivité.

La cellule d'électrolyse microbienne apparaît toutefois comme une piste prometteuse car elle permet de s'affranchir presque intégralement de la problématique de la pureté que rencontrent les autres procédés. A ce titre, elle constitue une piste de développement forte qui sera d'autant plus intéressante que le coût de l'électricité augmente (impactant négativement le coût de l'électrolyse alcaline classique).

La disponibilité des fermes éoliennes, photovoltaïques, etc. engendrant ponctuellement des coûts négatifs de l'électricité peut donc retarder le développement de la pile microbienne, mais l'augmentation du rendement de l'électrolyse par ces microorganismes peut être très attractive dans le cadre d'un marché de l'électricité en hausse en moyenne.

Egalement, la ressource en biogaz étant disponible sur des unités existantes ou en projet, il est pertinent d'envisager le couplage des procédés de production d'H₂ et de valorisation des résidus en CH₄ à partir de substrats lignocellulosiques pour réduire les impacts environnementaux de production d'énergie renouvelable. Ceci est valable à la fois si l'objectif est de produire de l'H₂ seul (en valorisant la récupération d'énergie issue de la méthanisation) ou des biocarburants de type biohythane.

Le développement d'un tel biocarburant (hythane®) sera favorisé si les conditions de réinjection sur le réseau national (GrDF) des biogaz conditionnés sont facilitées. Ce scénario présente l'avantage de ne nécessiter que des investissements pour la production : les infrastructures de transport et de distribution existent à grande échelle. Il apparaît à ce jour l'étape la moins complexe dans le développement des technologies étudiées.

Concernant la mobilité hydrogène, la filière peine à se structurer notamment au regard de la nécessité d'alimenter des réseaux de station-service par trailers depuis les grands sites de production. La disponibilité des ressources déchets de type biomasse sur l'ensemble du territoire offre une place à des solutions décentralisées de petites productions de biohydrogène, évitant le recours au transport et pouvant les rendre plus compétitives (en particulier la gazéification).

MOTS CLES

Hydrogène, gazéification, reformage, syngas, biomasse, biogaz, fermentation, bio-photolyse, photofermentation, cellule d'électrolyse microbienne, déchets, bois, effluents, énergie, electro-mobilité.

SUMMARY

Within the framework of the search for a virtuous energy system, the energy production known as "clean" presents major stakes as well environmental as economic and societal. Among the potentially usable energy vectors, the dihydrogen gas proves to be a serious alternative to fossil energies.

The "traditional" production processes rest on extraction of hydrocarbon fossil resources and are strongly disparaged for their environmental impacts and the dependences with international access to fossil resources. To date, in addition to hydrogen production by water electrolysis based on renewable resources, the promising sectors of hydrogen production are those of the bioraffinery applied to layers of rough biomass, waste organic, sludges, etc. They involve both thermochemical and biological conversion processes.

The objective of this study is to carry out a detailed state of the art of these alternative processes allowing the conversion of biomass-type wastes and by-products, on the scale of France, Europe and World.

The study thus makes it possible to identify, describe and characterize the thermal and biological processes. The operating conditions to increase hydrogen production as well as the limits of the systems are presented: temperature, pressure, pH, quality of the layers, undesirable, gear robustness, etc.

A brief study of the potential layers is proposed, making it possible to outline the potential of hydrogen production; however identification of the layers known as "of implementation" (corresponding to the layers really expected taking into account the technical and economic context and of the competition of other valorization sectors) was not performed.

For the thermal processes, theoretical examples of integrated processes are presented and an economic estimate of the hydrogen resulting cost is introduced. Regarding biological processes, the study identifies and analyses projects (on a pilot-scale for the most succeeded) which show promising results although economic profitability on a large scale is not yet appraisable.

By considering the whole hydrogen market (presented at the beginning of the study), it appears inappropriate to consider that these technologies can compete on a large scale with the traditional processes of production of hydrogen. Indeed, the traditional processes are currently strongly competitive and are inserted in a total diagram of production – distribution – consumption, balanced and controlled by only few powerful gas actors. Moreover, the economic preliminary studies carried out show that the competitiveness of such a sector, with respect to the classical processes like the steam reforming or electrolysis, seems difficult to reach without energy optimization of the processes. However, a cost-distances analysis between classical producer classical and consumer highlights advantageous areas for competitiveness achievement.

Microbial electrolysis cells appear then as a promising track because they enable to almost completely free production from purity issues that the other processes meet. La cellule d'électrolyse microbienne apparait toutefois comme une piste prometteuse car elle permet de s'affranchir presque intégralement de la problématique de la pureté que rencontrent les autres procédés

For this reason, it constitutes a strong track of development which will get even more interesting as the cost of electricity increases (impacting negatively the cost of classical alkaline electrolysis).

Availability of wind mills, photovoltaic, etc. power plants can punctually generate negative electricity costs and thus delay the development of the microbial electrolysis cell. However, the increase in the electrolysis output by these micro-organisms can be very attractive within the framework of an electricity market in rise on average.

Also, the resource "biogas" being available on existing units or project, it is relevant to consider the coupling of the processes of H₂ production and valorization of the residues in CH₄ starting from lignocellulosic substrates to reduce the environmental impacts of production of renewable energy. This is valid at the same time if the objective is to produce only H₂ (by developing the recuperation of energy resulting from methanisation) as well as biomass fuel of the biohythane type.

The development of such a biomass fuel (hythane®) will be favoured if the re-injection conditions in the gas domestic network of conditioned biogases are facilitated. This scenario has the advantage of requiring only investments for production materials: the transport and distribution infrastructures exist on a large scale. It appears to be the least complex stage in the development of studied technologies.

Regarding hydrogen mobility, the sector struggles to get structured and particularly by the need for feeding the hydrogen service station networks with trailers from the great production sites. Biomass waste resources availability on the whole territory offers a place to decentralized solutions of small bio-hydrogen productions, avoiding hydrogen transport and leading them to be more competitive (in particular gasification technologies).

KEY WORDS

Hydrogen, gasification, reforming, syngas, biomass, biogas, fermentation, bio-photolysis, photofermentation, microbial electrolysis cell, waste, wood, sludges, energy, electro-mobility.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	16
1 ETAT DES LIEUX DU MARCHÉ DE L'HYDROGENE ACTUEL ET A VENIR	18
1.1 Vue d'ensemble du marché de l'hydrogène	18
1.1.1 Répartition de la production par voie	18
1.1.2 Répartition des usages par secteur d'activité	19
1.1.3 Nature de production de l'hydrogène.....	19
1.2 Principaux modes de production actuels du dihydrogène	20
1.2.1 Revue des techniques de production de l'hydrogène.....	20
1.2.2 Production d'hydrogène à partir des ressources fossiles	22
1.2.3 Production d'hydrogène par décomposition de l'eau.....	29
1.2.4 Autres sources de production et coproduction d'hydrogène	32
1.3 Principaux usages du dihydrogène	32
1.3.1 Hydrogène hors énergie.....	33
1.3.2 Hydrogène énergétique	38
1.3.3 Synthèse.....	41
1.4 Perspectives d'évolution de la filière hydrogène énergétique	42
1.4.1 L'hydrogène comme vecteur de stockage	42
1.4.2 Différents scénarios envisagés.....	42
2 PRODUCTION DE DIHYDROGENE A PARTIR DES DECHETS	45
2.1 Gisements de déchets ciblés	45
2.2 Production de dihydrogène par gazéification des déchets	45
2.2.1 Principe général de la gazéification.....	45
2.2.2 Identification des gisements de déchets adaptés à la production d'hydrogène	48
2.2.3 Revue des principales technologies de gazéification	48
2.2.4 Comparaison des conditions de pré-conditionnement des déchets par technologies.....	53
2.2.5 Epuration du gaz de synthèse	53
2.3 Production de dihydrogène par reformage du biogaz	56
2.3.1 Caractéristiques du biogaz	56
2.3.2 Procédés de reformage adaptés au biogaz	57
2.4 Production d'hydrogène par voie microbienne	58
2.4.1 Introduction et généralités sur les procédés biologiques	58
2.4.2 Base de la production biologique d'hydrogène : les enzymes hydrogénases et nitrogénases	62

2.4.3	Les photobioprocédés.....	63
2.4.4	Les procédés ne nécessitant pas de lumière.....	66
2.4.5	Comparaison des modes de production biologique	69
2.4.6	Combinaison des procédés	70
3	GISEMENTS DE DECHETS CONCERNES	74
3.1	Identification des gisements	74
3.2	Focus sur le gisement de substrats adapté à la voie biologique	82
3.3	Autres aspects à prendre en compte pour évaluer l'intérêt des gisements	84
4	MISE EN ŒUVRE DE LA PRODUCTION DE DIHYDROGENE	86
4.1	Production de dihydrogène par gazéification	86
4.1.1	Critères d'évaluation de la production de dihydrogène par gazéification de déchets	86
4.1.2	Revue des gisements de déchets adaptés à la gazéification.....	88
4.1.3	Influence des conditions opératoires sur la composition du gaz de synthèse.....	91
4.1.4	Etude de cas : procédés intégrés de production de dihydrogène à partir de déchets	95
4.1.5	Synthèse et analyse des résultats	101
4.2	Production de dihydrogène par reformage de biogaz.....	106
4.2.1	Principe	106
4.2.2	Note technique 5 : reformage de biogaz	107
4.2.3	Analyse de l'étude de cas.....	109
4.3	Procédés microbiologiques.....	110
4.3.1	Les Photobioprocédés.....	110
4.3.2	La Fermentation Sombre.....	124
4.3.3	Procédés d'électrolyse microbienne	149
4.4	Notes techniques sur les procédés de prétraitement des gisements pour les procédés biologiques .	166
4.4.1	Prétraitements des boues d'épuration	166
4.4.2	Prétraitements des biodéchets (déchets de cuisine et cantine et déchets municipaux).....	167
4.4.3	Prétraitements de la biomasse lignocellulosique	169
5	SYSTEMES ANNEXES	173
5.1	Stockage de l'hydrogène	173
5.1.1	Techniques conventionnelles de stockage du dihydrogène	173
5.1.2	Techniques de stockage en développement.....	174
5.2	Transport de l'hydrogène	175
5.2.1	Transport par gazoduc	175

5.2.2	Transport par la route	177
6	IMPACT ENVIRONNEMENTAL ET BILANS ENERGETIQUES DES SYSTEMES DE PRODUCTION	178
6.1	Classement ICPE des sites de production	178
6.2	Evaluation des impacts environnementaux des systèmes alternatifs de production d'hydrogène	178
6.2.1	Méthode de comparaison des procédés.....	178
6.2.2	Comparaison des procédés traditionnels aux procédés de production thermochimiques biosourcés	179
6.2.3	Analyse environnementale succincte des procédés biologiques basée sur la bibliographie	180
7	ASPECTS RISQUES ET SECURITE	182
7.1	Risques liés aux propriétés intrinsèques du dihydrogène	182
7.1.1	Risque d'asphyxie.....	183
7.1.2	Risque thermique.....	183
7.1.3	Risque explosif	183
7.1.4	Dégradation des métaux et alliages par l'hydrogène.....	184
7.1.5	Réaction avec le chlore	184
7.1.6	Particularité de l'hydrogène cryogénique	184
7.2	Risques liés au stockage et au transport	185
7.2.1	Le débit de la fuite.....	185
7.2.2	Le confinement	185
7.2.3	Le type et l'instant d'inflammation	185
7.3	Risques liés à la ressource et aux procédés de fabrication	185
7.3.1	Risque d'inflammation ou d'explosion.....	185
7.3.2	Risque mécanique à température et pression élevées	186
7.3.3	Risque lié au caractère toxique ou corrosif des produits.....	186
7.3.4	Compatibilité des matériaux	187
8	REVUE DE L'OFFRE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE	188
9	CONCLUSION ET POTENTIEL D'EMERGENCE DES FILIERES IDENTIFIEES	194
10	BIBLIOGRAPHIE	197
11	ANNEXES	212
11.1	Annexe 1. Définition et présentation des rendements utilisés pour l'évaluation des filières	212
11.2	Annexe 2. Niveau d'industrialisation	218

11.3	Annexe 3. Méthodologie et définition pour l'étude de gisement.....	220
11.3.1	Biomasse, bio-déchets : définition et classement.....	220
11.3.2	Evaluation des gisements spécifiques potentiels pour la production de biohydrogène	222
11.4	Annexe 4 : Synthèse bibliographique des microorganismes.....	224
11.5	Annexe 5 : Stockage d'hydrogène par adsorption sur acide formique.....	226

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Répartition de la production de dihydrogène par voie aux échelles française (2008), UE (2006) et mondiale (2010) [6]	18
Tableau 2. Répartition des usages de l'hydrogène par secteur d'activité aux échelles françaises (2008), de l'UE (2006) et mondiale (2006) [6]	19
Tableau 3. Conditions opératoires appliquées en vaporeformage [12]	23
Tableau 4. Conditions opératoires appliquées en oxydation partielle [12].....	24
Tableau 5. Catalyseurs et conditions opératoires appliquées dans les réacteurs de conversion shift haute et basse température [12]	25
Tableau 6. Qualités d'hydrogène industriel par usage [9].....	26
Tableau 7. Caractéristiques des deux principales techniques de purification du dihydrogène [12]	28
Tableau 8. Part de l'industrie pétrolière dans la consommation de dihydrogène mondiale (2006), européenne (2006) et française (2008) [6], [7].....	33
Tableau 9. Part de la production d'ammoniac dans la consommation de dihydrogène mondiale (2006), européenne (2006) et française (2008) [6] [7].....	34
Tableau 10. Part de l'industrie chimique dans la consommation de dihydrogène mondiale (2006), européenne (2006) et française (2008) [6] [7].....	35
Tableau 11. Synthèse de la nature de la technologie de pile à combustible préconisée en fonction du domaine d'application et des puissances demandées [30] [31].....	40
Tableau 12. Synthèse des principales réactions chimiques survenant lors du procédé de gazéification [39], [14].....	46
Tableau 13. Conditions de granulométrie et d'humidité du gisement entrant pour les procédés de gazéification à lit fixe contre-courant, fluidisé et entraîné	53
Tableau 14. Tableau de synthèse des techniques d'abattage des polluants des gaz de synthèse [40]	54
Tableau 15. Plages de composition du biogaz [14]	56
Tableau 16. Plages de compositions de biogaz issu de diverses installations [41].....	57
Tableau 17. Modes de production de biohydrogène [31].....	69
Tableau 18. Classement de gisements en fonction de leur provenance	74
Tableau 19. Ratio de production de résidus (t/t) d'après Yokoyama et Matsumura, 2008.	75
Tableau 20. Potentiel de gisements théoriques par catégorie de biomasse au niveau mondial. * Equivalence : 1 ton d'H ₂ = 1,2 e-7 EJ.....	76
Tableau 21. Estimatif des rendements en biohydrogène rapportés dans la littérature en fonction de la catégorie de substrat considérée, données récoltées dans le cas de la fermentation sombre et cultures mixtes [4].	83
Tableau 22. Compositions chimiques de fines de bois B et de bois de palette	88
Tableau 23. Compositions chimiques de fientes de poules séchées, de litières de volaille et de paille de riz	88
Tableau 24. Compositions chimiques de boues de STEP, des OMR, de CSR élaborés à partir d'Ordures Ménagères Résiduelles (OMR) et de CSR fabriqués à partir de refus de tri papier à dominante plastique	88
Tableau 25. Comparaison de compositions chimiques de gisements de déchets et de gaz de synthèse associés par l'utilisation d'une même technologie de gazéification (lit fluidisé), conditions opératoires similaires.....	89
Tableau 26. Estimation des rendements réel et potentiel pour un rendement en gaz de 1,5 Nm ³ gaz de synthèse / kg déchet.....	90

Tableau 27. Analyses des fractions des gisements de déchets	90
Tableau 28. Résultats expérimentaux de l'influence de la température sur la composition	92
Tableau 29. Compositions chimiques des gaz de synthèse obtenus par gazéification à lit fixe co-courant d'un même gisement avec de l'air et de l'oxygène.....	92
Tableau 30. Grandeurs physiques utilisés pour le calcul des quantités d'agent gazéifiant [108].....	93
Tableau 31. Résultats expérimentaux de l'influence de l'excès d'air sur la composition du syngas [106]	94
Tableau 32. Résultats expérimentaux de l'influence de l'ajout de vapeur d'eau sur la composition du gaz de synthèse [106]	95
Tableau 33. Présentation des cas d'étude proposés	96
Tableau 34. Gisement considéré dans le cas 1	98
Tableau 35. Hypothèse considérée dans le cas 1	99
Tableau 36. Caractéristiques du syngas produit dans le cas 1.....	99
Tableau 37. Caractéristiques du syngas produit dans le cas 1.....	99
Tableau 38. Coûts d'investissement prévisionnels dans le cas 1	100
Tableau 39. Coûts d'exploitation prévisionnels dans le cas 1.....	100
Tableau 40. Coûts d'investissement prévisionnels dans le cas 1.....	101
Tableau 41. Synthèse des principaux résultats.....	102
Tableau 42. Coûts de production de dihydrogène selon la filière (données 2008 – 2010) [8] [21] [110]	102
Tableau 43. Coûts d'achat selon le type d'approvisionnement, base 2010-2011 [7].....	103
Tableau 44. Coût de production du biohydrogène dans le cas d'une optimisation du coût de l'eau de process	105
Tableau 45. Biogaz considérés dans l'étude de cas.....	107
Tableau 46. Hypothèse considérée pour les cas de vaporeformage de biogaz.....	107
Tableau 47. Caractéristiques du syngas produit dans les cas de vaporeformage de biogaz.....	108
Tableau 48. Coûts d'investissement prévisionnels dans les cas de vaporeformage de biogaz.....	108
Tableau 49. Coûts d'exploitation prévisionnels dans les cas de vaporeformage de biogaz.....	109
Tableau 50. Coûts de revient du biohydrogène dans les cas de vaporeformage de biogaz	109
Tableau 51. Coûts de revient de l'hydrogène de biogaz par optimisation des coûts de fourniture en eau de process de 50 %.....	109
Tableau 52. Production de biohydrogène par des microalgues. Echelle laboratoire [113].....	117
Tableau 53. Production de biohydrogène par des cyanobactéries. Echelle laboratoire [113].....	118
Tableau 54. Production de biohydrogène par des microalgues après une étape de stockage de formes de réserves [113].....	118
Tableau 55. Performances de couplage à l'échelle pilote de production d'H ₂ en phase fermentaire sombre (60L) par <i>Clostridium saccharolyticus</i> suivi d'une photofermentation en conditions réelles (extérieur) par <i>Rhodobacter capsulatus</i> (réacteur de 4x25L en panneau).	122
Tableau 56. Performances de production d'H ₂ rapportées dans la littérature en fonction de la technologie de réacteur utilisée, d'après Jung et al., 2011 [181]).....	137
Tableau 57. Données moyennes de performances mensuelles de l'électrolyseur et température de l'eau usée durant l'année de fonctionnement (Heidrich et al., 2014).....	161

Tableau 58. Principaux prétraitements des boues utilisés pour la réduction de la quantité des boues et la production de biogaz par méthanisation adapté de Carrère et al. 2010 [221] et Carrère 2014 [221].	166
Tableau 59. Impact de divers prétraitements sur la production d'hydrogène par fermentation sombre à partir de boues activées	167
Tableau 60. Impact de divers prétraitements sur la production d'hydrogène par fermentation sombre à partir de déchets alimentaires	168
Tableau 61. Impact de divers prétraitements sur la production d'hydrogène par fermentation sombre à partir de la fraction organique d'ordures ménagères	169
Tableau 62. Principaux prétraitements de la biomasse lignocellulosique utilisés pour la production de bioéthanol adapté de Monlau et al. [99] et Mosier et al. [233]	170
Tableau 63. Impact des prétraitements sur la biomasse lignocellulosique, adapté de Monlau et al. [99] et Mosier et al. [233]	170
Tableau 64. Exemples d'études à l'échelle du laboratoire de prétraitements de la biomasse lignocellulosique pour la production de biohydrogène par fermentation sombre. Adapté de Monlau et al. [99] [170]	171
Tableau 65. Masse volumique et densité énergétique volumique du dihydrogène pour trois configurations de pression et température [245]	173
Tableau 66. Récapitulatif des principaux seuils ICPE concernant la production et l'utilisation d'hydrogène	178
Tableau 67. Indicateurs de l'impact sur l'environnement des différents moyens de production d'hydrogène	179
Tableau 68. Propriétés comparés de l'hydrogène, du gaz naturel (méthane) et du propane	182
Tableau 69. Gisements de biomasse disponibles en France par catégorie (scénario France AgriMer 2012). VTP : Volume total produit ; VTD : Volume total disponible ; VSD : volume supplémentaire disponible	216

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Nature de l'hydrogène produit en Europe en 2006 [9]	19
Figure 2 - Principales ressources et technologies de production en hydrogène associée.	21
Figure 3. Schéma d'une décarbonatation du gaz de synthèse par une solution au MEA [10]	26
Figure 4. Schéma d'un procédé de WGS-MR [18]	29
Figure 5. Schéma des principaux usages de l'hydrogène [Alpeha]	33
Figure 6. Schéma de principe d'une pile à combustible fonctionnant à hydrogène [31]	39
Figure 7. Situation de l'hydrogène au sein du scénario NégaWatt 2011 illustrant le potentiel de flexibilité et la complémentarité entre réseaux à l'aide de procédés de méthanation [35]	43
Figure 8. Principe de l'étagement réactionnel en gazéification [40]	47
Figure 9. Schéma de principe de la gazéification à lit fixe contre-courant (à gauche) et co-courant (à droite) [44]	49
Figure 10. Schéma de principe de la gazéification à lit fluidisé [44]	50
Figure 11. Schéma de principe de la gazéification à lit entraîné [44]	50
Figure 12. Schéma de principe de la gazéification à four tournant [40]	51

Figure 13. Schéma de principe de la gazéification indirecte [40].....	51
Figure 14. Technologies de gazéification plasma Westinghouse (Données Alter NRG)	52
Figure 15. Procédés d'épuration à froid [40]	55
Figure 16. Procédés d'épuration à chaud [40]	55
Figure 17 –Principales ressources et technologies de production en hydrogène associée. (Les technologies encadrées en trait plein sont éprouvées à l'échelle industrielle, alors que les technologies en pointillées n'ont été testées qu'à l'échelle Recherche & Développement). NB : le CO ₂ peut être réutilisé, notamment dans les procédés utilisant les microalgues en vue de produire de la biomasse de 3ème génération ou de réaliser la biophotolyse de l'eau.....	59
Figure 18. Structure schématique des sites actifs (a) [NiFe]- hydrogénase et (b) [FeFe]-hydrogénase d'après [60].....	63
Figure 19. Représentation schématique de la production d'hydrogène par voie de biophotolyse directe [3].....	64
Figure 20. Représentation schématique de la production d'hydrogène par voie biophotolyse indirecte [3].....	65
Figure 21. Représentation schématique de la production d'hydrogène par photofermentation [3].	66
Figure 22. Représentation schématique de la production d'hydrogène par fermentation sombre [69][70]	67
Figure 23. Représentation schématique de la production d'hydrogène en cellules d'électrolyse microbiennes [71]	68
Figure 24. Niveau de développement technologique des filières biologiques de production d'H ₂ [74] [75]	70
Figure 25. Représentation schématique des différentes combinaisons de procédés biologiques de production de bioénergies, en vue de produire :.....	72
Figure 26. Synthèse des gisements pour les 27 pays de l'UE pour les différents types de biomasse, selon leur potentiel (gisement) (BEE, 2010 [94]).....	78
Figure 27. Représentation graphique de l'évolution des concentrations des réactifs impliqués dans les réactions de conversion shift, de Boudouard et de formation du méthane en fonction de la température [40].....	91
Figure 28. Schéma du procédé de production de dihydrogène dans le cas 1.....	98
Figure 29. Impact du coût de transport sur le coût global de l'hydrogène en fonction de la distance	103
Figure 30. Eloignement des départements aux quatre grands sites de production d'hydrogène marchand	104
Figure 31. Coût moyen de l'hydrogène par département.....	104
Figure 28. Schéma du procédé de production de dihydrogène dans le cas 5 – reformage de biogaz	107
Figure 32. Mécanismes de biophotolyse chez des microorganismes photoautotrophes, d'après Yu & Takahashi [113].....	113
Figure 33. Mécanismes de biophotolyse indirecte chez des microorganismes fixateurs d'azote ayant des cellules différenciées, appelées hétérocystes (d'après Yu et Takahashi [113]).....	113
Figure 34. Exemples de développement de réacteurs de croissance de microorganismes photosynthétiques pour la production d'hydrogène en laboratoire design Université de Cambridge [74]	116
Figure 35. Photobioprocédés à l'échelle pilote de photofermentation installés pour la production d'H ₂ dans le cadre du programme Hyvolution, soit en panneau (4x25L) à Aachen, Allemagne ou tubulaire (80L) à Ankara, Turquie [77].....	122
Figure 36 - Schéma réactionnel général de la digestion anaérobie. Les flèches en vert indiquent les voies de production d'hydrogène alors que les flèches en rouge indiquent les voies de consommation	

d'hydrogène ou disséminatrices du potentiel d'hydrogène (bilan H ₂ neutre), adapté de Latrille et al. [67] et Rafrafi [31].....	124
Figure 37 - Voies métaboliques liées à la production de biohydrogène par voie fermentaire, adapté de Latrille et al. [67], Rafrafi [31].....	125
Figure 38. Production d'hydrogène en fonction du temps de séjour hydraulique. La flèche indique un lessivage probable du réacteur lors de l'application d'un temps de séjour hydraulique trop faible, d'après Valdez-Vazquez & Poggi-Varaldo [165].....	131
Figure 39. Influence du pH sur les performances de production d'hydrogène en culture mixte [166].	132
Figure 40. Effet de la température sur la production d'hydrogène en cultures mixtes mésophile, d'après Wang & Wan, [169]	133
Figure 41. Effet de la concentration initiale en glucose sur le rendement hydrogène. Les différentes formes de points représentent les points issus de différentes sources de la littérature, d'après Tenca et al [174].....	134
Figure 42. Pilote de fermentation sombre de 600L (CFTB. combined fluidized and trickling bed reactor) pour la production d'hydrogène à partir d'eaux usées issues de l'industrie sucrière. A. bioreacteur. B. Connexions techniques pour alimentation/soutirage. C. Analyseur de gaz en ligne et stock de substrats (mélasses)	140
Figure 43. Pilote de fermentation couplé à un méthaniseur fonctionnant sur cultures intermédiaires.	142
Figure 44. Schéma de principe de l'installation pilote (Site de Trévise) d'après Cavinato et al., 2012 [102].....	144
Figure 45. Vue générale du réacteur de production H ₂ + CH ₄ (digestron) (A) et schéma de l'installation (B), composée d'un dispositif d'alimentation en déchets solides et des deux réacteurs en série.	146
Figure 46. Schéma de principe de l'installation pilote (Institut Technologique d'Harbin), d'après Ren et al., [162].....	147
Figure 47. Schéma de principe de l'installation pilote (Université Feng Shia, Taiwan) d'après Lin et al. [186].....	149
Figure 48. Schéma d'un électrolyseur microbien (MEC : "Microbial Electrolysis Cell") avec membrane échangeuse d'ions. Exemple d'utilisation de métabolites fermentaires (Acétate, Butyrate).....	150
Figure 49. Mécanismes potentiels de transfert d'électrons aux électrodes.	154
Figure 50. Schéma de MECs à deux compartiments séparés par une membrane (A) et à un compartiment avec une anode en brosse (B). PS : Power Supply [190].....	155
Figure 51. a) Synoptique du procédé de 1000L traitant des effluents vinicoles.....	157
Figure 52. a) Schéma du prototype de MEC de 120L comprenant 8 10 modules (cassettes) développé par le groupe de T. Curtis.....	158
Figure 53. Schéma de l'électrolyseur microbien a) armature extérieure, b) cathode en laine d'acier c) membrane Rhinonide® fixée sur un cadre en PVC d) grillage en inox et e) anode avec collecteur de courant en grillage métallique. Ces composants assemblés forment un module simple f) dont 6 sont placés dans le réacteur pour constituer l'électrolyseur [216]	160
Figure 54. Température de l'eau usée (pointillés) et récupération d'énergie (trait continu) dans le réacteur d'électrolyse microbienne durant un an de fonctionnement.	161
Figure 55. Carte des OTUs présents à une abondance relative d'au moins 2% dans au moins un des échantillons. L'échelle de couleurs va de 0% à 50% d'abondance relative. Le classement des anodes est basé sur la classification hiérarchique présentée dans le dendrogramme en haut de la figure [217].	163
Figure 56. a) Schéma des modules d'électrodes et photographies des parties	164
Figure 57. a) Synoptique de l'installation	165
Figure 59. Optimum économiques de moyens de transport de l'hydrogène en fonction du débit consommé et de la distance entre les sites producteur et consommateur [9].....	175

Figure 60. Réseaux pipelines d'Air Liquide du Nord de l'Europe [251].....	176
Figure 61. Schéma du procédé proposé par Ballard	188
Figure 62. Plan d'implantation prévisionnel du procédé de Ballard	188
Figure 63. Schéma de principe du prototype de Vabhyogaz [source plaquette trifyl].....	189
Figure 64 - Schéma du reformeur (source Trifyl)	190
Figure 65. Schéma de l'aménagement intérieur du pilote (source Trifyl)	190
Figure 66. Photo du pilote de production d'hydrogène vert sur le site de Trifyl	191
Figure 67 - Réacteur de reformage Albhyon (source Trifyl).....	192
Figure 68 - Système de purification PSA (Verdemobil).....	192
Figure 69. Représentation des différentes sources de biomasse	221
Figure 70. Potentiel de mobilisation des gisements de biomasse définis par le projet BEE en fonction des différentes contraintes (techniques, économiques, environnementales, etc. adapté de BEE, 2010 [94] et Offerman et al, 2010 [84]).	223
Figure 58. Cycle « Acide formique / dioxyde de carbone » pour le stockage de l'hydrogène [249] ...	226

Introduction

La recherche d'une énergie « propre »

Le devenir énergétique mondial passera par un mix varié de ressources énergétiques qui permettront de pallier non seulement à une demande en énergie croissante mais aussi à une diminution des stocks disponibles en énergies fossiles. Parallèlement, il est devenu indispensable de privilégier des solutions durables et renouvelables afin de préserver au mieux l'environnement pour les générations futures.

Dans ce cadre, la production d'énergie dite « propre » présente des enjeux majeurs tant environnementaux qu'économiques et sociétaux. Une telle énergie doit pouvoir être produite dans le cadre d'une filière ayant un impact le plus faible possible sur l'environnement et dans un contexte sociétal et économique favorable, c'est-à-dire acceptable par l'utilisateur dans la notion de maîtrise des risques et du coût de l'énergie dans un contexte mondiale de réduction du pouvoir d'achat. L'approvisionnement énergétique doit également permettre de répondre à des besoins énergétiques aux caractéristiques variées (industries, particuliers, transports, etc.).

L'hydrogène comme vecteur énergétique d'avenir ?

Une alternative à double-tranchant

Parmi les vecteurs énergétiques potentiellement utilisables, le gaz hydrogène, s'il est produit selon des voies « propres », est particulièrement intéressant. Il est en effet très abondant dans la nature et sa combustion ne génère que de la vapeur d'eau sans rejet de gaz à effet de serre. De plus, il présente une densité énergétique forte (de 122 MJ/kg), notamment en comparaison avec celles du méthane et de l'essence, dont les valeurs s'élèvent respectivement à 50 MJ/kg et 45 MJ/kg.

Toutefois, l'engouement pour l'utilisation d'hydrogène doit être à modérer. En effet sa densité volumique en énergie, dans les conditions normales de pression et température, est de seulement 10 kJ/L, une valeur trois fois inférieure à celle du méthane et vingt fois inférieure à celle de l'essence. Des problématiques de corrosion et de fragilisation des matériaux entrent également en jeu quand il s'agit de stocker l'hydrogène. Il découle directement de ces considérations des contraintes fortes concernant son stockage et son transport. Ces deux points constituent actuellement un verrou majeur du développement de la filière à l'échelle industrielle [1].

L'hydrogène s'avère néanmoins être une alternative sérieuse aux énergies fossiles [2] [3]. Le développement de la filière passera dans un premier temps à priori par une utilisation directe de l'hydrogène soit en tant que vecteur énergétique en pile à combustible ou en mélange avec du gaz naturel (gaz Hythane®), soit en tant que réactant chimique notamment pour une utilisation dans l'industrie pétrolière [4].

La forte disponibilité bridée par le besoin de conversion

Mais malgré sa présence abondante - il s'agit du troisième élément naturel le plus abondant sur terre - il ne se trouve pas sous sa forme pure (molécule d'hydrogène) et n'est donc pas directement exploitable. L'hydrogène est majoritairement retrouvé sous la forme de molécule d'eau (H₂O) ou sous d'autres formes complexées au sein de la matière organique. Il existe certes certains rapports très récents évoquant de possibles ressources en hydrogène fossile dit « natif » mais les gisements ainsi que le mode d'extraction restent encore très exploratoires.

Ainsi, l'hydrogène ne peut être considéré comme une énergie primaire et sa récupération nécessite des étapes d'extraction et de conversion de matières premières.

Potentiel hydrogène d'un gisement de déchets

Les procédés dits « traditionnels » de récupération de l'hydrogène qui reposent sur l'extraction de ressources fossiles hydrocarbures sont très énergivores et fortement décriés pour leurs impacts environnementaux (émissions de GES, etc.) et les dépendances à l'accès aux ressources fossiles. C'est pourquoi une volonté est apparue de générer de l'hydrogène combustible à partir de ressources renouvelables, prenant l'appellation de biohydrogène.

A ce jour, mise à part la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau à partir de ressources renouvelables (éolien, photovoltaïque, hydraulique, etc.), l'un des axes prioritaires de développement est la production d'hydrogène à partir de déchets de type biomasse. Les filières de production concernées dont celle de la bioraffinerie appliquée à des gisements de biomasse brute, de déchets organiques, de boues, etc. Elles mettent en jeu des procédés de conversion aussi bien thermochimiques que biologiques.

L'objectif de la présente étude est de réaliser un état de l'art détaillé des filières en cours de développement pour la conversion des déchets de type biomasse et sous-produits en « biohydrogène » et d'évaluer leur potentiel d'émergence.

Le présent rapport présente de quelle manière et à quel coût l'hydrogène peut être récupéré des gisements de déchets de type biomasse. L'étude détermine les procédés techniques qu'il est possible de mettre en œuvre, en estime le degré de maturité et identifie les verrous et leviers principaux de leur essor.

Un focus sur les risques associés à ces technologies ainsi que sur leur intérêt environnemental global est également présenté. Un point sur les principales réalisations existantes et sur les industriels qui se positionnent sur ces marchés conclut le document.

Note : dans l'ensemble du rapport et par abus de langage, le terme « hydrogène » sera utilisé pour désigner la molécule de dihydrogène H₂.

1 Etat des lieux du marché de l'hydrogène actuel et à venir

1.1 Vue d'ensemble du marché de l'hydrogène

Ce paragraphe présente la situation du marché du dihydrogène en illustrant la répartition de la production et de la consommation aux échelles française, européenne et mondiale. Les procédés de fabrication et usages sont détaillés davantage dans les paragraphes 1.2 et 1.3. Il est important de noter que les chiffres indiqués ci-après donnent des tendances qui permettent d'identifier les principaux acteurs présents sur ce marché, et ne constituent pas des données exactes car il existe d'importantes variations d'une source à l'autre. Les chiffres annoncés dans les paragraphes suivants proviennent majoritairement de deux sources, la Société Chimique de France et ALPHEA Hydrogène, qui rassemblent et synthétisent des données statistiques sur la filière hydrogène.

1.1.1 Répartition de la production par voie

Selon la Société Chimique de France [5], la production d'hydrogène représentait environ :

- 60 millions de tonnes au niveau mondial en 2011,
- 8,7 millions de tonnes dans l'Union Européenne en 2006,
- 922 000 tonnes en France en 2008.

Pour les trois échelles évoquées, la répartition de la production d'hydrogène est la suivante :

Tableau 1. Répartition de la production de dihydrogène par voie aux échelles française (2008), UE (2006) et mondiale (2010) [5]

	Monde (2010)	Union européenne (2006)	France (2008)
Gaz naturel	48 %	41 %	40 %
Pétrole	30 %	42 %	40 %
Charbon	18 %	5 %	14 %
Electrolyse	4 %	12 %	6 %
TOTAL	100 %	100 %	100 %

Au regard des proportions illustrées dans le Tableau 1, les techniques de production de dihydrogène basées sur la conversion des ressources fossiles sont très largement favorisées. En effet, la part cumulée des trois ressources gaz, pétrole et charbon est de l'ordre de 90 %, quelle que soit l'échelle considérée. La présence prépondérante des gisements fossiles dans la production de dihydrogène peut s'expliquer par le fait que le reformage des hydrocarbures à la vapeur est aujourd'hui le procédé le plus économique et le mieux maîtrisé. Par ailleurs, les raffineries coproduisent des quantités importantes de dihydrogène au cours des opérations de reformage catalytique (procédé à ne pas confondre avec le reformage d'hydrocarbures à la vapeur), de craquage catalytique FCC et de viscoréduction des hydrocarbures, indispensables à la fabrication des essences [6].

En revanche, la production d'H₂ par électrolyse est minoritaire en raison des coûts d'investissement et de fonctionnement nettement supérieurs à ceux engagés lors de l'utilisation de ressources fossiles. A l'heure actuelle, le coût de production d'hydrogène par électrolyse est en effet deux fois plus cher que par reformage du gaz naturel (coût de production par électrolyse supérieur à 3 €HT/kg contre 1,6 €HT/kg pour le reformage de méthane [7]).

1.1.2 Répartition des usages par secteur d'activité

Les usages chimiques du dihydrogène sont regroupés en quatre catégories dans le tableau ci-après :

Tableau 2. Répartition des usages de l'hydrogène par secteur d'activité aux échelles françaises (2008), de l'UE (2006) et mondiale (2006) [5]

	Monde (2006)	Union européenne (2006)	France (2008)
Raffinage du pétrole	51 %	47 %	59 %
Ammoniac, engrais	34 %	39 %	26 %
Chimie de base	8 %	8 %	10 %
Métallurgie	-	6 %	7 %

Sans surprise, les deux filières les plus consommatrices en dihydrogène concernent le raffinage et la synthèse d'ammoniac, qui ont recours à l'hydrogénation dans leurs procédés industriels. L'importance de ces filières varie néanmoins d'une source à l'autre : contrairement aux données indiquées dans le Tableau 2, le rapport d'ALPHEA Hydrogène [6] attribue les répartitions de la consommation mondiale en dihydrogène pour les secteurs de la production d'ammoniac et du raffinage à 54 % et 35 % respectivement. Malgré cette différence, il reste que les consommations en dihydrogène cumulées de ces deux secteurs représentent plus de 85 % de la consommation totale, quelle que soit l'échelle considérée.

1.1.3 Nature de production de l'hydrogène

Au-delà d'un regroupement par procédé de production employé, le dihydrogène peut être classé dans trois catégories qui diffèrent selon sa nature de production. Le dihydrogène est alors qualifié de :

- **captif**, dans le cas où il est volontairement produit sur place puis consommé par l'industriel,
- **coproduit** ou sous-produit, s'il provient de procédés chimiques non dédiés à sa production,
- **marchand**, s'il est produit ou acheté par les gaziers puis revendu à leurs clients.

Les liens étroits qui existent entre ces trois provenances rendent la comptabilisation des quantités de dihydrogène produites difficile, et c'est pourquoi des différences peuvent survenir dans les chiffres annoncés selon l'origine des diverses sources.

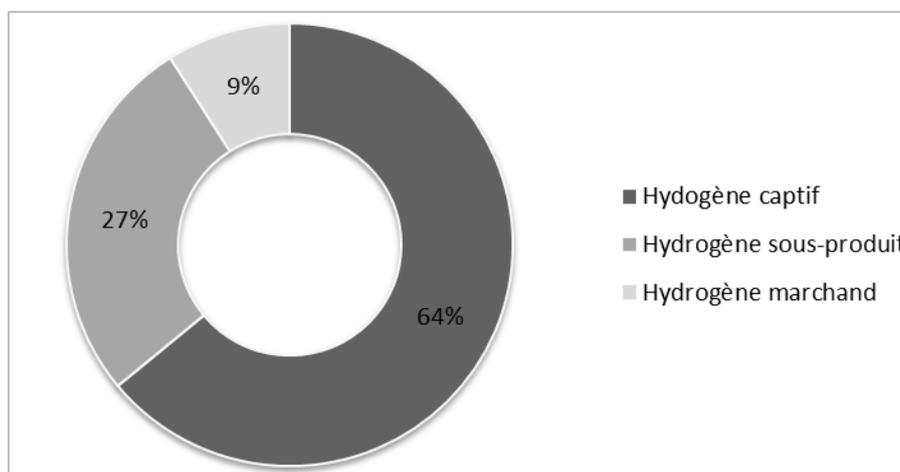


Figure 1. Nature de l'hydrogène produit en Europe en 2006 [8]

1.2 Principaux modes de production actuels du dihydrogène

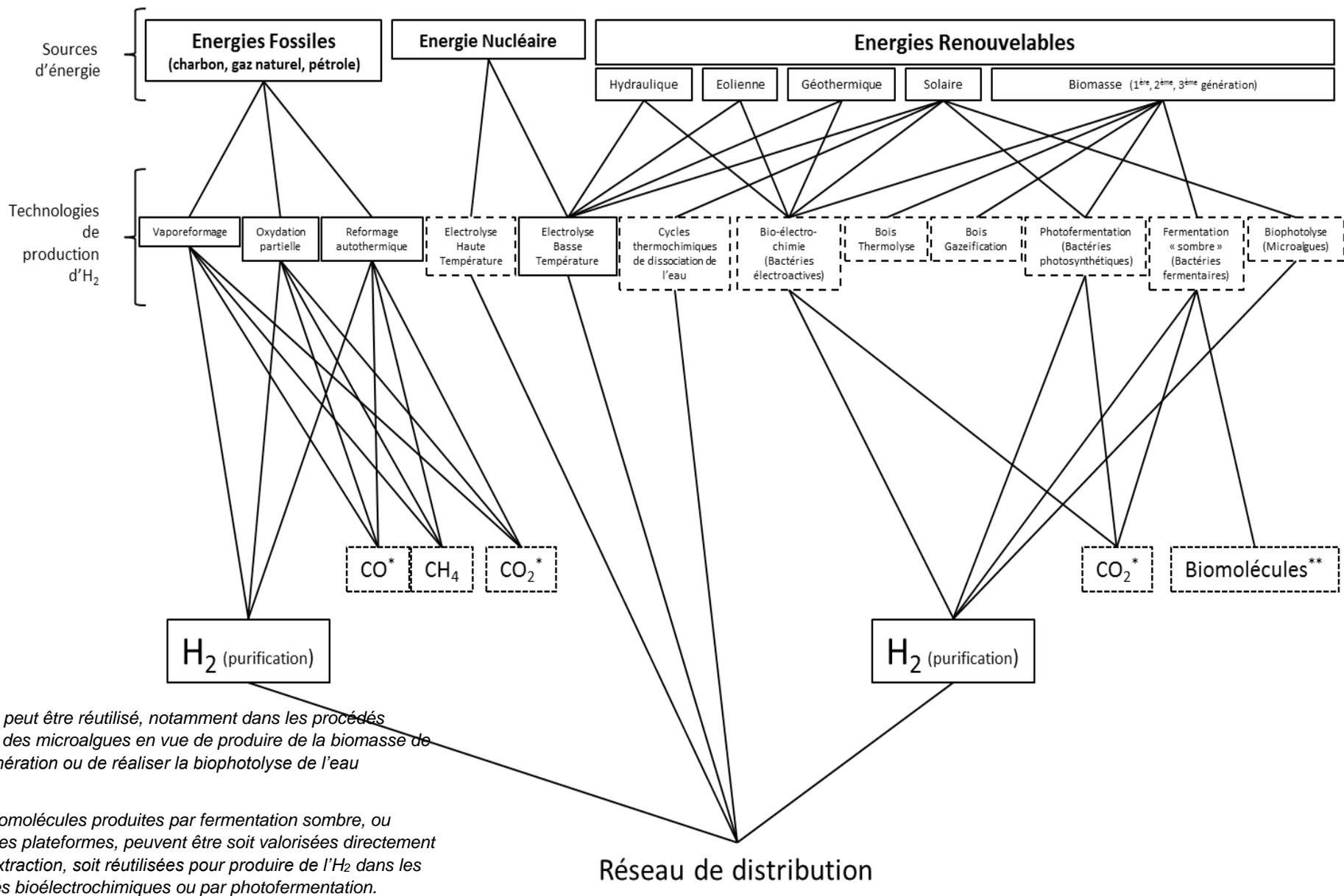
Lorsque les procédés à l'origine de coproductions en dihydrogène ne fournissent pas des quantités suffisantes, les industriels ont recours à des unités de production dédiées soit par une installation sur le site (hydrogène captif) ou bien en faisant appel aux industriels gaziers (hydrogène marchand). L'objectif de ce paragraphe est de présenter les deux voies actuellement utilisées et principales de production du dihydrogène à savoir la conversion des ressources fossiles et la décomposition de l'eau.

1.2.1 Revue des techniques de production de l'hydrogène

Les technologies de production d'H₂ à grande échelle reposent principalement sur l'utilisation de ressources fossiles (voir **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). De nos jours, le dihydrogène est majoritairement produit par reformage du gaz naturel mais d'autres procédés, impliquant la transformation de divers hydrocarbures, sont également utilisés. En complément des filières traditionnelles, présentées dans les paragraphes suivants, le dihydrogène peut être produit à partir de ressources organiques vertes : il est alors qualifié de **biohydrogène** (bioH₂).

La production peut être réalisée par voie **thermochimique**, notamment par l'utilisation des procédés de gazéification ou par reformage du biogaz issu des procédés de méthanisation. Le recours à une voie **biologique** directe est également possible dans la mesure où le dihydrogène est un intermédiaire clé du monde du vivant : il joue le rôle de vecteur énergétique en assurant le transfert efficace d'électrons entre de nombreuses espèces microbiennes dans la nature. Sous des conditions spécifiques, ce transfert peut être interrompu et il est alors possible de le récupérer.

Ces deux voies de production de biohydrogène, actuellement en plein développement technologique, font l'objet du présent rapport et seront traitées dans le chapitre 2 suivant.



* le CO₂ peut être réutilisé, notamment dans les procédés utilisant des microalgues en vue de produire de la biomasse de 3^{ème} génération ou de réaliser la biophotolyse de l'eau

** les biomolécules produites par fermentation sombre, ou molécules plateformes, peuvent être soit valorisées directement après extraction, soit réutilisées pour produire de l'H₂ dans les procédés bioélectrochimiques ou par photofermentation.

Figure 2 - Principales ressources et technologies de production en hydrogène associée.

NB : les technologies encadrées en trait plein sont éprouvées à l'échelle industrielle, alors que les technologies en pointillées n'ont été testées qu'à l'échelle R&D

1.2.2 Production d'hydrogène à partir des ressources fossiles

A l'heure actuelle, la fabrication de dihydrogène à grande échelle se fait majoritairement à partir des ressources fossiles. L'utilisation des hydrocarbures est intéressante en raison de leur disponibilité, de leur prix, de leur bonne réactivité chimique ainsi que de leur intégration dans les secteurs d'activité du raffinage et de la pétrochimie. Le charbon, quant à lui, est utilisé plus particulièrement dans certaines régions du monde, notamment en Chine et en Inde, de par sa plus grande disponibilité [9].

Ces ressources fossiles à convertir, également appelées « charges », peuvent donc être plus ou moins lourdes, en sachant que les charges légères, dont le rapport H/C est élevé, sont les plus propices pour la production de dihydrogène.

Quelle que soit la ressource fossile mobilisée, la production de dihydrogène se déroule en trois étapes :

- 1) Formation d'un gaz de synthèse, mélange riche en monoxyde de carbone (CO) et dihydrogène (H₂), appelé *syngaz* (contraction de l'anglais *synthesis gas*),
- 2) Envoi du gaz de synthèse dans réacteur *shift* pour convertir le CO, en H₂ et CO₂, par réaction à l'eau au contact d'un catalyseur.
- 3) Passage du mélange enrichi en dihydrogène dans une unité de séparation afin d'assurer la production d'hydrogène dont la pureté répond aux besoins de l'utilisateur.

Ces étapes successives sont décrites ci-après de façon à comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu et les procédés associés dans le cadre d'applications industrielles.

1.2.2.1 Formation de gaz de synthèse

Cette première étape dans la production de dihydrogène se fait essentiellement à partir de trois procédés à savoir :

- le reformage à la vapeur, également appelé vaporeformage, principalement utilisé pour la conversion des charges légères ;
- l'oxydation partielle, encore appelée gazéification lorsque la charge est solide, adaptée aux charges plus lourdes telles que les résidus pétroliers ou le charbon ;
- le reformage autotherme, qui est une combinaison des deux précédents processus.

Des procédés de reformage à sec, aussi appelés reformage au CO₂, existent également mais ne sont pas aussi répandus que les trois précédents pour la production de dihydrogène à l'échelle industrielle.

➤ **Reformage à la vapeur**

Le reformage à la vapeur ou vaporeformage consiste à casser les liaisons entre atomes de carbone et d'hydrogène au sein des hydrocarbures par réaction avec la vapeur d'eau afin de former un gaz de synthèse.

La vaporeformage d'hydrocarbures se fait selon la réaction :



Appliquée au méthane ;



A noter que la réaction est illustrée pour un hydrocarbure de formule brute C_nH_m du fait que le vaporeformage peut convertir un ensemble de charges légères, le naphta étant la charge la plus lourde

acceptable. Néanmoins le gaz naturel, essentiellement composé de méthane, constitue la charge de référence du procédé en raison de son bon ratio H/C [10].

Quel que soit l'hydrocarbure converti, la réaction est endothermique c'est pourquoi il est nécessaire de chauffer le mélange d'hydrocarbures et vapeur d'eau. L'emploi de catalyseurs est aussi indispensable au déroulement de la réaction de vaporeformage. En pratique, les hydrocarbures et la vapeur d'eau sont mélangés puis introduits dans un réacteur tubulaire où se trouve le matériau catalyseur. L'utilisation de brûleurs situés à la base et aux parois du réacteur assure un chauffage par radiation [11].

Les conditions de température et pression appliquées lors du vaporeformage favorisent également la formation de carbone solide, appelé coke, par conversion du méthane selon la réaction :



Le résidu solide formé peut s'accumuler à la surface des catalyseurs, provoquant ainsi une désactivation rapide. A ce titre, le ratio molaire de vapeur sur carbone, noté S/C (de l'anglais Steam/Carbon), est un paramètre important à contrôler dans le procédé car il permet d'éviter ce phénomène en créant un léger excès d'oxydant qui favorise la réaction 1.2.

Les conditions opératoires de vaporeformage sont énoncées dans le Tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3. Conditions opératoires appliquées en vaporeformage [11]

Température [°C]	Pression [bar]	S/C [-]
800 à 1000	30 à 40	2,5 à 3,5

Des prétraitements appliqués à la charge, telle que la désulfuration, sont nécessaires pour éviter l'empoisonnement des catalyseurs, qui sont composés principalement de métaux de transition tels que le nickel (Ni), le platine (Pt), le rhodium (Rh) ou encore le palladium (Pd). A noter que l'ajout de métaux nobles en faible teneur dans le catalyseur permet de réduire le dépôt de coke.

Le procédé de vaporeformage permet d'obtenir un ratio H₂/CO de 3 à 5 à des coûts moindres que l'électrolyse de l'eau, ce qui explique sa prédominance dans les systèmes de production de dihydrogène actuellement.

➤ **Oxydation partielle**

L'oxydation partielle des hydrocarbures s'apparente à une combustion en défaut d'oxygène par rapport à la stœchiométrie.

Dans ce cas, la formation du gaz de synthèse se fait selon la réaction :



Appliqué au méthane :



En plus de l'oxygène, cette réaction nécessite un apport de vapeur d'eau, qui est utilisée comme modérateur de température et se déroule généralement sans catalyseur. Les conditions opératoires généralement appliquées pour l'oxydation partielle sont présentées dans le tableau ci-après.

Tableau 4. Conditions opératoires appliquées en oxydation partielle [11]

Température [°C]	Pression [bar]	S/C [-]
1200 - 1500	20 - 90	0,2

Les procédés Shell et Texaco [11] sont parmi les plus fréquemment utilisés pour l'oxydation partielle. Ils comprennent :

- des brûleurs placés dans une chambre de combustion, recouverte d'un ciment réfractaire,
- un système de récupération de chaleur, pour le procédé Shell, et un dispositif de refroidissement par trempe, pour le procédé Texaco,
- une section de traitement des gaz, où le gaz de synthèse est refroidi puis lavé à l'eau pour éliminer les suies.

Par comparaison avec le vaporeformage, l'oxydation partielle s'avère moins performante du point de vue du rendement énergétique avec un coût de l'installation plus élevé. En dehors des problèmes de disponibilité, le recours à l'oxydation partielle se justifie uniquement si le moindre coût des charges lourdes permet de contrebalancer ses inconvénients [10].

➤ **Reformage autotherme (ATR)**

Le reformage autotherme est une combinaison des deux procédés précédents, dont les réactions caractéristiques s'effectuent dans une section particulière d'un même réacteur.

Le déroulement du reformage autotherme débute par la réaction d'oxydation partielle, qui a lieu dans une zone de combustion homogène en entrée de réacteur. A l'issue de cette première étape, les gaz produits sont dirigés vers la zone catalytique de vaporeformage pour la production de gaz de synthèse.

Le principal intérêt de ce procédé hybride est de bénéficier du bon ratio H₂/CO du vaporeformage, en récupérant la chaleur nécessaire aux réactions endothermiques à partir des réactions exothermiques de l'oxydation partielle. On obtient un ratio H₂/CO proche de 2.

➤ **Reformage à sec (DR)**

Le reformage à sec permet la formation du gaz de synthèse par réaction du méthane avec le dioxyde de carbone.



Cette possibilité est très attrayante en raison de la possibilité de valoriser deux gaz à effet de serre par excellence (CO₂, CH₄) tout en produisant un gaz de synthèse dont le ratio H₂/CO est proche de l'unité. Pour autant, le caractère plus endothermique de la réaction par rapport à un reformage à la vapeur nécessite le recours à des procédés de chauffage plus important que pour le reformage à la vapeur.

En outre, l'un des principaux problèmes du reformage à sec est la formation de coke sur les catalyseurs (*formation accélérée par la haute température* [12]).

Pour lutter contre ce problème qui provient essentiellement des réactions de Boudouard à basse température et de décomposition du méthane à haute température, outre la sélection d'un catalyseur et d'un support de catalyseur adapté, il est possible d'ajouter un léger excès d'oxydant au mélange réactif (vapeur dans un vaporeformage, CO₂ en reformage sec) [12]. Il est également intéressant de réaliser une combinaison de reformage à sec et d'oxydation partielle est possible en ajoutant une quantité d'oxygène réagissant avec le CH₄. A la manière du reformage autotherme, ce procédé hybride nommé DOR (*Dry Oxydation Reforming*), permet aussi d'apporter la chaleur nécessaire à la réaction endothermique de reformage à sec [13]. De plus, le passage d'un écoulement d'oxygène à la surface du catalyseur permet une bonne conversion du dépôt de carbone.

1.2.2.2 Conversion shift du gaz de synthèse

La conversion shift assure l'élimination d'une partie du CO présent dans le gaz de synthèse par réaction avec la vapeur d'eau. En plus de constituer une première étape de purification du gaz de synthèse, cette réaction donne lieu à une production supplémentaire de dihydrogène, associée à une coproduction de dioxyde de carbone :



Cette réaction exothermique est favorisée à basse température en excès de vapeur d'eau. Elle se déroule en présence de catalyseurs.

Dans les procédés industriels, cette conversion s'effectue en deux étapes successives [14]:

- D'abord la conversion haute température, réalisée en réacteur HTS (*High Temperature Shift*),
- Puis, la conversion basse température, dans un réacteur LTS (*Low Temperature Shift*)

Traditionnellement, les catalyseurs sont à base de fer dopé au chrome III ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$) pour l'étape haute-température et en oxydes de cuivre et de zinc sur alumine pour l'étape basse température. Quelques caractéristiques techniques concernant les catalyseurs utilisés et les conditions opératoires appliquées pour chaque réacteur sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 5. Catalyseurs et conditions opératoires appliquées dans les réacteurs de conversion shift haute et basse température [11]

	Réacteur HTS	Réacteur LTS
Type de catalyseur	Oxyde de fer (80 à 95 % en masse) et de chrome (5 à 10 % en masse)	Oxyde de cuivre (15 à 30 % en masse) et de zinc (30 % en masse) déposés sur alumine
Durée de vie du catalyseur	5 ans	3 ans
Température d'entrée	320 à 360 °C	190°C à 220 °C
Élévation de température	30 à 60 °C	10 à 30 °C
Taux de vapeur H₂O / gaz sec	0,6 à 0,7	0,5
Teneur en CO du gaz en sortie de réacteur [% vol]	1 à 2	0,1 à 0,4

En sortie de réacteur LTS, le gaz de synthèse est enrichi en H₂ et CO₂. L'élimination du CO₂, encore appelée décarbonatation, est donc au centre de l'étape de purification suivante qui précède la récupération de dihydrogène pur.

1.2.2.3 Purification du mélange enrichi en hydrogène

Comme indiqué dans le Tableau 6, il est intéressant de constater que les exigences en matière de pureté diffèrent selon l'usage du dihydrogène.

Tableau 6. Qualités d'hydrogène industriel par usage [9]

Usages caractéristiques	Pureté
Applications industrielles classiques	99,95 %
Combustion, hydrogénation	99,99 %
Chimie analytique, propulsion	99,995 %
Semi-conducteurs, applications spéciales	99,999 %

Actuellement les procédés de « purification du dihydrogène » sont regroupés en quatre catégories principales, à savoir :

- le lavage aux amines,
- l'adsorption modulée en pression, communément appelée PSA (Pressure Swing Adsorption),
- la perméation membranaire,
- la distillation cryogénique.

Le principe de fonctionnement de ces quatre procédés est décrit ci-après.

➤ **Lavage aux amines**

Cette technique de purification permet l'élimination de certains composés présents dans un mélange gazeux, notamment H_2S et CO_2 , par l'utilisation d'une solution absorbante d'éthanolamines. Dans le cas d'une production de dihydrogène, le lavage aux amines est utilisé afin d'assurer la décarbonatation du mélange gazeux.

Au niveau industriel, le procédé comprend deux réacteurs : un absorbeur et un régénérateur. La purification débute par l'introduction du mélange gazeux dans l'absorbeur, où la solution d'éthanolamines réagit avec le CO_2 . En sortie d'absorbeur, le gaz épuré est récupéré et la solution d'éthanolamines riche en CO_2 est envoyée dans le régénérateur pour une séparation des produits formés, de façon à pouvoir utiliser à nouveau la solution d'éthanolamines.

Les trois produits les plus couramment utilisés sont le monoéthanolamine (MEA), le diéthanolamine (DEA) et le méthyl-diéthanolamine (MDEA).

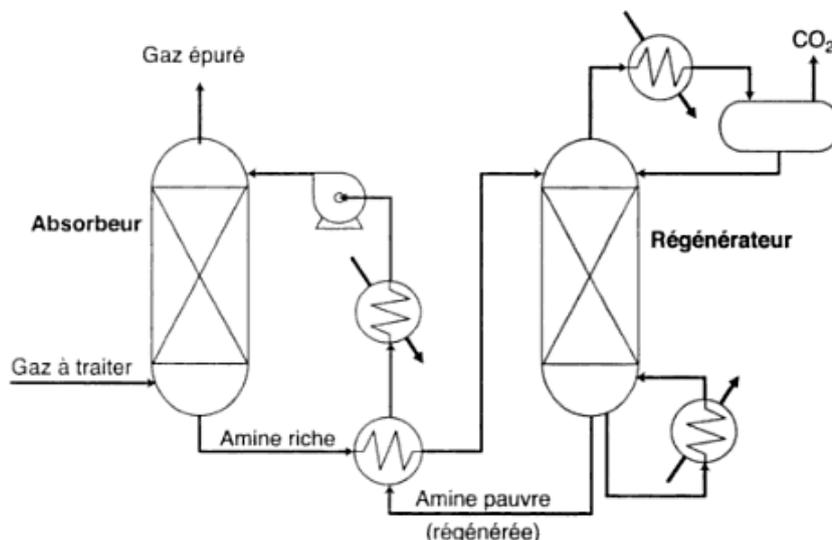


Figure 3. Schéma d'une décarbonatation du gaz de synthèse par une solution au MEA [9]

Concernant les conditions opératoires appliquées, la phase d'adsorption se fait pour des températures comprises entre 30 et 60 °C à des pressions de l'ordre de 30 bars alors que la régénération a lieu pour des températures allant de 105 à 130 °C, à basse pression.

➤ **Pressure Swing Adsorption (PSA)**

Cette technologie est basée sur l'adsorption des impuretés sur un tamis moléculaire. Elle correspond à la création d'interactions de Van der Waals entre les molécules d'un fluide et un solide adsorbant. Ce phénomène physique réversible est d'autant plus important que la pression est élevée et que la température est basse. Bien que l'adsorption soit accessible par refroidissement, c'est l'augmentation de pression qui est ciblée pour la PSA qui signifie littéralement « adsorption modulée en pression ».

Les impuretés contenues dans le mélange gazeux en sortie de réacteur shift présentent des interactions impuretés / adsorbant plus fortes que les interactions dihydrogène / adsorbant. En conséquence, cette technique donne lieu à adsorption sélective lors du passage d'un flux gazeux au contact de l'adsorbant car les impuretés sont retenues alors que le dihydrogène reste en écoulement.

Le fonctionnement du PSA nécessite donc la mise en œuvre de plusieurs adsorbants, qui alternent les phases d'adsorption et de désorption (régénération) puisque l'adsorbant est périodiquement saturé en impuretés. Le mode de fonctionnement cyclique de chaque adsorbant est divisé en cinq étapes :

- 1) **Adsorption** : le mélange gazeux sous pression entre dans un adsorbant. En général, l'écoulement se fait par ascension. Les impuretés sont adsorbées sur les tamis moléculaires entraînant la purification du dihydrogène dont une partie est récupérée ;
- 2) **Dépressurisation à co-courant** : l'adsorbant est dépressurisé à co-courant (dans le même sens que l'écoulement de l'étape 1) afin de récupérer une partie du dihydrogène présent dans les volumes non sélectifs de l'adsorbant, tel que le volume interstitiel ;
- 3) **Dépressurisation à contre-courant** : Une seconde dépressurisation à contre-courant (dans le sens opposé à l'écoulement de l'étape 1) permet de libérer les impuretés contenues dans l'adsorbant ;
- 4) **Purge à contre-courant** : Un nouveau balayage à contre-courant est réalisé, où le dihydrogène pur récupéré à l'issue des étapes 1 ou 2 achève la régénération de l'adsorbant. La pression est alors minimale, proche de la pression atmosphérique ;
- 5) **Repressurisation** : Cette dernière étape se fait par utilisation du dihydrogène pur issu de l'étape 2 complétée par une fraction provenant de l'étape 1. L'écoulement se fait à contre-courant de façon à concentrer le dihydrogène à l'extrémité par laquelle il sera extrait lors de l'étape 1 du nouveau cycle. Une fois la pression d'adsorption atteinte, le cycle est terminé et l'adsorbant est prêt à une nouvelle étape d'adsorption.

En pratique, un procédé PSA fait intervenir plusieurs solides adsorbants tels que les charbons actifs, les gels de silice et les zéolithes qui forment des couches successives dans les adsorbants [11].

➤ **Perméation gazeuse**

La perméation gazeuse consiste à faire passer un mélange gazeux à travers une membrane afin de favoriser la circulation de certains composés par rapport aux autres et, par conséquent, d'en privilégier la récupération.

La membrane peut être considérée comme une paroi solide agissant comme un filtre. Elle est caractérisée par une grandeur physique : la sélectivité, qui permet d'évaluer son aptitude à laisser passer le dihydrogène par rapport aux autres composés présents dans le mélange gazeux. Bien évidemment, plus la sélectivité de la membrane est élevée, plus le gaz récupéré en sortie de membrane est riche en dihydrogène.

Aujourd'hui, plusieurs technologies de perméation gazeuse existent. En effet, la membrane peut être :

- poreuse, lorsque ses parois comportent des pores dont le diamètre est suffisamment petit pour privilégier le passage du dihydrogène plutôt que d'autres espèces. Néanmoins, ce type de membrane montre rapidement des limites de sélectivité ;
- non poreuse, pour laquelle la séparation se fait par diffusion dans un matériau dense [15].

Au sein de la catégorie des « non poreuses », il est possible de distinguer les membranes :

- métalliques, de type Palladium (Pd). Argent (Ag). Elles sont stables en température et résistent bien aux impuretés mais impliquent des coûts de production élevés en raison de l'emploi de métaux précieux ;
- polymères, composées de fibres creuses polyimide, poly-aramide ou polysulfone. Si ce type de membrane à l'avantage d'avoir un faible coût de production, il faut préciser qu'elles fonctionnent à basse température et que leur sélectivité est réduite en présence de CO₂ ;
- zéolithes, qui offrent un bon compromis entre sélectivité et perméation mais qui sont encore peu commercialisés [11].

➤ **Distillation cryogénique**

Cette technique consiste à dire provoquer la condensation des composants ayant une température d'ébullition supérieure à celle du dihydrogène. Le recours à la cryogénie débouche sur un refroidissement du mélange gazeux pour des températures inférieures à – 150 °C, obtenues par les effets cumulés d'une détente des condensats et des cycles frigorifiques externes. A noter qu'un séchage des gaz est à réaliser en amont de l'unité de séparation cryogénique pour éviter toute cristallisation [11].

➤ **Comparaison des techniques de purification du dihydrogène**

Le Tableau 7 permet de dresser un comparatif entre les deux techniques de purification le plus couramment utilisées : la PSA et la perméation membranaire. La première est destinée à la production de dihydrogène à grande échelle, avec possibilité d'atteindre de très hauts niveaux de pureté alors que la seconde est davantage sujette à des usages mobiles.

A noter que les techniques de lavages aux amines et de cryogénie sont relayées au second plan en raison des surcoûts respectifs liés à la consommation de solvants absorbants et de réfrigération.

La comparaison entre la PSA et la technique membranaire se fait entre les deux grandeurs qui caractérisent l'efficacité d'un procédé de purification à savoir : la pureté du dihydrogène obtenue et son taux de récupération. Par définition, la pureté en dihydrogène est la proportion volumique d'hydrogène au sein d'un mélange gazeux alors que le taux de récupération est la proportion de dihydrogène récupéré à l'issue de la purification par rapport à la quantité présente en amont de l'unité de séparation.

Tableau 7. Caractéristiques des deux principales techniques de purification du dihydrogène [11]

	PSA	Perméation membranaire
Pureté de H₂ [%] (en sortie)	99,999 %	90 à 99 %
Taux de récupération [%] (sur gaz entrant)	75 à 92 %	85 à 95 %

1.2.2.4 Réacteurs membranaires WGS-MR

Un réacteur membranaire WGS-MR (Water Gas Shift, Membrane Reactor) est un dispositif qui assure la purification du gaz en synthèse en permettant simultanément le déroulement de la réaction de conversion shift du CO et la séparation.

Cette technologie est en cours de développement avec des premières unités en fonctionnement à l'échelle industrielle prévues dès 2016.

L'intérêt de cette technologie est que le retrait du dihydrogène produit en cours de réaction permet d'augmenter le rendement global de la conversion limitée (équilibre thermodynamique repoussé).

Les membranes prédestinées semblent être des membranes formées de céramiques poreuses en alliage de palladium [16] qui apparaissent comme un bon compromis entre coûts, réactivité avec les gaz et correspondance des conditions d'opération avec la réaction de conversion du CO à basse température (WGS LT).

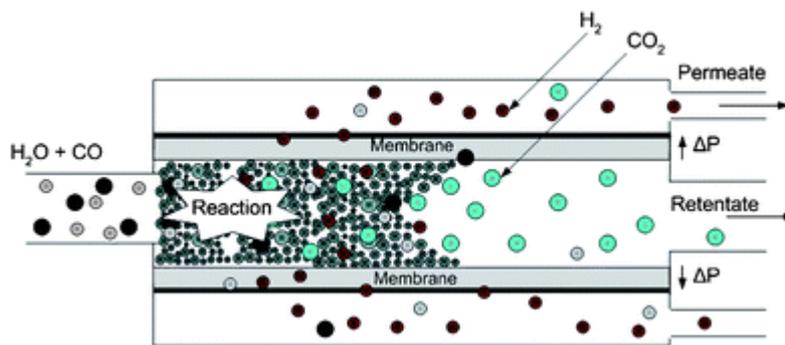


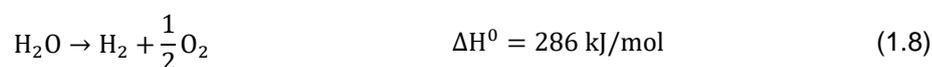
Figure 4. Schéma d'un procédé de WGS-MR [17]

Cette technologie n'est pas plus étudiée dans le contexte de ce rapport car n'étant pas mature, il est compliqué de la comparer à des systèmes industriels. Notons cependant qu'elle promet un coût d'épuration compétitif vis-à-vis des systèmes PSA [18].

1.2.3 Production d'hydrogène par décomposition de l'eau

L'abondance des ressources en eau fait de la production de dihydrogène par dissociation des molécules H_2O une alternative attrayante à l'utilisation des ressources fossiles.

La réaction qui régit la dissociation de la molécule d'eau en dihydrogène et dioxygène est :



Cette réaction peut se faire selon deux procédés distincts : l'électrolyse et la dissociation thermique.

1.2.3.1 Electrolyse de l'eau

➤ Principe général

L'électrolyse est l'action de décomposer l'eau sous l'effet d'un courant électrique. Ce phénomène résulte des réactions chimiques d'oxydo-réduction qui surviennent lorsque deux électrodes, reliées à un générateur de courant électrique continu et séparées par un électrolyte (substance conductrice du courant électrique) sont plongées dans l'eau. Dans le but de déterminer un sens de circulation du

courant et des électrons, les deux électrodes sont appelées cathode et anode, auxquelles sont respectivement attribuées les réactions de réduction et d'oxydation.

➤ **Technologies existantes et en développement**

Les technologies industrielles actuellement en concurrence se distinguent essentiellement par la nature de l'électrolyte utilisé, puisqu'il peut s'agir d'une solution aqueuse acide ou basique, d'une membrane polymère échangeuse de protons ou encore d'une membrane en céramique.

La liste ci-dessous présente plusieurs procédés industriels d'électrolyse:

- **Electrolyse alcaline** : C'est le procédé le plus utilisé en industrie et donc mature. Il utilise un électrolyte liquide d'hydroxyde de potassium, mais des travaux de R&D étudient son remplacement par des membranes solides conductrices d'ions OH^- .
- **Electrolyse à membrane acide PEM (Proton Exchange Membrane)** : Cette technologie utilise un électrolyte solide à membrane polymère PEM, conductrice de protons. L'utilisation d'un électrolyte solide fiabilise le procédé, d'autant plus que l'électrolyte liquide de prédilection (potasse) est corrosif. L'électrolyse membrane acide adaptée aux petites capacités est déjà mature, car utilisée depuis plusieurs dizaines d'années pour des applications sous-marines et spatiales.
- **Electrolyse à haute température (EHT)** : Ce type d'électrolyseur, encore au stade du développement, doit permettre de réduire les coûts de consommation électrique en augmentant fortement la température de réaction ($> 800\text{ °C}$). Ce procédé est destiné à être couplé à des systèmes de récupération de chaleur renouvelable (système solaire à concentration) ou fatale (réacteur nucléaire) à haute température, pour lequel le coût de l'énergie est réduit. L'électrolyte utilisé dans le cadre de ce développement est à base de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium. Les principaux obstacles actuels sont le coût et la durée de vie de leurs composants ainsi que la réalisation d'empilement de grande taille. A titre d'exemples, les objectifs visés à moyen terme sont de plus de 50 000 heures de durée de vie, la taille de cellule d'électrolyse recherchée étant de plus de 600 cm^2 pour un prix inférieur à 2,5 €/HT/kg d'hydrogène [19].

➤ **Influence de la température sur l'électrolyse**

Dans les conditions standards de pression et température (1 atm et 298 K), le potentiel théorique de décomposition d'une mole d'eau vaut 1,229 V. Néanmoins, dans les cellules industrielles, les valeurs classiques de potentiels sont de l'ordre de 2 V afin de compenser les pertes ohmiques au niveau des électrodes (transport des ions, réactions électrochimiques, transport des gaz).

En se référant à la thermodynamique, il est intéressant de noter que l'augmentation de la température se traduit directement par une diminution de l'énergie électrique qu'il faut apporter à une mole d'eau pour en assurer la dissociation. Ainsi, l'énergie électrique qu'il faut fournir à une mole d'eau pour la dissocier passe de 405 kJ/mol à 298 K (nettement supérieure aux 286 kJ/mol théoriquement nécessaires en raison des pertes ohmiques) pour chuter à 165 kJ/mole à 1200 K, avec un apport d'énergie thermique de 122 kJ/mole. Une telle diminution s'explique par le fait que les pertes ohmiques à l'électrolyseur deviennent négligeables quand la température est supérieure à 700 °C. Ceci explique le développement des procédés d'électrolyse à haute température (EHT).

L'électrolyse conventionnelle est dite à basse température, par opposition aux techniques émergentes d'électrolyse à haute température.

➤ **Coût de production de l'hydrogène par électrolyse**

A l'heure actuelle, en tenant compte des différences entre le coût de l'hydrogène par électrolyse issue d'une production locale ou d'une production par électricité verte, un large consensus a été trouvé autour des valeurs situées entre 5 et 30 €/kg d'hydrogène, selon la taille de l'installation [19].

Néanmoins, le projet HyFrance 3 a permis d'établir un coût prospectif, en supposant une production massive d'hydrogène à partir d'un champ éolien couplée à un stockage en cavités profondes dans les régions PACA et Rhône-Alpes, qui se situe entre 0,45 et 0,68 €/GJ (PCS) en 2050 soit entre 0,5 et 2 €/kg d'hydrogène.

➤ **Procédés de purification de l'hydrogène en sortie d'électrolyseur**

Faiblement répandue à cause de son coût économique élevé, l'électrolyse a l'avantage de permettre la production d'un mélange gazeux très riche en hydrogène (de l'ordre de 99,5% en hydrogène, 5000 ppm d'oxygène et saturé en eau), c'est pourquoi cette technologie est aujourd'hui réservée aux utilisateurs ayant de fortes exigences en termes de pureté.

Néanmoins, il arrive que la teneur en hydrogène soit insuffisante pour certains secteurs d'activité. En conséquence, plusieurs dispositifs peuvent être placés en sortie d'électrolyseur de façon à augmenter la pureté de l'hydrogène. La partie suivante présente une synthèse des dispositifs proposés par la société McPhy Energy pour la purification de l'hydrogène en sortie d'électrolyseur.

Le premier dispositif qui peut être utilisé est désigné par l'appellation « DeOxo », puisque son rôle est d'éliminer l'oxygène présent dans le mélange gazeux produit par électrolyse. Pour ce faire, une partie de l'hydrogène est substitué afin de consommer l'oxygène selon la réaction inverse de l'électrolyse.

Cette opération permet d'obtenir un mélange gazeux avec seulement 10 ppm d'oxygène mais toujours saturé en eau.

Le deuxième dispositif est un condenseur : il refroidit le mélange gazeux afin de condenser une partie de l'eau présente. La teneur en eau est alors d'environ 230 ppm (point de rosée jusqu'à - 35 °C).

Le troisième dispositif est un sécheur de gaz, installé en vue d'éliminer les résidus d'eau présent dans le mélange gazeux en sortie de condenseur. Le mélange gazeux passe ainsi à travers des sels qui absorbent l'humidité et ressort avec une teneur en eau de l'ordre de 5 ppm (point de rosée à - 70 °C).

1.2.3.2 Dissociation thermique de l'eau

➤ **Principe général**

La quantité d'énergie minimale nécessaire pour décomposer une mole d'eau en dihydrogène et dioxygène correspond à l'énergie de liaison des molécules H₂O. Cette décomposition directe par apport d'énergie sous la seule forme thermique est difficilement envisageable au niveau industriel puisque la réaction n'est réellement irréversible qu'à partir de températures de l'ordre de 3 000 K. En effet, faire appel à une source de chaleur et des matériaux résistants à ces niveaux de température s'avère être un véritable défi.

➤ **Applications industrielles**

Pour contrer ces verrous technologiques, plusieurs procédés industriels semblent actuellement en développement. Les deux pistes principales explorées sont le couplage avec un réacteur nucléaire à haute température refroidis au gaz (HTR) et le recours aux cycles thermochimiques (procédés faisant appel à des ressources de chaleur de manière à provoquer **une succession de réactions chimiques** pour parvenir à éclater la molécule d'eau, comme le cycle iode-soufre ou le cycle hybride de Westinghouse). Ces cycles permettent d'opérer la dissociation thermique de l'eau à des températures entre 800 et 1000 °C.

L'utilisation de réacteurs nucléaires peut s'avérer prometteuse en particulier par les coûts potentiellement très concurrentiels. Pour autant, des verrous sont encore présents notamment pour les problèmes de sûreté (avec la prise en compte du triple risque nucléaire / hydrogène / chimique) ou l'acceptabilité des populations.

La compétitivité des cycles thermochimiques apparait en revanche plus délicate en raison de la complexité des installations et des difficultés liées aux substances chimiques auxquelles la filière fait appel (quantité importante, produits parfois corrosifs, difficulté liée à la séparation des phases pour la conservation des substances dans le process, etc.). Un autre point de vigilance quant au coût est le coût des équipements lui-même, et notamment les échangeurs de chaleur haute température qui peuvent représenter 50 % du coût d'investissement [20].

1.2.4 Autres sources de production et coproduction d'hydrogène

Outre les trois principaux moyens de production d'hydrogène évoqués ci-avant (reformage de méthane, électrolyse et gazéification de charbon), l'hydrogène est également produit par d'autres procédés thermochimiques :

- L'hydrogène est un sous-produit de la fabrication du styrène : la production de dihydrogène est de 220 m³ H₂/t de styrène.
- Le craquage du méthanol permet également de produire de l'hydrogène (procédé Grande Paroisse) ; c'est cette technologie qui est utilisée à Kourou en Guyane, par Air Liquide, pour produire le dihydrogène liquide (10 millions de L/an) destiné aux vols d'Ariane.
- La production d'acétylène par oxydation partielle du méthane produit de l'hydrogène, à raison de 3 400 m³ H₂/t d'acétylène (2 CH₄ = C₂H₂ + 3 H₂) ; la production d'acétylène par décomposition d'hydrocarbure sous arc électrique qui donne 2 470 m³ H₂/t d'acétylène.
- L'hydrogène est également un coproduit de la fabrication d'acide cyanhydrique selon la réaction : CH₄ + NH₃ = HCN + 3 H₂ qui donne 2 470 m³ H₂/t de HCN.

1.3 Principaux usages du dihydrogène

La description des différents usages du dihydrogène pour chaque secteur d'activité est réalisée dans le présent chapitre. Cette partie est divisée en deux sous-parties regroupant les usages hors énergie d'une part et énergétique d'autre part.

A noter que la représentation des secteurs d'activité est rarement explicitée de façon identique dans les diverses sources qui fournissent des chiffres sur les consommations de dihydrogène. En dehors des deux secteurs d'activités principaux consommateurs, à savoir le raffinage et la production d'ammoniac, les différentes études regroupent les secteurs d'activité ayant des consommations de dihydrogène moindres par catégorie.

Dans le paragraphe ci-après, les données de consommation sont exprimées en masse (en kg) et en volume (en Nm³). La correspondance entre ces deux types de grandeurs se fait par l'utilisation de la masse volumique du dihydrogène dont la valeur, dans les conditions normales de pression et température, est égale à :

$$\rho_{\text{H}_2}^{\text{N}} = 0,0899 \text{ kg/Nm}^3 \quad (1.9)$$

Les tableaux ci-après s'appuient sur des consommations en hydrogène chimique de :

- 60 millions de tonnes au niveau mondial en 2010,
- 8,7 millions de tonnes pour l'Union Européenne en 2006,
- 0,922 millions de tonnes à l'échelle de la France en 2008.

1.3.1 Hydrogène hors énergie

Dans cette première sous-partie, les secteurs d'activités consommateurs de dihydrogène sont passés en revue en quatre catégories :

- l'industrie pétrolière,
- la production d'ammoniac,
- l'industrie chimique,
- les procédés de traitement.

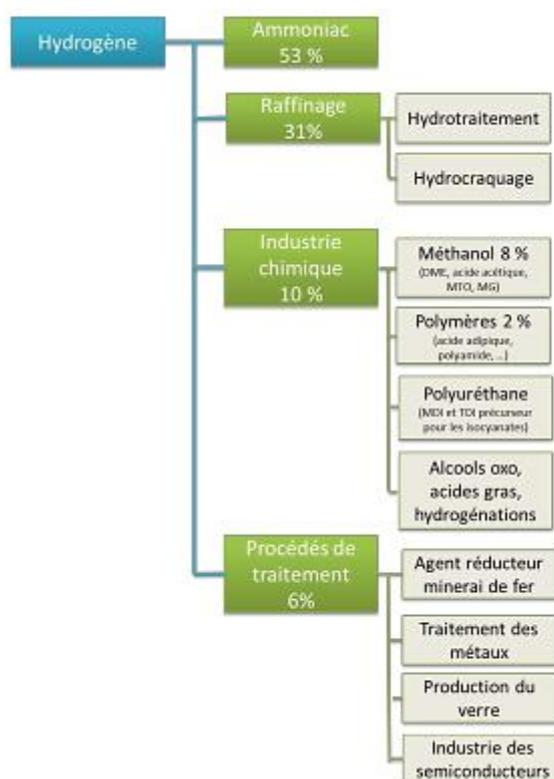


Figure 5. Schéma des principaux usages de l'hydrogène [6]

1.3.1.1 Industrie pétrolière

D'après la plupart des données statistiques, l'industrie pétrolière est le premier poste consommateur de dihydrogène aux différentes échelles. Cependant, il arrive que le raffinage soit présenté comme le deuxième consommateur en dihydrogène à l'échelle mondiale : les chiffres annoncés par le gazier Linde indique que la part du raffinage dans la consommation mondiale s'élevait à 35 % en 2006.

Tableau 8. Part de l'industrie pétrolière dans la consommation de dihydrogène mondiale (2006), européenne (2006) et française (2008) [5], [6]

	Monde (2006)	Union Européenne (2006)	France (2008)
Proportions [%]	35 - 51	47	59
Masse [Mt]	21 - 31	4,1	0,54
Volume [GNm³]	234 - 345	46	6,0

Le **raffinage du pétrole** comprend l'ensemble des traitements appliqués au pétrole brut afin d'assurer sa transformation en produits utilisables dans les moteurs à combustion interne. Les procédés associés sont notamment :

- L'**hydrotraitement**, qui est une transformation chimique appliquée aux coupes pétrolières afin d'éliminer les composés soufrés, azotés et métalliques. Par exemple, l'hydrodésulfuration permet la conversion du soufre contenu dans les essences en sulfure d'hydrogène (H₂S).
- Les **réactions d'isomérisation**, qui donnent lieu à la transformation d'alcane linéaires en alcanes ramifiés en assurant, par ce biais, l'augmentation de l'indice d'octane des essences.
- L'**hydrocraquage**, qui consiste à convertir des distillats lourds de pétrole en coupe légères à haute valeur marchande.

Les contraintes de qualité imposées aux producteurs de carburants, telle que la diminution de la teneur en soufre, impliquent une demande en dihydrogène toujours croissante, si bien que les unités de raffinage consomment plus de dihydrogène qu'elles n'en produisent. Par conséquent, elles nécessitent de faire appel à des unités de production dédiées, d'origine captive ou marchande.

La **pétrochimie**, quant à elle, transforme les bases pétrolières issues du raffinage pour assurer la fabrication de composés synthétiques tels que les matières plastiques, les médicaments, etc. Parmi les procédés consommateurs de dihydrogène, le vapocraquage consiste à casser les molécules de la charge en présence de vapeur d'eau afin de produire des molécules plus petites. Il faut souligner que le bilan en dihydrogène du procédé est positif puisque la production d'éthylène produit 370 m³ d'H₂ par tonne d'éthylène pour une consommation de 180 m³ d'hydrogène par tonne d'éthylène soit un excès de 190 m³ d'H₂ par tonne d'éthylène. Le procédé de production des styrènes est également à l'origine d'une production en dihydrogène de l'ordre de 220 m³ d'H₂ par tonne d'éthylène.

Historiquement, les activités de raffinage et de pétrochimie ont été réalisées sur le même site en raison des synergies existantes. En effet, si la pétrochimie transforme les espèces chimiques provenant du raffinage du pétrole, la production excédentaire de dihydrogène issue des procédés pétrochimiques peut servir à alimenter les raffineries.

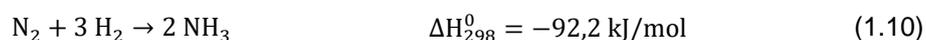
1.3.1.2 Synthèse de l'ammoniac

La production d'ammoniac est souvent présentée comme le deuxième poste le plus gros consommateur de dihydrogène. L'ammoniac est l'une des substances les plus produites mondialement au regard de ses nombreuses applications, notamment pour la fabrication d'engrais, via la fabrication de sels d'ammonium (NH₄⁺).

Tableau 9. Part de la production d'ammoniac dans la consommation de dihydrogène mondiale (2006), européenne (2006) et française (2008) [5] [6]

	Monde (2006)	Union Européenne (2006)	France (2008)
Proportions [%]	34 - 54	39	26
Masse [Mt]	20,4 - 32,4	3,4	0,24
Volume [G Nm³]	227 - 361	37,9	2,67

La production d'ammoniac est réalisée par hydrogénation du diazote de l'air en présence d'un catalyseur ferreux (procédé de Haber-Bosch) :



La synthèse de l'ammoniac nécessite environ $1\,975\text{ m}^3\text{ H}_2/\text{t NH}_3$. Le dihydrogène nécessaire est produit de manière captive par vaporeformage d'hydrocarbures, principalement du gaz naturel. Il en résulte que la consommation en gaz naturel représente 75 et 90 % du coût de fabrication, sachant qu'il faut 0,6 kg de gaz naturel pour produire 1 kg d'ammoniac [5].

1.3.1.3 Industrie chimique

Tableau 10. Part de l'industrie chimique dans la consommation de dihydrogène mondiale (2006), européenne (2006) et française (2008) [5] [6]

	Monde (2006)	Union Européenne (2006)	France (2008)
Proportions [%]	8 à 10	8	10
Masse [Mt]	4,8 à 6,0	0,7	0,1
Volume [G Nm³]	53,4 à 66,8	7,8	1,11

D'après les chiffres annoncés par la Société Chimique de France [5] et ALPHEA Hydrogène [6], la consommation de dihydrogène dans l'industrie chimique représente environ 10 % de la consommation totale, quelle que soit l'échelle considérée. A noter que la consommation mondiale dans ce secteur n'a que faiblement évolué entre 2006 et 2013.

Le principal usage du dihydrogène dans l'industrie chimique est la **synthèse du méthanol**. Celui-ci est formé à partir des deux réactions chimiques suivantes [21]:



La consommation de dihydrogène pour cette activité s'élève à environ $1500\text{ m}^3\text{ H}_2 / \text{t CH}_3\text{OH}$.

La **fabrication de polymères et polyuréthane** liée au secteur de la pétrochimie s'intègre dans les usages de l'industrie chimique.

Les usages **agroalimentaires** sont également pris en compte dans l'industrie chimique. Le dihydrogène intervient lors de l'hydrogénation des acides gras insaturés (huiles et graisses) réalisée en présence de nickel. En plus de rendre solide les acides gras à température ambiante, ce procédé permet d'allonger les durées de conservation, c'est-à-dire d'augmenter la résistance à l'oxydation [21]. Par ailleurs, d'après le gazier Air Liquide [22], le dihydrogène est aussi associé au Sorbitol pour former du Mannitol, qui est un édulcorant alimentaire utilisé dans la fabrication des confiseries.

La décomposition des 10 % annoncés par Linde [6] pour la part mondiale de dihydrogène consommée par l'industrie chimique en 2013 est :

- Méthanol : 8 %
- Polymères : 2 %
- Polyuréthanes : Non précisée
- Acides gras, hydrogénations : Non précisée

1.3.1.4 Procédés de traitement

Les procédés de traitement regroupent plusieurs procédés consommateurs de dihydrogène dont le détail est présenté ci-après.

D'après le rapport d'ALPHEA Hydrogène [6], la consommation en dihydrogène des procédés de traitement représentait 6 % de la consommation mondiale en 2013.

Les quatre types de procédés identifiés dans cette catégorie sont :

- Agent réducteur de minerai,
- Traitement des métaux,
- Production du verre,
- Industrie des semi-conducteurs (électronique).

La répartition des 6 % annoncés pour ces quatre procédés n'a pas été précisée dans l'étude.

➤ **Agent réducteur de minerai**

L'utilisation de dihydrogène permet l'obtention de métaux à partir de la réduction de minerais métalliques. Par exemple, le nickel peut être obtenu par le procédé Sheritt-Gordon, qui consiste à réaliser la réduction d'une solution ammoniacale de sulfate de nickel.

La production de fer peut être réalisée par réduction directe, selon la réaction :



➤ **Traitement des métaux**

En métallurgie des poudres, l'hydrogène permet d'assurer le contrôle de l'atmosphère des procédés de frittage et la réduction des oxydes de métaux réfractaires. En outre, le recours à l'hydrogène dans les procédés de traitements thermiques permet d'éviter l'oxydation, de provoquer la réduction des couches d'oxydes et l'obtention d'un recuit brillant (chrome et acier inoxydable).

➤ **Production de verre**

Dans le domaine de la **production de verre**, la technique du « Float » (verre flotté sur bain d'étain), devenue prépondérante dans la fabrication de verre plat, requiert l'utilisation de dihydrogène. Cette technique, qui consiste à faire flotter le verre sur de l'étain pour le rendre plus lisse et éviter l'étape du polissage, est à l'origine d'une production plus rapide et moins coûteuse de verre plat. La technique du « Float » nécessite entre 3,2 et 4,1 Nm³ H₂ par tonne de verre plat produite.

Par ailleurs, il est possible d'utiliser de l'hydrogène dans la fabrication du verre creux par le biais d'une flamme oxydrique (H₂ + O₂) pour assurer le polissage de contenants spéciaux ou la découpe du verre.

➤ **Fabrication de composants électroniques**

Dans cette industrie, l'hydrogène est utilisé pour deux raisons. La première est de permettre l'obtention de silicium de qualité électronique à partir de silicium métallurgique à partir des deux réactions chimiques :



A noter que la réaction (1.15) nécessite un apport d'hydrogène si celui produit au cours de la réaction (1.14) n'est pas récupéré ou si les réactions n'ont pas lieu au même endroit (synergies possibles).

L'autre utilisation d'hydrogène, très pur, pour la fabrication de composants électroniques est le procédé d'épithaxie. Ce procédé consiste en un dépôt d'atomes de silicium et d'impuretés choisies sur un substrat monocristallin de silicium (couche d'épaisseur, de type de conductivité et de résistivité contrôlées) au

cours duquel l'hydrogène joue le rôle de gaz vecteur, c'est-à-dire un gaz qui assure le transport de gaz actifs.

1.3.1.5 Autres usages hors énergie de l'hydrogène

Parmi les nombreux usages de l'hydrogène hors énergie, la liste suivante permet d'entrevoir quelques applications :

- Refroidissement des paliers d'alternateurs (notamment des centrales nucléaires) : une bonne conductivité thermique couplée à une faible viscosité et une haute conductivité thermique permettent de réduire l'érosion des pièces tournantes et expliquent le recours fréquent à l'hydrogène en tant que fluide caloporteur,
- Fabrication de peroxyde d'hydrogène : 735 m³/t de H₂O₂ produit,
- Gaz pour respiration sous-marine : utilisation des mélanges hydrogénés hydréliox (mélange d'hélium, d'oxygène et d'hydrogène) ou hydrox (mélange d'hydrogène et d'oxygène) pour les plongées sous-marine très profondes (pour éviter le syndrome nerveux des hautes pressions),
- Synthèse de composés chimiques solvants par des réactions d'hydrogénation telle que synthèse d'amines, d'esters, d'alcools, d'eau oxygénée, et autres détergents et peintures,
- Upgrade de biométhane, stabilisation des biohuiles,
- Etc.

Aucune donnée fiable n'a pu être obtenue sur ces usages, en termes de consommation et de pureté attendue.

On notera qu'une étude de l'ADEME [36] évoque la solution d'injection d'H₂ dans les digesteurs (démonstrateur en Allemagne) mais des doutes subsistent sur la pertinence du bilan énergétique du système.

➤ **Méthanation**

Découverte en 1912 par le physicien français Paul Sabatier, la réaction de méthanation du CO₂ consiste en l'hydrogénation catalytique du dioxyde de carbone [23] :



Récemment, plusieurs projets et réalisations liés à l'utilisation de la méthanation du CO₂ ont émergé :

- Le projet GAYA, démarré en 2010 et coordonné par le Centre de Recherche et Innovation Gaz et Energies Nouvelles (CRIGEN de GDF Suez), vise à développer une filière industrielle de production de biométhane par gazéification de la biomasse [24]. Ce biométhane 2G (de deuxième génération) s'appuie sur la mobilisation de la biomasse lignocellulosique.
- L'utilisation d'un « système Sabatier » a également été retenue par la NASA. Dans le cadre du projet *Direct Mars*, la méthanation du CO₂ a été choisie pour renvoyer le véhicule sans pilote ERV (*Earth Return Vehicle*) sur Terre après sa mission ([25], [26]). En outre, l'eau coproduite au cours de la réaction de Sabatier pourrait être une solution pour l'alimentation en eau de l'équipage, ce qui éviterait le transport d'eau depuis la Terre [27].

Au-delà d'être un usage supplémentaire de l'hydrogène hors énergie, la méthanation est voie prometteuse dans la valorisation du CO₂ issu des procédés de captage en vue de l'émergence d'une industrie décarbonée.

1.3.2 Hydrogène énergétique

A ce jour les applications en tant que vecteur énergétique sont encore marginales en France. Une filière énergétique hydrogène tend néanmoins à se mettre en place dans de nombreux pays, européens avec l'installation de plus de 50 stations d'approvisionnement en Allemagne prévue en 2015, mais aussi dans le monde notamment au Japon, en Corée du Sud et plus généralement en Asie. A cela s'ajoute l'utilisation en tant qu'additif dans le gaz naturel (méthane), pour obtenir un carburant présentant une combustion plus propre (Hythane®).

Contrairement au paragraphe précédent, traitant des usages de l'hydrogène hors énergie, il s'avère difficile de donner des estimations chiffrées concernant la répartition de consommations d'hydrogène dans les usages énergétiques actuels et à venir, au regard de l'incertitude des nombreux scénarios proposés.

La demande énergétique mondiale atteignait en 2010 près de 12,7 Gtep dont près de 80 % est d'origine fossile. La production mondiale en hydrogène actuelle, si elle était uniquement utilisée à des fins énergétiques, ne permettrait de couvrir que 1,6 % des besoins énergétiques, et son développement demanderait un effort substantiel d'investissements tant pour la production que pour les infrastructures de transport et de distribution.

1.3.2.1 Propulsion spatiale et moteur thermique

D'un point de vue énergétique, la principale application industrielle de l'hydrogène-énergie est la propulsion spatiale. L'hydrogène est utilisé comme carburant pour assurer la propulsion des fusées et lanceurs spatiaux. L'intérêt majeur réside dans sa forte densité énergétique massique puisque sa combustion permet de libérer environ 121 MJ/kg. Cette combustion est réalisée par de l'oxygène pur. Ainsi, Ariane 5 emporte 162 t d'oxygène liquide et 28 t d'hydrogène liquide pour l'alimentation de son moteur cryogénique. A noter que le secteur de l'aérospatial est actuellement en plein essor avec le développement de cette activité dans les pays émergents (Brésil, etc.), notamment par la mise en orbite prévue de satellites.

Il pourrait aussi être envisagé une application plus large dans le domaine du transport par moteur à combustion interne. Tout comme le gaz naturel, l'hydrogène est en effet un carburant gazeux qui peut être directement brûlé dans un moteur thermique. Cependant, au regard des réticences sociales importantes concernant le management (stockage, sécurité, etc.) de ce vecteur énergétique, une telle diffusion est peu probable.

Des applications de cogénération (production conjointe de chaleur et d'électricité) sont envisageables, comme c'est le cas avec le méthane.

L'utilisation industrielle de l'hydrogène carburant se développe également pour le transport en véhicules lourds, moyennant la réalisation de quelques modifications sur les moteurs : adaptation des injecteurs, taille du moteur, utilisation de matériaux résistant à l'hydrogène, modification des bougies et réglage du moteur différent [28]. Plusieurs constructeurs automobiles ont réalisé des démonstrations de véhicules fonctionnant à l'hydrogène-carburant (BMW, Mercedes, Mazda, etc.). Toutefois, du fait d'un problème de volume du moteur, le développement des véhicules fonctionnant à hydrogène s'oriente plutôt vers l'utilisation de piles à combustibles.

1.3.2.2 Pile à Combustible (PAC)

Le principe de la pile à combustible est d'utiliser un combustible pour produire de l'électricité (Figure 6). Les véhicules possédant des piles à combustibles sont de la même technologie que les véhicules électriques. Le principal intérêt est de proposer des autonomies plus intéressantes que les véhicules électriques seuls. Ces systèmes peuvent également être développés en prolongateur d'autonomie pour les véhicules électriques sur batterie, mais restent sujets à la problématique de stockage de l'hydrogène (volume, risque, acceptation). En outre, la production d'électricité par les moteurs à combustion permet d'atteindre des rendements de 30 à 35 % au plus, alors que sur une pile à combustible on observe des

rendements de 60 % environ. Cela implique que la pile à combustible permet de consommer moins de dihydrogène pour un même résultat.

Le fonctionnement d'une pile est fondé sur un duo d'électrodes sur lesquelles ont lieu une réaction d'oxydo-réduction. L'hydrogène est oxydé à l'anode, les protons migrant dans un électrolyte et les électrons par le circuit électrique, tandis que l'oxygène est réduit à la cathode. Le produit de la réaction est une molécule d'eau. A noter que certaines technologies de pile (dites à « oxyde solide ») permettent de transiter les anions d'oxygène (O_2^-) plutôt que les cations, la réaction de combinaison ayant lieu à l'anode.

Les rejets de la pile sont donc uniquement de la vapeur d'eau. Les rendements de conversion électriques sont en théorie proches de 80-90 % contre 50 % maximum (rendement de Carnot) pour les moteurs thermiques. Les rendements réels sont plus généralement de l'ordre de 40 - 60 %, ce qui reste plus élevé que les moteurs thermiques [29].

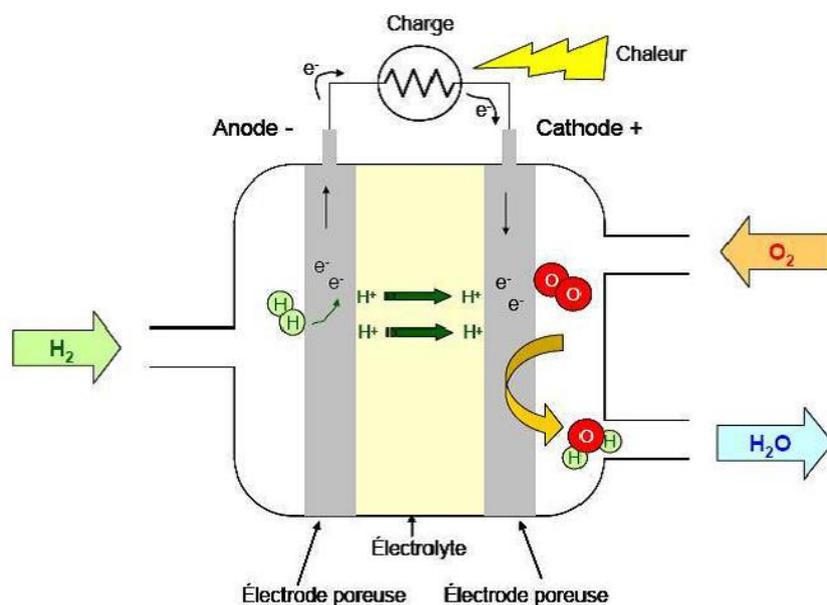


Figure 6. Schéma de principe d'une pile à combustible fonctionnant à hydrogène [30]

A ce jour, les technologies de piles à combustible sont classées selon la nature de l'électrolyte utilisé [29]. Elles sont présentées ci-dessous.

- **AFC** (Alkaline Fuel Cell), ou piles à combustible alcalines, où les piles fonctionnent sur un mélange hydrogène/air en présence d'un électrolyte alcalin, le plus souvent de la potasse concentrée (30 à 45 % en masse de KOH). Fonctionnant à basse température (80 °C), elles sont adaptées à des utilisations embarquées de faibles puissances (1 à 100 kW) ;
- **PEMFC** (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) : pile à combustible à membrane polymère, où les charges transfèrent au sein d'une membrane échangeuse de protons, avec une faible perméabilité aux gaz et des propriétés d'isolant électronique. Fonctionnant à basse température (80 °C), elles sont adaptées aux applications portables ou de transports, voire stationnaires (10 mW à 1 MW). Il s'agit de la solution privilégiée pour le transport en véhicule par empilement de PEMFC, permettant de gagner en autonomie et puissance ;
- **PAFC** (Phosphoric Acid Fuel Cell): pile à combustible à acide phosphorique, où l'électrolyte est de l'acide phosphorique immobilisé dans une matrice de carbure de silicium. Les PAFC possèdent une technologie la plus aboutie. Leur température de fonctionnement (200 °C) fait

qu'elles sont particulièrement adaptées à une utilisation en stationnaire pour une cogénération chaleur et électricité (200 kW à 10 MW) ;

- **MCFC** (Molten Carbonate Fuel Cell): pile à combustible à carbonates alcalins fondu, où l'électrolyte correspond à des carbonates fondus, eg. $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{K}_2\text{CO}_3$. Ces piles fonctionnent à des températures moyennes élevées (500 °C à 650 °C) afin de conserver les propriétés électrochimiques des carbonates fondus. Leur utilisation est exclusivement en stationnaire pour des applications locales et de fortes puissances (500 kW à 10 MW) ;
- **PCFC** (Protonic Ceramic Fuel Cell): pile à combustible à céramique protonante, où l'électrolyte est une céramique conduisant les protons. Ces piles fonctionnent à des températures élevée (jusqu'à 700 °C) et sont plus adaptées à des installations stationnaires (1 kW à 1 MW) ;
- **SOFC** (Solid Oxyde Fuel Cell): pile à combustible à oxyde solide, où l'électrolyte est un système multicouches de céramiques fonctionnelles. Ces piles fonctionnent aux températures les plus élevées (1000 °C).

Tableau 11. Synthèse de la nature de la technologie de pile à combustible préconisée en fonction du domaine d'application et des puissances demandées [29] [30]

Type de pile	Nom complet	Electrolyte	Température nominale (°C)	Gamme de puissance	Applications préférentielles
AFC	Pile à combustible alcaline (<i>alkaline fuel cell</i>)	KOH	80	1 à 100 kW	Transports, stationnaires
PEMFC	Pile à combustible à membrane polymère (<i>Proton exchange membrane fuel cell</i>)	Polymère protonique	80	10 mW à 1 MW	Portables, transports, stationnaires
PAFC	Pile à combustible à acide phosphorique (<i>Phosphoric acid fuel cell</i>)	H_3PO_4	200	200 kW à 10 MW	Transports, stationnaires
MCFC	Pile à combustible à carbonates alcalins fondus (<i>Molten carbonate fuel cell</i>)	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{K}_2\text{CO}_3$	650	500 kW à 10 MW	Stationnaires
PCFC	Pile à combustible à céramique protonante (<i>protonic ceramic fuel cell</i>)	Polymère protonique	400-700	1 kW à 10 MW	Stationnaires
SOFC	Pile à combustible à oxyde solide (<i>Solid oxyde fuel cell</i>)	$\text{ZrO}_2 / \text{Y}_2\text{O}_3$	600-1000	1 kW à 10 MW	Stationnaires

1.3.2.3 L'Hythane® : Mélange d'hydrogène et de gaz naturel

L'une des principales utilisations ne nécessitant que peu de modifications des infrastructures existantes et rapportées par les principaux observateurs pourrait être l'utilisation en mélange avec du méthane, soit en vue d'une réinjection dans le réseau de gaz national, soit en tant que mélange pour les transports à base de GNV (Gaz Naturel pour Véhicule).

Techniquement, un mélange d'hydrogène avec le gaz naturel à hauteur de 4 à 6 % en volume (voire jusqu'à 20 %) dans le réseau de gaz serait acceptable, permettant de s'affranchir partiellement des besoins en gaz naturel d'origine fossile et permettant d'obtenir une meilleure combustion, donc un rejet en polluants moindres [4]. Lorsque le mélange H_2/CH_4 est utilisé dans une problématique transport, le nom de mélange est l'Hythane® (marque déposée par une entreprise US). L'intérêt d'un tel mélange est d'améliorer les performances des moteurs à combustion fonctionnant au biogaz, ceci grâce à la présence d'hydrogène à hauteur de 10 à 20 % [31].

Une discussion à l'échelle européenne est en cours pour arrêter et harmoniser règlementairement le pourcentage accepté d' H_2 dans les réseaux, variant entre 2 à 6% dans les différents pays de l'UE.

Plusieurs programmes d'utilisation d'Hythane® ont été lancés ces dernières années en Europe, et très récemment en Italie, dont un projet Investissements d'Avenir en charge d'évaluer la filière H_2/CH_4 (projet

ADEME GRHyd coordonné par GDF Suez «Gestion des Réseaux par l'injection d'HYdrogène (H₂) pour Décarboner les énergies »).

En France, où le mode de transport GNV est d'une diffusion restreinte sur le réseau de transport, l'un des premiers projets d'ampleur sur l'Hythane[®] est le projet Alhtyde (Alternative Hydrogène dans les Transports Urbains à Dunkerque). Ce projet, mené entre 2005 et 2010, a permis de démontrer l'intérêt d'utiliser ce mélange qui améliore la combustion du gaz naturel et diminue les émissions polluantes (formaldéhyde et particules, et potentiellement des NOx) [31] [32]

Au regard des scénarios énergétiques envisagés et des avancées technologiques de ces dernières années, la principale conclusion est qu'une injection réseau d'un mélange H₂/CH₄ serait une solution favorable au développement d'énergies renouvelables intermittentes, apportant une flexibilité à l'interface des réseaux énergétiques électriques et gaz. De plus, l'impact environnemental, en termes de réduction d'émission en gaz à effet de serre CO₂, serait toujours favorable à l'injection d'hydrogène en mélange avec le méthane (ou gaz naturel) [33].

1.3.3 Synthèse

Si l'usage chimique est prépondérant à l'heure actuelle, l'aérospatiale a déjà ouvert le champ des applications de l'hydrogène comme vecteur énergétique depuis plusieurs décennies. Un tel usage ouvre le champ à d'autres applications, telles que les piles à combustibles et l'injection d'Hythane[®] sur le réseau de gaz national. Un tel développement participerait activement à la réduction de l'utilisation des ressources fossiles.

Une chose est sûre : quel qu'en soit l'usage, l'essor de la filière hydrogène est fortement dépendant de la mise en œuvre de procédés de stockages fiables et économiques.

1.4 Perspectives d'évolution de la filière hydrogène énergétique

1.4.1 L'hydrogène comme vecteur de stockage

Alors que les applications énergétiques restent encore peu étendues, l'hydrogène pourrait constituer un élément important au sein des scénarios énergétiques élaborés par de nombreuses agences spécialisées, à l'horizon 2030 ou 2050.

L'hydrogène apparaît notamment comme un élément central de nombreux scénarios, en particulier grâce à sa capacité à être un « pont » technologique pour le transport et le stockage d'énergie sous sa forme gazeuse (méthanation) et les circuits de distribution d'électricité (par piles à combustible).

A ce jour, une des pistes qui paraît privilégiée serait d'injecter directement de l'hydrogène dans les réseaux existants de gaz naturel, afin d'en assurer le stockage et le transport au sein d'infrastructures préexistantes, sous réserve de leur compatibilité [4]. Cette utilisation est dénommée « Power-to-gas » où l'hydrogène peut être produit pour amortir transitoirement le surplus électrique, avec une utilisation soit directe en injection dans le méthane, soit en réalisant une réaction de méthanation permettant de générer du méthane alors facilement stockable et valorisable.

Suivant le même principe, le processus de méthanation peut être réalisé sur un hydrogène produit par voie biologique, en associant les processus de production de biogaz par méthanisation et la production d'hydrogène par électrolyse classique. Dans cette configuration, le CO₂ serait fourni par le biogaz, la réaction se déroulant à pression normale et à température mésophile (37 °C) et ne nécessiterait pas de catalyseurs autres que les microorganismes. Certains constructeurs industriels se positionnent actuellement sur ces voies de valorisation, par exemple Viessmann en Allemagne. Le principal inconvénient de cette filière réside dans le coût des électrolyseurs, qui devrait être divisé par un facteur cinq pour en garantir la rentabilité [4]. Il est intéressant de noter, que des solutions biologiques permettraient de palier à cette problématique, notamment via l'utilisation de piles d'électrolyse microbienne, mais qu'en l'état actuel des connaissances et du savoir-faire technologique (échelle pilote), un effort important de recherche et développement dans le domaine reste à être mené.

1.4.2 Différents scénarios envisagés

➤ *Scénario NegaWatt*

Dans le scénario énergétique NegaWatt, l'utilisation d'énergies renouvelables permettait peu à peu de se substituer totalement à l'utilisation d'énergies fossiles et d'énergie nucléaire [34]. D'après ce scénario, il est prévu qu'en 2050, plus de 50 TWh puissent être directement injectés dans le réseau sous forme de méthane « synthétique », c'est à dire obtenu par méthanation* à partir d'hydrogène (voir figure ci-dessous). L'hydrogène aurait alors une place centrale de vecteur entre les deux principaux réseaux énergétiques français, qui sont le réseau de gaz naturel et le réseau électrique.

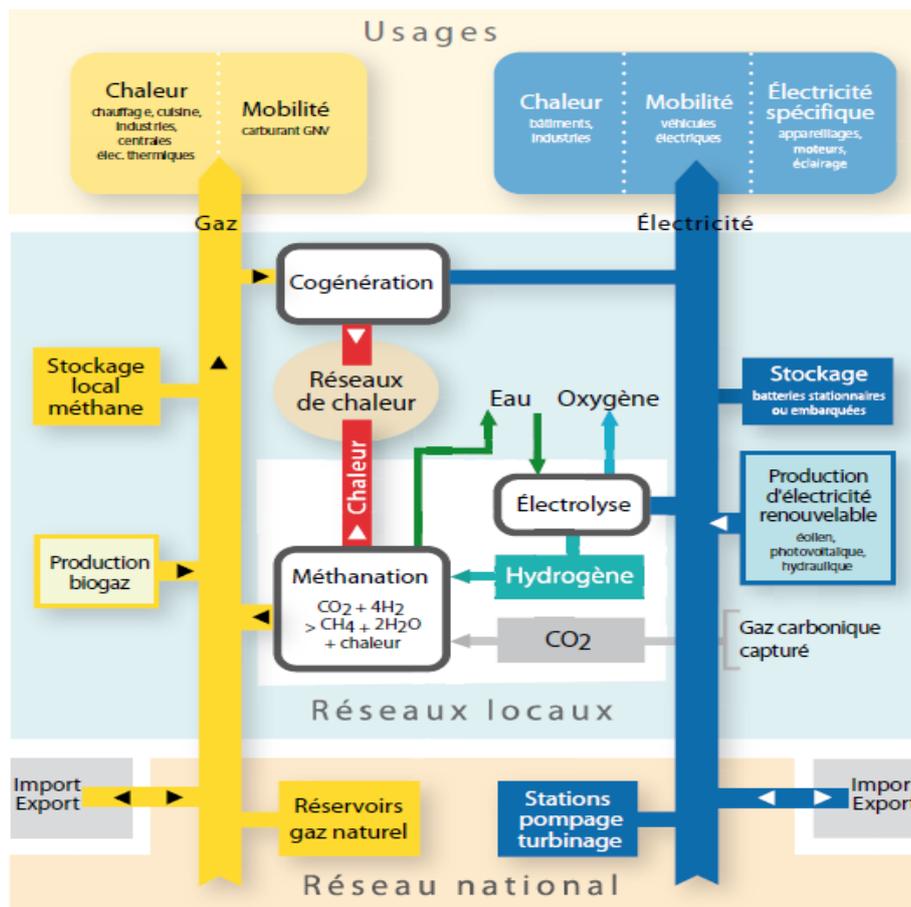


Figure 7. Situation de l'hydrogène au sein du scénario Négawatt 2011 illustrant le potentiel de flexibilité et la complémentarité entre réseaux à l'aide de procédés de méthanation [34].

➤ Scénario de l'ADEME

Dans le cadre du scénario établi par l'ADEME à l'horizon 2020 et 2030, il est conclu que la part de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique dans les transports restera faible au regard des contraintes technologiques actuelles. Notamment, les technologies des piles à combustible ne sont encore que peu éprouvées, les réseaux de stockage et d'approvisionnement sont à l'état très limités, sans oublier les contraintes réglementaires fortes sont autant de frein au développement d'une filière hydrogène [35].

Dans ce scénario, le stockage de l'hydrogène par méthanation en tant que levier de flexibilité entre les réseaux énergétiques français est également très largement évoqué, mais finalement non considéré dans le scénario final, puisque les technologies ne sont pas encore totalement éprouvées. Néanmoins, l'ADEME conseille d'envisager clairement l'hydrogène dans le panel des technologies possibles pour 2050, et plus précisément via l'utilisation de piles à combustible dans le cas d'une production d'électricité décentralisée [35].

Noter qu'une étude spécifique de l'ADEME publiée en 2013 et intitulée « Etude portant sur l'hydrogène et la méthanation comme procédé de valorisation de l'électricité excédentaire » [36] confirme l'intérêt du vecteur hydrogène dans l'organisation du système énergétique mondial. L'étude revendique notamment :

« Schématiquement, le déploiement du Power to Gas peut se résumer dans trois phases-clés :

- A court / moyen terme, l'hydrogène se présente, en incorporation dans le réseau de gaz dans des proportions maîtrisées (quelques %) et en usage direct sur des marchés de niche (via des piles à combustible notamment), comme une voie de valorisation d'excédents de productions d'électricité renouvelable conséquents.

- *A plus long terme, une transition vers la production de méthane de synthèse permettrait de lever toutes les limites techniques liées à l'injection et de donner ainsi accès aux stockages souterrains de très grande capacité. En permettant par ailleurs de valoriser le CO₂ issu entre autre de la purification du biogaz obtenu par méthanisation, la méthanation peut également apporter une contribution significative au déploiement massif du gaz renouvelable vers des usages tels que la mobilité ou la chaleur qui apparaissent difficiles à décarboner.*
- *En parallèle de ces développements dans le domaine énergétique, et dès à présent, des potentialités de substitution existent dans les usages industriels de l'hydrogène qui représentent environ 1 million de tonnes par an. En particulier, des usages diffus, de faibles volumes (industrie agro-alimentaire, électronique, etc.) pourraient d'ores et déjà être alimentés par de l'hydrogène produit par électrolyse.*

Ces potentiels de substitution représentent un enjeu technique et économique pour le Power-to-Gas en développant certaines briques, mais également des enjeux en termes de réduction des émissions de gaz à effet de serre (la production d'hydrogène, essentiellement par vapo-reformage du gaz naturel, génère en France de l'ordre de 10 MtCO₂/an). »

➤ **Scénario de l'ANCRE**

L'ANCRE. Alliance Nationale de Coordination de la Recherche pour l'Energie. a présenté trois scénarios sont :

- « Sobriété Renforcée »,
- « Décarbonation par l'électricité »,
- « Vecteurs diversifiés ».

L'hydrogène se présente comme un élément central du scénario de décarbonation par l'électricité, via son utilisation en tant que vecteur énergétique dans des véhicules fonctionnant en piles à combustible [37]. Ce scénario est pourtant fortement pénalisé par les investissements en infrastructures à réaliser.

L'injection de l'hydrogène dans le réseau de gaz naturel est également un élément de ces scénarios, avec l'éventualité d'une décarbonation progressive du réseau de gaz.

L'un des verrous de développement de la filière hydrogène en tant que vecteur énergétique réside également dans le surplus de consommation en énergie électrique, et dans les besoins en développement du parc automobile fonctionnant avec des piles à combustible, requérant des choix volontaristes liés au surcoût à initier cette filière.

➤ **Synthèse**

En conclusion, sur l'ensemble de ces scénarios la place de l'hydrogène dans le mix énergétique à l'horizon 2030-2050 est encore incertaine mais concernera le plus vraisemblablement dans un premier temps l'injection dans le réseau de gaz naturel; ceci étant en effet une première forme de stockage facilement mobilisable, soit en mélange direct avec le gaz naturel méthane soit via l'obtention d'un méthane synthétique par méthanation.

L'injection réseau serait en adéquation avec d'autres scénarios de valorisation de la biomasse qui prônent le développement d'une filière biogaz (méthane) en tant que bioénergies à l'horizon 2050 [34] [38]. Le vecteur hydrogène permettrait donc de faire un pont entre deux réseaux énergétiques majeurs (réseaux de gaz et d'électricité). Ce mode d'utilisation nécessiterait moins d'investissements en termes d'infrastructures et permettrait d'aller vers une décarbonation progressive des réseaux de gaz.

Dans ce cadre, tous les scénarios s'accordent à promouvoir une production propre en hydrogène, là même où le biohydrogène présente des avantages certains (peu d'impact environnemental, énergie renouvelable et durable, recyclage des déchets). Toutefois, les procédés de production en biohydrogène sont peu évoqués au sein de ces scénarios, vraisemblablement au regard des verrous technologiques à lever, liés à la complexité de la déconstruction de la biomasse lignocellulosique, de la maîtrise des micro-organismes et/ou enzymes utilisées ainsi que de l'intégration de l'ensemble de ces procédés émergents au sein de filières plus globales de production [37].

2 Production de dihydrogène à partir des déchets

L'objet de cette deuxième partie est de référencer l'ensemble des techniques de production de dihydrogène à partir des déchets, classées selon deux voies : thermochimique et biologique. En plus d'exposer le principe de fonctionnement et les technologies associées, cette partie passe en revue les procédés d'épuration mis en place afin de garantir l'élimination des impuretés présentes dans les mélanges gazeux produits. Pour avoir une vision globale sur la chaîne de production, les gisements de déchets, qui servent de matières premières pour les technologies de production d'hydrogène, sont répertoriés dans le premier paragraphe mais seront détaillés dans la suite du rapport.

Les paragraphes ci-après décrivent les particularités principales des technologies de production de biohydrogène à partir des déchets, actuellement utilisées à l'échelle semi-industrielle ou en phase de développement.

A noter que des fiches techniques, qui permettent d'avoir des caractéristiques techniques plus détaillées sur chaque technologie, sont incluses dans la suite du rapport (cf. chapitre 4).

2.1 Gisements de déchets ciblés

Les gisements de déchets considérés peuvent être regroupés selon cinq catégories principales :

- **Déchets urbains** : Fraction fermentescible des ordures ménagères, CSR, Déchets verts, boues de STEP,
- **Déchets industriels** ; déchets de l'industrie agroalimentaire (résidus de production, effluents, restauration, etc.), déchets des industries papiers et textiles,
- **Déchets d'agriculture** : résidus secs de culture (pailles, tourteaux, etc.), résidus humides (lisiers, fumiers, etc.),
- **Déchets de la sylviculture** ; résidus de première et deuxième transformation (écorces, chutes rebus, copeaux, etc.), bois caulinaire,
- **Déchets d'aquacultures** : algues et micro-algues.

2.2 Production de dihydrogène par gazéification des déchets

2.2.1 Principe général de la gazéification

La gazéification regroupe un ensemble de transformations thermochimiques qui surviennent lorsqu'un matériau solide carboné réagit avec un agent gazéifiant pour former du gaz de synthèse. Elle se décompose en quatre étapes principales à savoir le séchage, la pyrolyse, le reformage des produits de pyrolyse et la gazéification du résidu carboné.

Selon certains paramètres (gisement converti, conditions opératoires appliquées, etc.), le gaz de synthèse formé peut contenir le composé H_2 en forte proportion c'est pourquoi ce procédé est envisagé pour la production d'hydrogène.

Après avoir été débarrassé d'une partie de son contenu en eau lors du séchage, le matériau solide est décomposé par craquage thermique au cours de la pyrolyse. Les produits résultants peuvent alors être regroupés en trois catégories correspondant à une fraction gazeuse condensable, une fraction gazeuse non condensable et un résidu solide. Enfin, les fractions gazeuses et solides sont soumises respectivement au reformage et à la gazéification afin de produire le gaz de synthèse brut.

2.2.1.1 Principaux mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de gazéification

De nombreuses réactions chimiques interviennent au cours du processus de gazéification. Le Tableau 12 permet d'en illustrer quelques-unes qui interviennent après l'étape de pyrolyse et sont orientées sur la production d'hydrogène.

Tableau 12. Synthèse des principales réactions chimiques survenant lors du procédé de gazéification [39], [13]

Désignation	Nom de la réaction	Equation Bilan	ΔH^0 [kJ/mol]
(2.1)	Conversion Shift	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-41,18
(2.2)	Craquage des goudrons	$p C_n H_x \rightarrow q C_m H_y + r H_2$	> 0
(2.3)	Reformage à la vapeur d'eau	$C_n H_m + n H_2O \rightarrow n CO + \left(n + \frac{m}{2}\right) H_2$	> 0
(2.4)	Reformage au dioxyde de carbone	$C_n H_m + n CO_2 \rightarrow 2n CO + \frac{m}{2} H_2$	> 0
(2.5)	Vaporeformage de méthane	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3 H_2$	206,12
(2.6)	Vapo-gazéification	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	131,27
(2.7)	Boudouard	$C + CO_2 \rightarrow 2 CO$	172,34
(2.8)	Gazéification à l'oxygène	$C + 0,5 O_2 \rightarrow CO$	> 0
(2.9)	Formation du méthane	$C + 2 H_2 \rightarrow CH_4$	-74,81

2.2.1.2 Description des étapes principales du procédé de gazéification

En s'appuyant sur une thèse de C. Couhert soutenue à l'Ecole des Mines de ParisTech [39], ce paragraphe détaille les étapes de la gazéification.

➤ **Pyrolyse**

La pyrolyse, encore appelée dévolatilisation ou carbonisation, consiste en un craquage thermique réalisé en l'absence de produits oxydants.

Cette réaction endothermique entraîne la décomposition du solide en trois fractions principales :

- une fraction gazeuse non condensable ($CO, H_2, CH_4, C_n H_m, N_2, H_2O$),
- une fraction gazeuse condensable (huile aromatique, goudrons, H_2O),
- un résidu solide : le char, composé majoritairement de carbone (Matières Minérales).

L'importance relative de ces trois fractions dépend des conditions opératoires appliquées, en particulier la température et la vitesse de chauffage. La pyrolyse est généralement réalisée pour des températures d'environ 500 °C. Elle peut être suivie d'une réaction de gazéification : la production de gaz de synthèse est réalisée par reformage des fractions gazeuses et gazéification du résidu carboné.

➤ **Reformage des vapeurs condensables et non condensables**

La mise en contact des produits de pyrolyse avec l'agent gazéifiant couplée à l'augmentation de température dans le réacteur entraînent la réaction des composés présents dans les deux fractions gazeuses.

Dans la fraction gazeuse non condensable, les principales réactions qui donnent lieu à la formation d'hydrogène sont les réactions de conversion shift du monoxyde de carbone (2.1) et de vaporeformage du méthane (2.5).

Parmi l'ensemble des réactions qui concernent la fraction gazeuse condensable, la conversion des goudrons par craquage (réaction (2.2)) et par reformage à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone (réactions (2.3) et (2.4)) doivent faire l'objet d'une attention particulière. En effet, ces trois réactions permettent l'abattage des goudrons au sein de la gazéification plutôt qu'en dans une étape d'épuration du syngas à l'aval, et donne lieu à une production supplémentaire d'hydrogène.

➤ Gazéification du résidu carboné

La gazéification du résidu carboné consiste à provoquer la réaction du char avec l'agent gazéifiant en atmosphère réductrice (défaut d'air). Parmi les réactions chimiques mises en jeu, certaines sont endothermiques c'est pourquoi il est nécessaire d'apporter l'énergie requise par chauffage.

Deux techniques se distinguent alors :

- la gazéification **autothermique**, pour laquelle l'apport d'énergie est réalisé par la combustion (oxydation) partielle de la charge entrante au sein du réacteur,
- La gazéification **allothermique**, pour laquelle l'énergie calorifique est directement apportée à la charge par une source extérieure (torche à plasma, par exemple).

Dans la suite du rapport, une importance majeure sera accordée à la gazéification autothermique, car les technologies associées représentent la plupart des procédés disponibles.

2.2.1.3 Schéma d'un réacteur de gazéification

Dans certains procédés de gazéification (Voir paragraphe 2.2.3), chaque étape se déroule dans une zone bien définie au sein du réacteur, comme illustré en **Figure 8**.

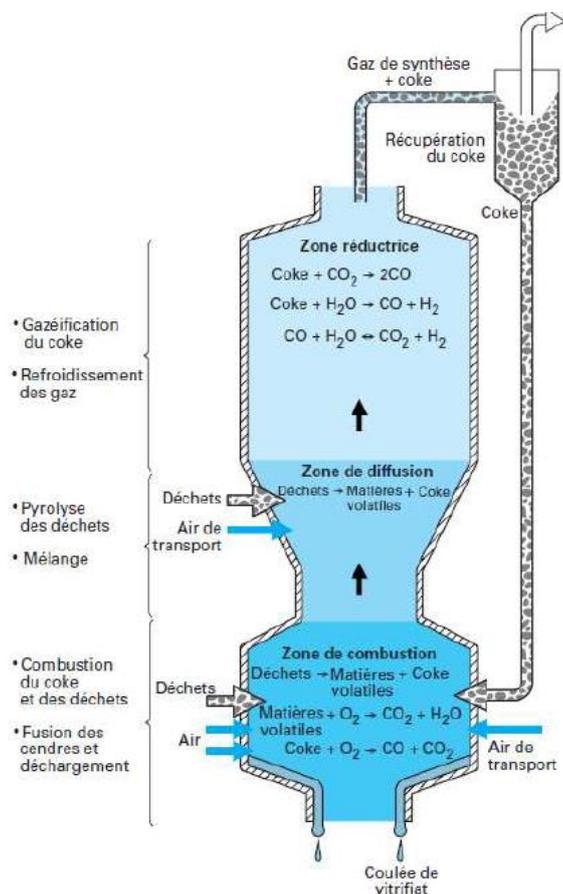


Figure 8. Principe de l'étagement réactionnel en gazéification [40]

2.2.2 Identification des gisements de déchets adaptés à la production d'hydrogène

2.2.2.1 Types de déchets concernés

Parmi les gisements de déchets ciblés présentés au paragraphe 2.1, seule une partie a fait l'objet d'études en gazéification [41]. A l'heure actuelle, des essais ont été réalisés sur les déchets suivants :

- sous-produits des industries de transformation du bois (sciures, bois contaminés, etc.),
- sous-produits agricoles ou agro-industriels (coquilles de noix, fientes de volaille, etc.),
- déchets d'origine municipale ou industrielle (boues de STEP, CSR, pneus usagés, etc.).

De par leur teneur massique en hydrogène plus élevée, certains gisements de déchets semblent plus propices à la production d'hydrogène (Voir paragraphe 4.1.2).

2.2.2.2 Propriétés du gisement de déchets

Au-delà de la composition chimique intrinsèque du gisement de déchets, quelques propriétés sont à prendre en compte au regard du choix de la technologie de gazéification. Comme l'indique l'étude de P. MacKendry [42], ces conditions concernent notamment :

➤ **L'Humidité**

La première conséquence d'un contenu élevé en humidité des déchets est une quantité d'énergie nécessaire plus importante pour amorcer la pyrolyse. De plus, les températures de pyrolyse moins élevées qui en résultent se traduisent par une diminution du rendement de conversion à l'origine d'une formation d'hydrogène amoindrie. Néanmoins, un contenu en humidité plus élevé favorise la conversion du monoxyde de carbone par la réaction shift, qui contribue à la production d'hydrogène.

➤ **Les Matières volatiles**

Le taux de matières volatiles d'un combustible solide est la fraction gazeuse, qui inclue la vapeur d'eau liée au contenu en humidité, libérée par chauffage (à 950 °C pendant 7 minutes).

➤ **Les Cendres**

La présence de matière minérale dans les déchets, dont la température d'oxydation est supérieure à la température de fusion, peut boucher le réacteur.

➤ **Le Carbone fixe**

Le taux de carbone fixe est la masse restante après libération des matières volatiles, en dehors des cendres et de l'humidité.

2.2.3 Revue des principales technologies de gazéification

Ce paragraphe dresse un rappel des états de l'art des technologies de gazéification réalisés dans les rapports ADEME [40] et RECORD [43] qui ont permis de regrouper les procédés existants en sept catégories.

2.2.3.1 Gazéification à lit fixe

La technologie à lit fixe repose sur le principe de déplacement d'un lit dense formé par couche de solide au sein du gazéifieur. Ces procédés peuvent être à contre-courant ou co-courant selon le sens de circulation de l'agent gazéifiant dans le réacteur. A noter que la technologie à lit fixe requiert une charge densifiée et d'une certaine granulométrie.

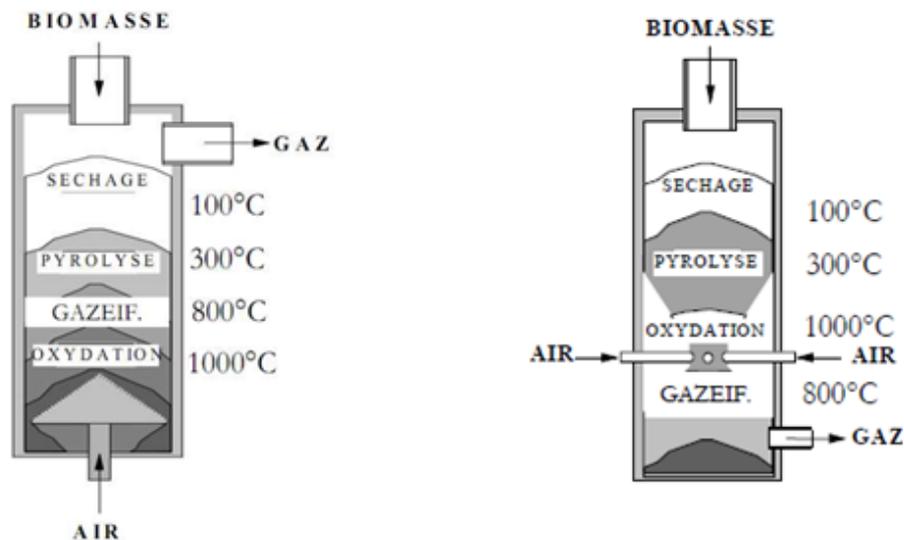


Figure 9. Schéma de principe de la gazéification à lit fixe contre-courant (à gauche) et co-courant (à droite) [44]

➤ Contre-courant

La charge solide est admise dans la partie supérieure du réacteur vertical alors que l'agent gazéifiant pénètre par le bas et remonte dans l'enceinte. Le gaz de synthèse, dont une partie de l'énergie est soutirée afin de préchauffer la charge, est récupéré dans la partie supérieure du réacteur à des températures relativement basses. La bonne performance énergétique du procédé, due à ce transfert de chaleur est néanmoins balancée par la forte teneur en goudrons du gaz de synthèse.

➤ Co-courant

La charge solide est admise dans la partie supérieure du réacteur vertical et l'agent gazéifiant est introduit à mi-réacteur. Le gaz de synthèse est récupéré dans la partie inférieure du réacteur. Par comparaison avec le procédé contre-courant, la gazéification survient après l'oxydation de la charge. Ceci permet le craquage thermique des goudrons issus de la pyrolyse, d'où une plus faible teneur en goudrons du gaz de synthèse. En revanche, la récupération de gaz chauds engendre un rendement énergétique moindre.

2.2.3.2 Gazéification à lit fluidisé

Le fonctionnement des procédés à lit fluidisé repose sur la mise en mouvement des particules solides dans le réacteur, rendue possible par l'écoulement d'agent gazéifiant, qui a pour effet d'améliorer les échanges thermiques et massiques entre gaz et solide. Cette technique met en jeu l'utilisation d'un média caloporteur, c'est-à-dire d'un matériau inerte chauffé, tel que le sable, qui assure un transfert thermique homogène vers la charge à gazéifier. Cette technologie requiert une faible granulométrie.

Selon la vitesse de l'agent gazéifiant, encore appelée vitesse de fluidisation pour ces procédés, deux cas peuvent être différenciés :

- la gazéification à **lit fluidisé dense**, encore appelé lit fluidisé bouillonnant, pour laquelle la vitesse de fluidisation est comprise entre 1 et 2 m/s, qui permet d'assurer un brassage des particules sans les entrainer hors du lit,
- la gazéification à **lit fluidisé circulant** dont la vitesse de fluidisation plus importante (comprise entre 4 et 6 m/s) assure un mouvement des particules au sein du réacteur avec entrainement d'une partie du lit.

Si la gazéification à lit fluidisé a l'avantage d'optimiser transferts thermiques et massiques, le prétraitement de la charge entrante et les dispositifs d'épuration du gaz de synthèse supplémentaires à mettre en place constituent les principaux inconvénients.

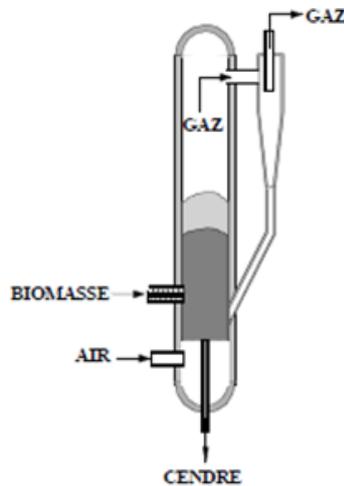


Figure 10. Schéma de principe de la gazéification à lit fluidisé [44]

2.2.3.3 Gazéification à lit entraîné

La gazéification à lit entraîné est assez proche des procédés à lit fluidisé, mais la vitesse de fluidisation est nettement plus importante (supérieure à 8 m/s).

La vitesse des particules solides dans le réacteur est presque identique à celle de l'agent gazéifiant avec des réactions à haute température, supérieure à 1 200 °C. Ce procédé requiert une granulométrie très fine de la charge.

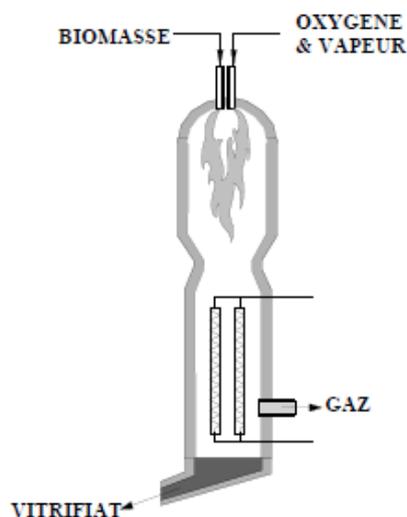


Figure 11. Schéma de principe de la gazéification à lit entraîné [44]

2.2.3.4 Gazéification à four tournant

Ce procédé utilise des fours rotatifs horizontaux légèrement inclinés et divisés en deux zones, ce qui permet la séparation des étapes de pyrolyse et de gazéification. La traversée des fours rotatifs horizontaux par la charge combustible se fait à contre-courant de l'agent gazéifiant. La rotation est assurée par un tambour rotatif, dont la vitesse de rotation permet de contrôler le temps de séjour du combustible dans chaque zone.

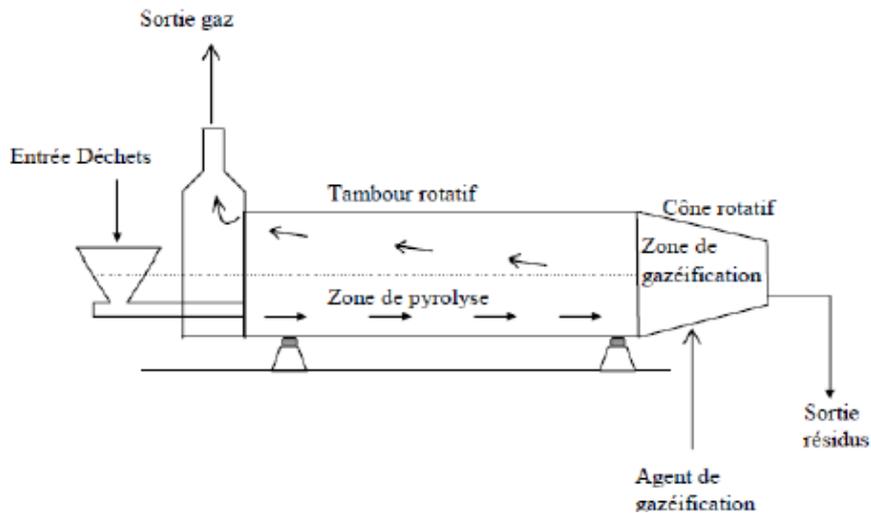


Figure 12. Schéma de principe de la gazéification à four tournant [40]

L'intérêt de la séparation physique de la pyrolyse et de la gazéification réside dans l'optimisation des paramètres propres à chacune de ces transformations chimiques.

2.2.3.5 Gazéification à sole rotative

L'utilisation d'une sole rotative comme base du réacteur constitue la principale différence entre ce procédé et les autres technologies. Dans le procédé Lurgy Dry-Bottom, la grille rotative est notamment utilisée comme extracteur de cendres.

2.2.3.6 Gazéification indirecte

Un procédé de gazéification est indirect lorsque l'étape de gazéification est réalisée dans deux chambres distinctes. L'oxydation partielle est réalisée dans un réacteur différent de celui où ont lieu les réactions endothermiques de gazéification du résidu carboné.

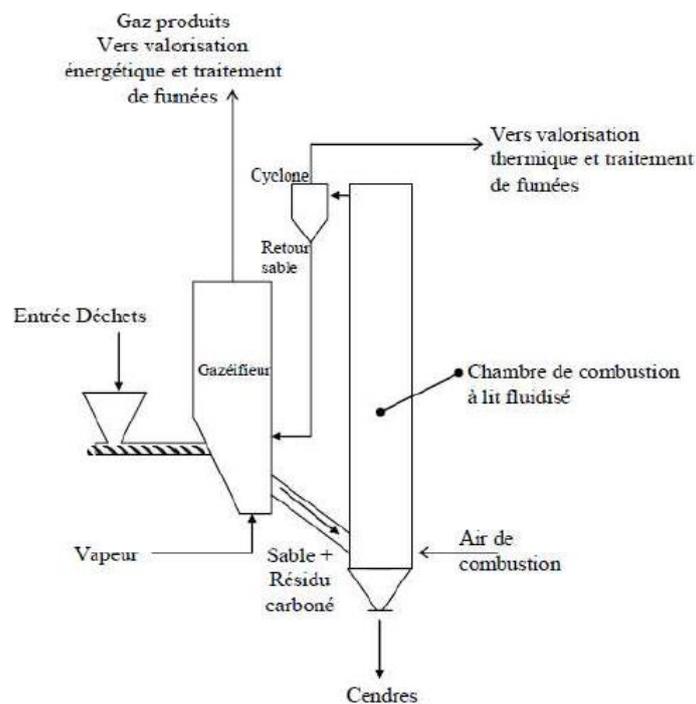


Figure 13. Schéma de principe de la gazéification indirecte [40]

2.2.3.7 Gazéification à arc plasma

Ce procédé de gazéification appartient à la catégorie des procédés allothermiques, c'est-à-dire que l'énergie nécessaire aux réactions endothermiques n'est pas fournie par la combustion d'une fraction de la charge entrante mais par l'arc plasma. Ce dernier permet d'atteindre de très hautes températures qui permettent également l'épuration du gaz de synthèse, notamment en assurant le craquage thermique des goudrons.



Figure 14. Technologies de gazéification plasma Westinghouse (Données Alter NRG)

2.2.3.8 Gazéification hydrothermale en eau supercritique

Ce paragraphe dresse un état des lieux sur la technique de gazéification hydrothermale en eau supercritique (SCWG, *Super Critical Water Gasification*) en s'appuyant sur un rapport de thèse de l'université de Toulouse [45].

Contrairement à la gazéification à haute température (HTG, *High Temperature Gasification*) qui a fait l'objet des paragraphes placés en amont, le principal intérêt de cette technique réside dans la possibilité de convertir des gisements très humides sans étape de séchage préalable. En effet, le séchage a un impact défavorable sur l'efficacité énergétique du procédé, c'est pourquoi il est préférable de recourir à la gazéification SCWG lorsque les gisements présentent un contenu en humidité important, c'est-à-dire supérieur à 40 % en masse.

En effet, la particularité de ce procédé est de tirer parti des propriétés physico-chimiques de l'eau à l'état supercritique ($P > 221$ bar, $T > 374$ °C), notamment la haute miscibilité des composés organiques qui se traduit par des réactions très rapide et complète.

Malgré le vif intérêt suscité par cette technique depuis 1978, les technologies de réacteurs existantes restent toujours à l'échelle du laboratoire. En effet, les contraintes liées au fonctionnement de la gazéification SCWG, telles que la haute pression requise, la corrosion ou la précipitation de sels limitent actuellement l'industrialisation du procédé.

2.2.4 Comparaison des conditions de pré-conditionnement des déchets par technologies

De par leur mode de fonctionnement, les différents procédés de gazéification ont leurs propres exigences sur les conditions de prétraitement des déchets. Le Tableau 13 permet d'illustrer les exigences en matière de granulométrie et d'humidité pour des exemples concrets de réacteurs à lit fixe contre-courant, lit fluidisé et lit entraîné.

Tableau 13. Conditions de granulométrie et d'humidité du gisement entrant pour les procédés de gazéification à lit fixe contre-courant, fluidisé et entraîné

	Lit fixe contre-courant	Lit fluidisé	Lit entraîné
Granulométrie [mm]	> 75	< 20	< 0,1
Humidité [%]	6 - 60	< 10	1 - 2

Par comparaison des conditions de prétraitement des trois technologies, il ressort que le procédé à lit fixe contre-courant est le moins contraignant.

En effet, le lit dense formé par les déchets dans le réacteur ne requiert pas une granulométrie fine. Par ailleurs, l'extraction des gaz de synthèse, en partie supérieure du réacteur, donne lieu au préchauffage de la charge entrante d'où une tolérance plus importante sur le contenu en humidité. En revanche, les procédés à lit fluidisé et entraîné sont évidemment plus exigeants en matière de granulométrie, afin d'assurer un mouvement dans l'enceinte, et de contenu en humidité, puisque la mise en place de dispositifs de séchage engendre des coûts supplémentaires.

2.2.5 Epuration du gaz de synthèse

En plus des produits souhaités (l'hydrogène), le processus de gazéification engendre la formation d'espèces chimiques susceptibles de provoquer la détérioration des équipements (corrosion, encrassement, etc.). Par conséquent, il est impératif de mettre en place des procédés d'épuration qui permettent l'abattage de ces composés indésirables présents dans le gaz de synthèse.

Cette thématique a fait l'objet de l'étude RECORD réalisée par Setec Environnement en 2011 [40], dont les paragraphes ci-dessous reprennent les conclusions principales.

2.2.5.1 Composition en polluants du gaz de synthèse

Pour rappel, les principaux composés à abattre dans le gaz de synthèse sont les suivants :

- Chlorure d'hydrogène (HCl)
- Ammoniac (NH₃)
- Sulfure d'hydrogène (H₂S)
- Métaux lourds
- Poussières
- Goudrons :
 - o Composés organiques volatils (COV)
 - o Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)
- Composés bromés et iodés
- Azote (N₂)
- Dioxyde de carbone (CO₂)

2.2.5.2 Procédés d'abattage des gaz de synthèse

Les procédés d'abattage peuvent être classés en deux catégories, selon le stade auquel ils interviennent :

- **Procédés d'abattage in situ** : l'abattage est obtenu en mélangeant à la charge, ou au lit de gazéification, des charges jouant le rôle d'absorbant ou de catalyseur. Ces charges sont:
 - o des oxydes non métalliques comme la dolomite ou l'olivine,
 - o des catalyseurs à base de nickel,
 - o des catalyseurs mixtes Ni-olivine.

S'il constitue une première étape d'épuration, le rapport souligne que l'abattage in situ est insuffisant en vue d'une valorisation du gaz de synthèse.

- **Procédés d'abattage ex situ** : En pratique, une série de dispositifs est placée en aval du gazéifieur afin de réaliser l'abattage des divers polluants présents dans le gaz de synthèse brut.

Tableau 14. Tableau de synthèse des techniques d'abattage des polluants des gaz de synthèse [40]

Technique d'abattage		Polluants						
		Goudrons	HCl	NH ₃	H ₂ S	Métaux lourds	Poussières	Alcalins
Voie sec	Filtration et gravitation	Cyclones					X	X
		Filtre à Manches				X	X	X
		Filtre Céramique				X	X	X
	Traitement thermique	Craquage	X					
		Plasma thermique				X		
	Traitement catalytique	Dolomites, olivine, catalyseurs à base de Nickel		X	X	X		
		Lit fixe d'absorbants minéraux	X				X	
	Adsorption sur charbons actifs	X						
Voie humide	Capture sur supports solides imprégnés							
		Lavage à l'eau	X	X	X			
		Lavage à hydrocarbures	X					
		Lavage par solvants chimiques				X		
		Lavage par solvants physiques		X	X	X		

2.2.5.3 Classification des procédés

Au-delà d'un classement réalisé en fonction des polluants qu'ils permettent d'abattre, les procédés ex situ peuvent être regroupés selon la température post-épuration du gaz de synthèse ([40], [46]) :

- **Procédés CGC (Cold Gas Cleanup) / Traitement des gaz à froid (T < 100 °C)** : Ces procédés reposent sur des technologies matures et regroupent essentiellement l'ensemble des techniques d'abattage par voie humide. L'utilisation de ces techniques efficaces et éprouvées est néanmoins remise en cause en raison de la perte de chaleur sensible du gaz de synthèse et du traitement des effluents liquides.

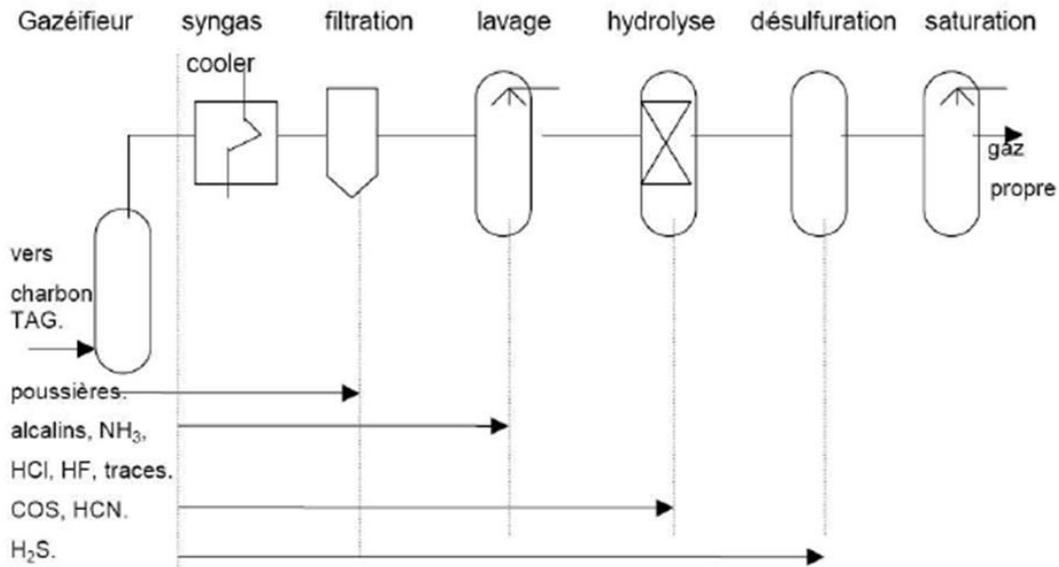


Figure 15. Procédés d'épuration à froid [40]

- **Procédés HGC (Hot Gas Cleanup) / Traitement des gaz à chaud ($T > 300\text{ °C}$)** : Si des technologies matures d'abattage des particules solides, notamment les cyclones sont utilisées à chaud depuis plusieurs décennies, l'épuration thermique et catalytique des goudrons à haute température est actuellement en développement. Ces procédés ont l'avantage d'avoir globalement une bonne efficacité énergétique, mais des problèmes tels que la désactivation des catalyseurs et de considération économique font l'objet de thème de recherche.
- **Procédés WGC (Warm Gas Cleanup)** : Ces procédés assurent l'abattage des polluants pour des températures comprises entre celles des deux technologies évoquées ci-dessus. Ces températures modérées permettent, par exemple, d'éviter la condensation de l'eau tout en condensant d'autres composés tels que certains goudrons, alcalins ou chlorures. Ceci évite l'étape de traitement de l'eau requise dans les procédés CGC ainsi que l'investissement générés dans le cas des technologies HGC pour des catalyseurs résistants aux hautes températures.

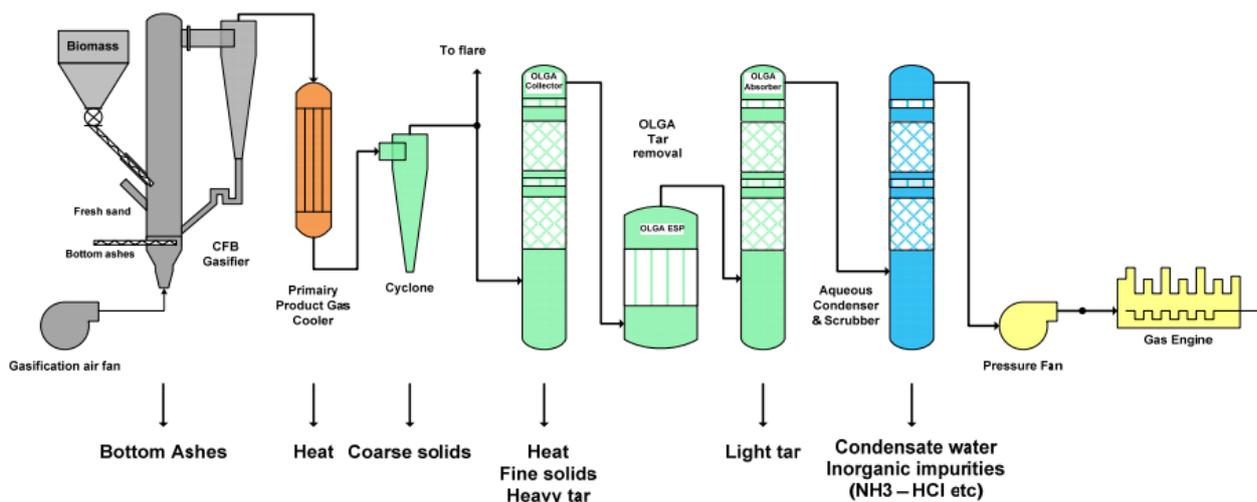


Figure 16. Procédés d'épuration à chaud [40]

Une fois les procédés d'abattage passés en revue, l'étude citée en référence conclue que le dispositif de traitement du gaz de synthèse est **indissociable du type de déchet traité, de la technologie de gazéification et du mode de valorisation souhaité.**

2.3 Production de dihydrogène par reformage du biogaz

Cette seconde voie thermo-chimique de production d'hydrogène repose sur la conversion du biogaz en gaz de synthèse. Les technologies de reformage du biogaz s'apparentent à celles utilisées pour la transformation des ressources fossiles. Toutefois, la présence de certains composés chimiques considérés comme des polluants est à prendre en compte afin de prévenir la détérioration des catalyseurs. A ce titre, une importance particulière est accordée aux procédés d'épuration, qui interviennent en amont et aval des unités de reformage.

2.3.1 Caractéristiques du biogaz

Le biogaz est produit par la fermentation de matières organiques animales ou végétales en l'absence d'oxygène (conditions anaérobiques). Il résulte du procédé de méthanisation de biodéchets ou d'une fraction fermentescible de déchets bruts [47].

2.3.1.1 Composition du biogaz

C'est un mélange gazeux riche en méthane et dioxyde de carbone, dont la composition typique est donnée dans le ci-dessous.

Tableau 15. Plages de composition du biogaz [13]

Unités	Composé	Proportions volumiques
% vol	CH ₄	55-70
	CO ₂	30-45
	H ₂	< 1
	N ₂	< 1
	O ₂	< 1
ppm	H ₂ S	500-4000
	NH ₃	100-800

Les conclusions portant sur la possibilité de produire de l'hydrogène par reformage du mélange gazeux récupéré à l'issue de chacune de ces catégories de procédés sont présentées dans le paragraphe suivant.

Malgré leurs faibles proportions, la présence de certains composés tel que le sulfure d'hydrogène (H₂S) rend l'étape d'épuration du mélange gazeux avant reformage indispensable. Il faut souligner que ce tableau ne dresse pas une liste exhaustive des espèces chimiques qui peuvent entrer dans la composition du biogaz. A ce titre, il convient de préciser que certaines espèces, telles que les siloxanes et les COV, font également partie des composés à abattre.

L'étude [48] regroupe les procédés d'épuration du biogaz en deux catégories, selon s'ils sont utilisés pour :

- Eliminer les espèces nocives pour les installations, présentes en faibles proportions ;
- Enrichir le mélange gazeux en méthane par séparation du dioxyde de carbone.

Bien qu'une composition typique de biogaz puisse être donnée, le gisement utilisé pour la production du biogaz peut avoir une influence notable sur ses proportions d'espèces chimiques comme illustré dans le Tableau 16. A titre d'exemple, le biogaz issu des ISDND se distingue en raison d'une teneur plus élevée en dioxygène, pouvant être à l'origine de problème sur les catalyseurs employés dans les unités de reformage.

Il est à souligner également que les biogaz issus de digestion contrôlée (méthanisation à contrario des ISDND) génère une teneur plus élevée en CH₄.

Tableau 16. Plages de compositions de biogaz issu de diverses installations [41]

Unités	Composés	Digestion de lisier	ISDND OMR	ISDND OM+DIB	Boues de STEP
[% vol]	CH ₄	65,0	43,1 - 61,0	36 - 55	59,5 - 73,8
	CO ₂	34,0	30,9 - 39,0	28,0 - 43,0	25,9 - 39,5
	N ₂	1,0	< 23	1,4 - 31,0	< 1
	O ₂	-	< 3	0,6 - 5,0	< 0,3
[mg/Nm ³]	H ₂ S	6 500	10 - 30	140 - 900	500 - 3 000

2.3.2 Procédés de reformage adaptés au biogaz

La plupart des procédés de reformage du gaz naturel, décrit dans le paragraphe sont adaptés au biogaz. L'étude [13] évalue les possibilités de reformage de trois biogaz de composition différente, qualifiés de :

- « **Naturel** », dont la composition est donnée par le Tableau 15 : 55 – 70 % de CH₄, 30 – 45 % de CO₂ et 500 à 4000 pps de H₂S ;
- « **Partiellement épuré** » : identique au cas « naturel » avec élimination du H₂S ;
- « **Enrichi en biométhane** » : 93 – 96 % de CH₄, 4 – 7 % de CO₂.

Les conclusions concernant l'envoi de ces trois types de biogaz en unité de reformage sont les suivantes :

- Le biogaz « naturel » ne peut pas être envoyé de manière brute en unité de reformage parce que la teneur en H₂S est susceptible de provoquer l'empoisonnement des catalyseurs, c'est-à-dire une perte rapide de l'activité catalytique ;
- Le contenu en CO₂ du biogaz « partiellement épuré » pourrait être valorisé dans les procédés de reformage à sec, encore appelé reformage au CO₂, avec ou sans oxydation. Cependant, les problèmes de désactivation rapide des catalyseurs et de rendement en H₂ trop faible liés à l'utilisation de ces procédés en réduisent fortement l'intérêt ;
- L'utilisation de « biogaz enrichi en biométhane » est possible dans la plupart des procédés de reformage. Néanmoins, le reformage à sec n'est pas recommandé puisque le CO₂ utilisé comme agent gazéifiant dans ces procédés a été éliminé lors de l'étape précédente d'enrichissement du biogaz en méthane.

Les procédés de vaporeformage, d'oxydation partielle et de reformage autotherme sont les plus adaptés au biogaz, car ils sont mieux maîtrisés. Les traitements de réactivation et le remplacement périodique des catalyseurs constituent un frein à la production d'hydrogène par reformage du biogaz. Le développement de catalyseurs à haute activité pour les hautes températures permettant de ralentir le procédé d'inactivation.

2.4 Production d'hydrogène par voie microbienne

2.4.1 Introduction et généralités sur les procédés biologiques

Outre les procédés thermochimiques de production d'hydrogène à partir de biomasse et de déchets, il existe également des modes alternatifs de production par voie biologique qui permettent de produire de l'hydrogène à l'aide de procédés ne nécessitant que peu d'énergies pour fonctionner. En contrepartie, les vitesses de production sont plus faibles et ces voies de production présentent certains inconvénients liés à l'utilisation de microorganismes (instabilité potentielle des procédés, peu de levier de contrôles physiologiques et métaboliques, contamination bactérienne si utilisation de cultures pures).

Dans le cas d'une production par voie microbienne, l'hydrogène généré sera dénommé **biohydrogène**.

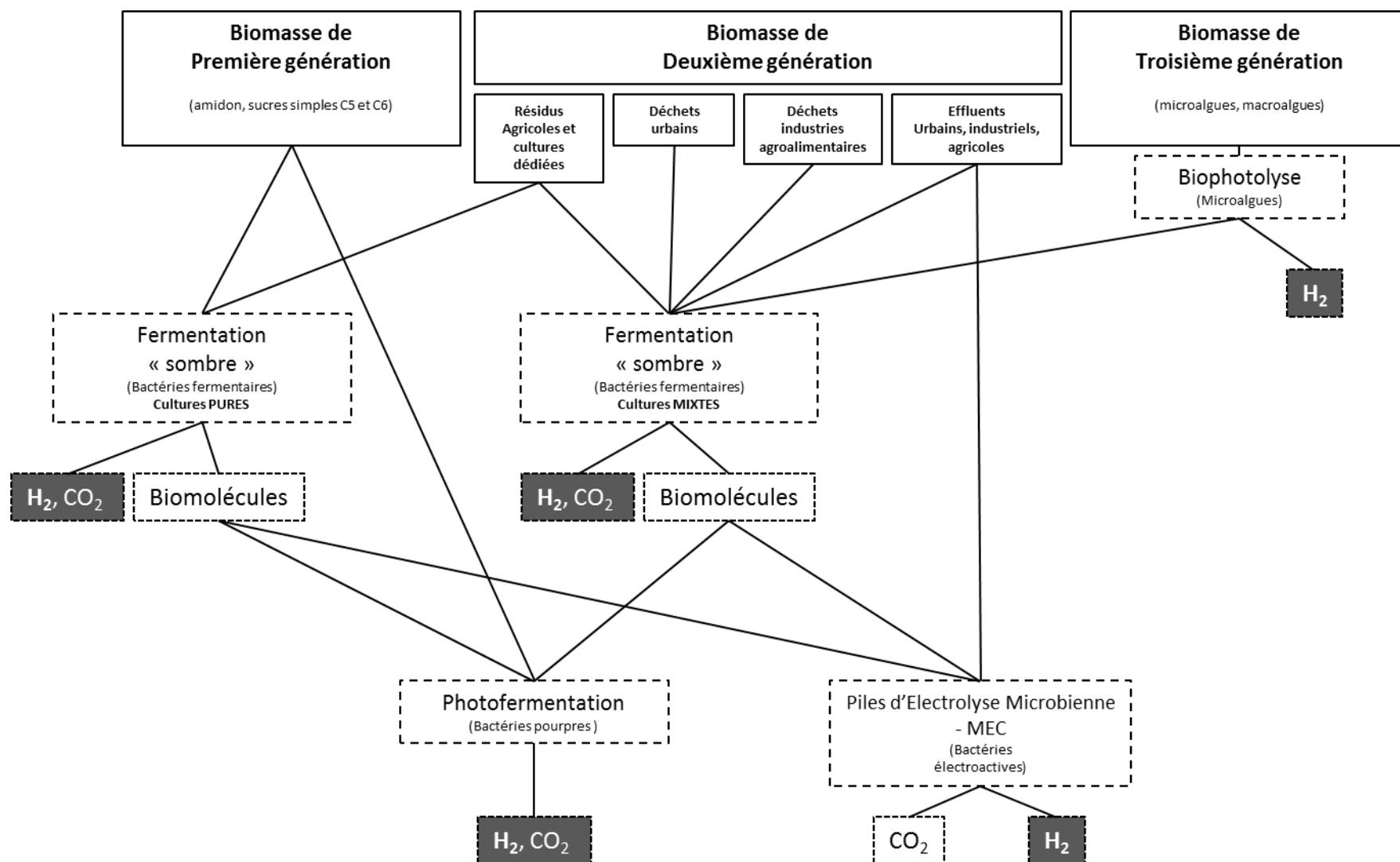


Figure 17 – Principales ressources et technologies de production en hydrogène associée. (Les technologies encadrées en trait plein sont éprouvées à l'échelle industrielle, alors que les technologies en pointillées n'ont été testées qu'à l'échelle Recherche & Développement). NB : le CO₂ peut être réutilisé, notamment dans les procédés utilisant les microalgues en vue de produire de la biomasse de 3ème génération ou de réaliser la biophotolyse de l'eau.

De nombreux genres de micro-organismes sont capables de produire du biohydrogène comme sous-produit de leur métabolisme [49]. Cette faculté de production d'hydrogène est le plus souvent portée par la production d'enzymes intracellulaires capables de réguler les éléments d'oxydo-réduction de la cellule nécessaires à sa propre croissance [2]. L'ensemble des voies biologiques principales de production sont représentées sur la Figure 17, en fonction de la biomasse considérée, qu'elle soit de 1^{ère}, 2^{ème} ou 3^{ème} génération.

Deux groupes de procédés se distinguent :

- les **photobioprocédés**, nécessitant un apport de lumière et faisant appel à des propriétés de bio-photolyse de l'eau ou de photofermentation de molécules organiques. Ces procédés ne requièrent que peu d'intrants en énergie, mais restent extensifs avec une surface élevée de process et étant dépendant d'une source de lumière. Les microorganismes impliqués sont photosynthétiques, i.e. microalgues, cyanobactéries et bactéries pourpres photosynthétiques (non sulfureuses).
- Les **procédés « voie sombre » ne nécessitant pas de lumière**, comme la fermentation en absence de lumière, dénommée « dark fermentation » ou fermentation sombre, et les cellules d'électrolyse microbienne. Ces procédés sont plus intensifs, ne nécessitent que peu de surface au sol. Le mode de conduite de ces procédés dépend du type de substrat utilisé et paraissent plus adaptés à l'utilisation de déchets ou d'effluents complexes (procédés 'classiques' de fermentation). Les rendements du processus de fermentation n'étant pas complets, les molécules organiques secondaires générées doivent alors être valorisées par ailleurs (combinaison de procédés, méthanisation, etc.). Les microorganismes impliqués sont fermentaires et anaérobies stricts ou facultatifs (capables de pousser en absence d'oxygène) pour la fermentation sombre, ou sont capables de transférer des électrons à un support solide, ou bactéries électroactives pour les cellules d'électrolyse microbienne.

La voie la plus étudiée à ce jour est la **biophotolyse de l'eau**. Elle consiste à utiliser l'énergie solaire pour réaliser la photolyse biologique de l'eau. Pour cela, des microalgues ou des cyanobactéries photosynthétiques sont utilisées pour leur propriété de photosynthèse. Il s'agit de placer des microalgues (essentiellement *Anabaena* sp., *Scenedesmus* sp. et *Chlamydomonas* sp.) dans des conditions de carence (notamment en Soufre), où leur métabolisme va évacuer le surplus en protons et électrons de la cellule à l'aide d'enzymes intracellulaires produisant de l'hydrogène, i.e. les hydrogénases [50]. Toutefois, les hydrogénases sont très sensibles à la présence d'oxygène, produit par la photosynthèse [2]. Il est donc recommandé de réaliser une première étape de production de biomasse algale en conditions non contraintes et produisant de l'oxygène, puis de produire l'H₂ en les plaçant en conditions de carence. Le couplage de ces deux étapes se dénomme la biophotolyse indirecte. Le principal avantage est de pouvoir fixer le CO₂, donc de s'affranchir des besoins en substrat carboné. Les principaux verrous à lever sont liés aux surfaces importantes pour la croissance des microalgues par photosynthèse, et au cycle discontinu de production ; au milieu devant être parfaitement contrôlé, à la disponibilité des ressources en N, P pouvant rapidement devenir limitantes; et à l'utilisation de microalgues pures, ne permettant pas l'utilisation de substrats contaminés par d'autres microorganismes, comme les eaux usées ou des déchets. La biophotolyse est donc une voie de biotechnologie de production de biohydrogène dans des conditions hautement contrôlées, en souches.

Une seconde voie de production consiste à utiliser des **microorganismes photofermentaires**, autrement dénommés bactéries pourpres non sulfureuses, des genres *Rhodobacter* sp. ou *Rhodospseudomonas* sp. Dans ce cas, les bactéries utilisent la lumière et des molécules organiques simples pour leur propre croissance. Dans ce cas, il s'agit de détourner le fonctionnement cellulaire d'enzymes normalement fixatrices d'azote, les nitrogénases [51]. En effet, dans le cas de conditions nutritionnelles limitantes en azote, les nitrogénases vont évacuer le surplus d'électrons et de protons

cellulaires sous forme d'hydrogène. Cependant, cette réaction est peu spécifique de la nitrogénase et cette dernière requiert une demande énergétique forte à la cellule, sous forme d'ATP, pour fonctionner. L'avantage est ici de pouvoir utiliser des molécules organiques tant que le milieu ne présente pas de sources en ions ammonium, et de s'affranchir de l'inhibition par l'oxygène produit dans le milieu. La photofermentation peut alors servir de complément de production d'hydrogène des procédés fermentaires sur les sous-produits de fermentation (Figure 17) [2] [50]. De plus, le spectre de lumière utilisable est plus large que la biophotolyse et permet d'envisager des rendements de conversion énergétiques plus importants. Cependant, la photofermentation présente des verrous majeurs liés à l'utilisation de lumière pour son fonctionnement, notamment la lumière incidente, impliquant donc des surfaces de production importantes. La nitrogénase est aussi moins efficace énergétiquement, ce qui restreint la croissance bactérienne. Enfin, outre le fait d'utiliser des microorganismes purs, le verrou principal est que le milieu doit être finement contrôlé ce qui restreint son utilisation aux effluents industriels à faible teneur en protéines, le plus souvent en couplage avec un procédé de fermentation sombre [51] [52]. La photofermentation est donc une voie de biotechnologie « verte » de production de biohydrogène, puisqu'il est nécessaire d'avoir des conditions de croissance contrôlées (souches pures) et partir de biomasse de première et seconde génération.

Le troisième mode de production biologique consiste à produire du **biohydrogène par voie fermentaire en absence de lumière**, et donc par analogie à la photofermentation, cette voie est dénommée « fermentation sombre ». Dans ce cas, il s'agit d'utiliser les propriétés de bactéries fermentaires anaérobies strictes ou anaérobies facultatives, i.e. pouvant tolérer la présence d'oxygène, à partir de biomasse. On peut distinguer deux modes de production : (i) soit en culture pure où des microorganismes sélectionnés vont permettre de réaliser une conversion optimale en hydrogène à partir de sources spécifiques en hydrates de carbone, majoritairement purifiés, (ii) soit en cultures mixtes où de multiples microorganismes vont participer à la conversion de la matière organique par fermentation [3]. Dans les deux cas, les conditions de production s'affranchissent de la présence de lumière et se réalisent sous contrôle sans oxygène (anaérobiose). Ce mode de production en hydrogène permet d'envisager des productions intensives, plutôt qu'extensives comme les procédés photobiologiques, en bioprocédés. Les procédés de fermentation ayant été largement éprouvés dans le monde industriel (agroalimentaire, santé), il s'agit de procédés biologiques ayant le plus de retour d'expériences et par conséquent les avancées technologiques les plus abouties. Bénéficiant d'une communauté internationale très active dans le domaine, les avancées technologiques et scientifiques sont, de nos jours, importantes dans le domaine. Les principaux avantages de la fermentation sombre sont de pouvoir convertir un grand nombre de sources carbonées en biohydrogène et de générer simultanément des molécules pouvant présenter un intérêt industriel (biomolécules, molécules plateformes, synthons), et ce à moindre coût. Le principal désavantage de la fermentation sombre est que le rendement total en hydrogène est limité par la présence de ces métabolites, d'une grande variété. Il est alors nécessaire de compléter leur conversion, s'ils ne sont pas extraits, dans d'autres procédés, eg. photofermentation, méthanisation, piles microbiennes, croissance de microalgues pour produire des biofuels [2] [50] [52] [53].

En culture pure, les performances de conversion sont plus élevées, mais nécessitent des conditions rendues stériles, soit en amont lors de la préparation du substrat, soit dans le procédé, avec par ex. l'utilisation de microorganismes hyperthermophiles (> 80 °C). Les contraintes liées à l'utilisation de cultures pures résident aussi dans le potentiel métabolique limité au potentiel physiologique du microorganisme utilisé. Les substrats principaux correspondent à des biomasses de première génération, voire de deuxième génération après traitement, i.e. résidus de cultures agricoles ou des cultures dédiées [54]. Comme les voies photobiologiques, le procédé de fermentation sombre en cultures pures (ou co-cultures de quelques microorganismes) concerne des voies de biotechnologie « verte » de production de biohydrogène, en fonction du substrat utilisé.

En cultures mixtes, le principal avantage est de pouvoir utiliser toutes les formes de substrats pour produire de l'hydrogène, que ce soit des biomasses de première, deuxième ou troisième génération et notamment toutes les formes de déchets organiques, et ce en imposant des conditions de croissance spécifiques dans les bioprocédés. La fermentation sombre en cultures mixtes se retrouve donc centrale

dans le couplage des bioprocédés entre la production de biomasse de 3ème génération et les procédés de photofermentation [52]. Même si aucune installation industrielle n'a été réalisée à ce jour, les procédés de fermentation acidogène, proches de ceux de méthanisation, procurent un retour d'expériences important pour une mise en place rapide de cette filière de production d'hydrogène. Le principal désavantage de la fermentation en cultures mixtes réside dans les nombreuses interactions existant entre microorganismes et aux contaminations induites par l'utilisation de matière organique complexe pouvant conduire à des instabilités du procédé dans le temps. Ainsi la conduite des procédés s'avère primordiale dans ce cas et permet d'obtenir un fonctionnement continu dans le temps [53]. Les procédés de fermentation sombre en cultures mixtes peuvent donc représenter une voie de biotechnologie « verte » de production de biohydrogène, c'est à dire pouvant produire spécifiquement de l'hydrogène à partir de substrats organiques divers et variés, mais également liée au traitement et recyclage des matières organiques et s'intégrant obligatoirement au sein d'une filière plus large de conversion de la biomasse.

Enfin, un dernier mode de production en biohydrogène concerne l'utilisation de **cellules d'électrolyse microbienne, ou MEC pour Microbial Electrolysis Cell** (chapitre 2.4.4.2). Dans ce cas, il ne s'agit pas d'une production directe en biohydrogène, mais bien d'un procédé de conversion biologique de la matière organique, le plus souvent en milieu liquide, en hydrogène par voie catalytique. En effet, dans ce procédé en absence d'oxygène, la matière organique ou des biomolécules issues d'une phase fermentaire sont converties en CO₂ et les électrons sont transférés à un circuit électrique par des bactéries dites électroactives. En considérant que le potentiel métabolique des bactéries électroactives est relativement restreint à quelques molécules, les procédés de production d'hydrogène sont majoritairement conduits en cultures mixtes microbiennes. En appliquant une différence de potentiel de +0.2V, une réduction des protons se produit à la cathode pour produire de l'hydrogène de manière totalement abiotique (sans microorganisme) [55]. Même si le principe est proche de celui de l'électrolyse de l'eau, les puissances demandées théoriques sont dix fois inférieures : +0.2V pour les piles d'électrolyse microbienne contre +2V pour les électrolyseurs classiques. L'autre avantage est de pouvoir utiliser un grand nombre d'effluents différents pour la conversion de la matière organique en hydrogène. Ce procédé peut être utilisé en aval de procédé de fermentation pour une conversion maximale de la matière en hydrogène [55]. A ce jour les procédés sont très exploratoires mais présentent un potentiel très important et un intérêt grandissant dans la communauté internationale, notamment en combinaison avec d'autres procédés, dans un contexte de bioraffinerie environnementale pour la valorisation et le traitement des effluents [56]. Le principal inconvénient réside dans les faibles intensités de courants générées par les microorganismes conduisant à des tailles d'électrodes importantes, et à l'instabilité des cultures mixtes microbiennes pouvant conduire à des processus microbiens réduisant les performances de conversion, comme la méthanisation. Un autre désavantage est ne pas pouvoir utiliser directement de substrats solides en comparaison avec les procédés de fermentation sombre. Le peu de retour d'expérience d'expérimentations conduites à long terme, les technologies et la robustesse des membranes de séparation des compartiments ainsi que le coût des matériaux utilisés à la cathode constitue les verrous majeurs actuels à lever [57]. Dans ce cas, les piles d'électrolyse microbienne constituent une voie biotechnologique « verte » de production de biohydrogène, c'est à dire quasi exclusivement à partir du traitement et recyclage d'effluents d'origines agroalimentaire, industrielle ou urbaine.

2.4.2 Base de la production biologique d'hydrogène : les enzymes hydrogénases et nitrogénases

La production biologique d'hydrogène fait intervenir deux types d'enzymes spécifiques : les hydrogénases et les nitrogénases. Support de base de la réaction, étudier et mieux comprendre leur fonctionnement est essentiel à la maîtrise des procédés de production, quel que soit le mode de production (photobioprocédés ou procédés « voie sombre »)

Les hydrogénases sont les enzymes clés du métabolisme de l'hydrogène car elles permettent de réguler le cycle des éléments d'oxydo-réduction de la cellule microbienne. Ces enzymes sont spécifiques du métabolisme hydrogène des cellules.

Les hydrogénases sont des enzymes catalysant la réduction des protons générés lors des réactions métaboliques et portés par des éléments cellulaires réduits, en hydrogène. Les hydrogénases servent alors à la cellule à réoxyder ces éléments nécessaires à leur croissance, que ce soit les ferrédoxines (Fd) ou les nicotinamides adénines dinucléotides (NAD) [58] :



(où Fd est une ferrédoxine et NAD la nicotinamide adénine dinucléotide).

Les hydrogénases sont très largement distribués dans le domaine du vivant, et la plupart sont inhibées parfois irréversiblement par la présence d'oxygène. La structure moléculaire des hydrogénases servent de base à des avancées en chimie moléculaire, ou biomimétisme, afin de créer des molécules complexes réactives ayant les mêmes propriétés des hydrogénases [59].

Plusieurs catégories d'hydrogénases peuvent être distinguées en fonction de la nature de leur site actif [60] [58] (voir figure ci-dessous) :

- les [FeFe]-Hydrogénases, les [FeFe]-H₂ases fonctionnent in vivo préférentiellement pour produire de l'hydrogène. Ce sont des enzymes intracellulaires. L'activité catalytique des [FeFe]-H₂ases est entre 10 à 100 fois plus élevée que celle des [NiFe]-H₂ases.
- les [NiFe]-Hydrogénases, peuvent fonctionner dans le sens de la production et de la consommation en hydrogène. Leur centre actif possède la particularité d'avoir une forte affinité pour l'hydrogène, avec néanmoins une inhibition forte par la présence d'oxygène [60] [58].
- Les [Ni-Fe-Se]-Hydrogénases restent encore peu connue, de même que certaines hydrogénases avec un centre actif sans métaux dont la fonctionnalité n'est pas encore totalement élucidée [60] .

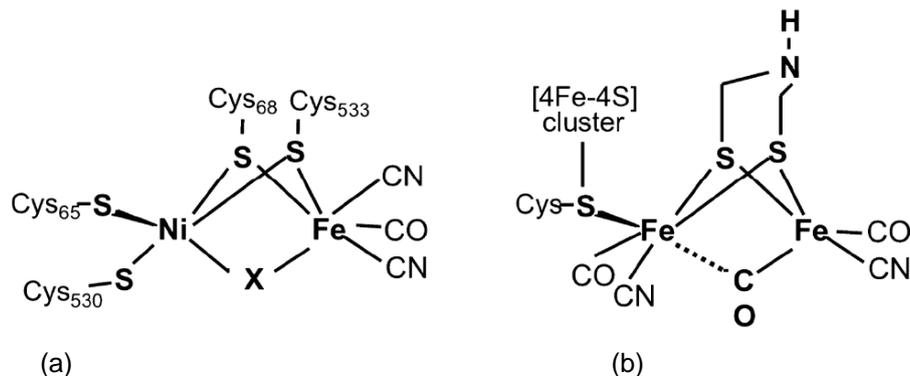


Figure 18. Structure schématique des sites actifs (a) [NiFe]-hydrogénase et (b) [FeFe]-hydrogénase d'après [60]

Dans certains cas, des enzymes moins spécifiques peuvent également produire de l'hydrogène, comme les nitrogénases. Ces enzymes servent initialement aux microorganismes à fixer l'azote atmosphérique (N₂) pour produire des ions ammonium (NH₄⁺) directement assimilables par les cellules microbiennes. En absence d'une source d'azote, les nitrogénases réduisent les protons de la cellule en hydrogène mais avec une efficacité moindre. Toutefois, les rendements énergétiques sont très inférieurs à ceux des hydrogénases [2] [58] [61].

2.4.3 Les photobioprocédés

Les photobioprocédés font intervenir différents types de micro-organismes photosynthétiques. La source principale d'énergie est donc l'énergie lumineuse. Deux grandes catégories de photobioprocédés existent :

- les procédés photosynthétiques basés sur la photolyse de l'eau (ou biophotolyse),
- les procédés photosynthétiques basés sur la photofermentation de molécules organiques.

Dans le premier cas, les réactions sont portées par les hydrogénases des microalgues (microorganismes eucaryotes) ou par des cyanobactéries. Dans le second cas, la photofermentation est majoritairement réalisée par les nitrogénases de bactéries pourpres non sulfureuses.

2.4.3.1 La biophotolyse

En présence de lumière, certaines micro-algues, telle que *Chlamydomonas reinhardtii*, *Chlorella sp.*, *Scenedesmus sp.* peuvent produire de l'hydrogène en réalisant une réaction de photolyse de molécules d'eau suivant la réaction suivante [50] :



Cette réaction a lieu au sein du photosystème II tel que décrit dans le schéma suivant [2] :

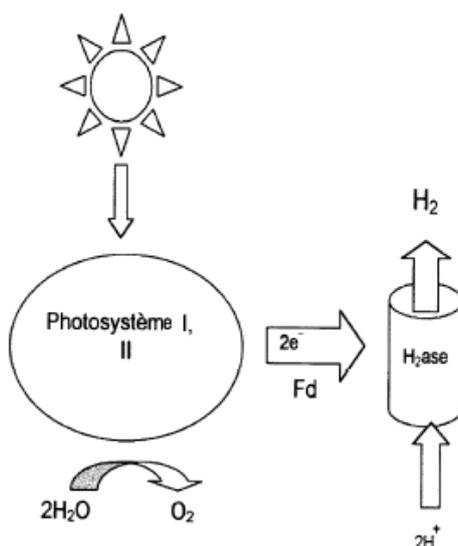


Figure 19. Représentation schématique de la production d'hydrogène par voie de biophotolyse directe [2].

Ainsi, cette réaction conduit à une production simultanée d'hydrogène et d'oxygène. Or la production d'hydrogène par les hydrogénases est fortement inhibée par la présence d'oxygène et ne peut donc pas se produire simultanément. De plus, dans le cas d'un fonctionnement « normal » de la cellule, les électrons énergétiques générés par la photosynthèse sont utilisés soit pour produire de la biomasse, soit des hydrates de carbone, composés de stockage intracellulaire du carbone par fixation du CO₂.

Il est donc nécessaire de réorienter ce métabolisme vers un dysfonctionnement métabolique pour que les cellules « évacuent » leurs électrons sous forme d'hydrogène par réduction des protons cellulaire. Pour cela, dans des conditions bien définies (essentiellement carence en Soufre), la synthèse cellulaire ne peut se produire. La lumière est alors absorbée par le photosystème II (PSII) qui génère des électrons en dissociant les molécules d'eau en protons. Les électrons libérés sont alors transférés à des ferrédoxines au sein du photosystème I (PSI). En absence d'autres métabolismes, due à la carence du milieu, l'hydrogénase réoxyde les éléments cellulaires par réduction des protons permettant la synthèse d'hydrogène [62].

Les productivités en hydrogène rapportées dans la littérature sont de l'ordre de 0,07 mmol.h⁻¹.L⁻¹ [63]. Afin d'éviter les phénomènes d'inhibition par la présence d'oxygène, une production de biomasse dans

une première étape suivi d'une étape de carence pour une phase de production en hydrogène est le plus souvent envisagée. La majorité des procédés rapportés dans la littérature concerne des souches pures de microorganismes, et leur utilisation n'est envisageable qu'en absence de contamination microbienne externe afin d'en garantir les performances.

Certaines cyanobactéries peuvent également réaliser la biophotolyse indirectement lors d'un processus de fixation de l'azote, au sein de cellule différenciée où l'oxygène ne diffuse pas dans la cellule : les hétérocystes. De la même manière que lors de l'utilisation de microalgues, une première étape de photosynthèse permet au microorganisme de produire de la biomasse et des hydrates de carbone en réalisant des réactions de photosynthèse et donc en produisant de l'oxygène. Contrairement aux microalgues où la production d'hydrogène est différée temporellement, ici une différenciation spatiale permet de produire l'hydrogène au sein d'hétérocystes où les glucides sont normalement utilisés pour fixer l'azote atmosphérique (voir figure ci-dessous). Afin de réaliser la production d'hydrogène, une carence en azote est nécessaire [64] [50]. Des productivités de $0,355 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{L}^{-1}$ ont été rapportées en utilisant des souches mutantes d'*Anabaena* sp. [63].

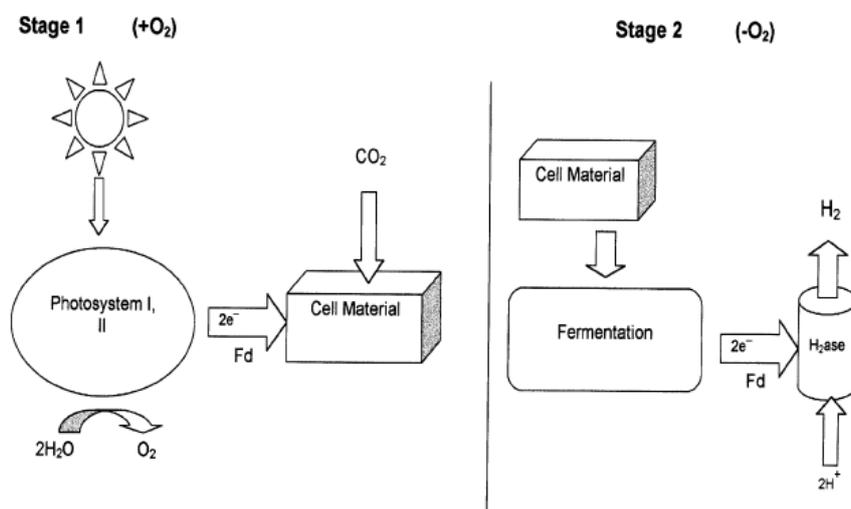
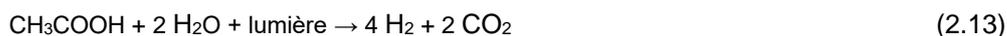


Figure 20. Représentation schématique de la production d'hydrogène par voie biophotolyse indirecte [2].

2.4.3.2 La photo-fermentation

La production d'hydrogène par photofermentation est réalisée en absence d'oxygène par des bactéries pourpres photosynthétiques non sulfureuses, des genres *Rhodobacter* sp. ou *Rhodospseudomonas* sp.

Dans ce cas, l'énergie lumineuse est utilisée par ces microorganismes pour assimiler des sources simples de carbone, tels que les sucres simples (glucose) ou des molécules organiques produites lors de la fermentation sombre (acides gras volatils à courtes chaînes du C₂ au C₆, des alcools) [65] [51]. Contrairement à la voie photosynthétique, la production d'hydrogène s'accompagne d'une production simultanée de dioxyde de carbone. A titre d'exemple, la photofermentation de l'acétate consiste en l'équation suivante :



Les mécanismes de production en hydrogène par fermentation (voir figure ci-après) sont sensiblement différents des microalgues ou cyanobactéries photosynthétiques (cf. chapitre 2.4.2.1). En effet, dans ce cas, un seul système photosynthétique est présent et ne permet pas de réaliser la biophotolyse de l'eau. Les microorganismes photofermentaires utilisent alors des molécules organiques en tant que donneur d'électrons pour réduire les éléments cellulaires précurseurs de la synthèse de biomasse. C'est

notamment le cas des ferrédoxines intracellulaires. La réoxydation des ferrédoxines se réalise soit via les nombreuses voies métaboliques de synthèse, soit par la nitrogénase, enzyme fixatrice d'azote. Afin que cette réaction se réalise, il est alors nécessaire d'avoir une carence en azote dans le milieu de croissance [62].

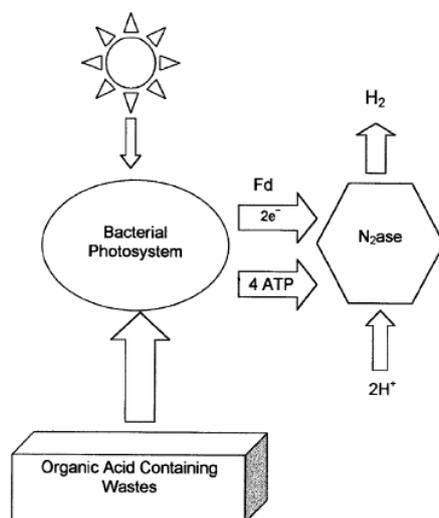


Figure 21. Représentation schématique de la production d'hydrogène par photofermentation [2].

Alors qu'il est rapporté que le rendement théorique peut être très élevé [2], avec peu de pertes, le fonctionnement de la nitrogénase est très coûteuse énergétiquement pour la cellule microbienne, et les rendements réels sont seulement de l'ordre de 4% (rendement énergétique sur la lumière incidente). Certains mutants présentent des rendements entre 18 et 24 % [66]. Les productivités maximales rapportées pour ces procédés sont de l'ordre de 150 mmol.L⁻¹.h⁻¹ [62]. La majorité des procédés rapportés dans la littérature concerne des souches pures de microorganismes (ou en co-cultures c'est à dire en mélange artificiel de cultures pures), et leur utilisation n'est envisageable qu'en absence de contamination microbienne externe afin d'en garantir les performances.

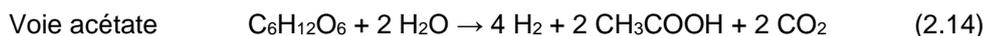
2.4.4 Les procédés ne nécessitant pas de lumière

2.4.4.1 La fermentation dite « sombre »

Dans la catégorie des bioprocédés ne dépendant pas de la lumière, en absence d'oxygène, certaines bactéries fermentaires sont capables de dégrader des sources organiques en un biogaz composé d'hydrogène et de dioxyde de carbone.

Ainsi, des bactéries anaérobies strictes (i.e. genre *Clostridium* sp. ou extremophiles du genre *Thermotoga* sp.) ou anaérobie facultative (*Enterobacter* sp.) produisent de l'hydrogène par fermentation de la matière organique [67].

Dans le cas des bactéries anaérobies strictes, les voies de production principales sont les voies de fermentation des sucres en acétate et en butyrate selon les équations suivantes :



Il est à noter que pour la voie de production d'acétate, quatre moles d'hydrogène sont produits par mole de glucose alors que seulement deux moles d'hydrogène sont produites par mole de glucose dans le cas de la voie butyrate.

Les bactéries du genre *Clostridium* sp. présentent le plus souvent simultanément les deux voies de production, avec des rendements moyens maximum de l'ordre de 2 à 2,5 moles d'hydrogène par mole

de glucose (voir figure ci-dessous). Les rendements les plus élevés sont rapportés pour des bactéries extrémophiles du genre *Thermotoga* sp., avec des métabolismes n'utilisant que la voie acétate.

Dans le cas des bactéries anaérobies facultatives, de la famille des entérobactéries, la voie de production d'hydrogène est sensiblement différente via l'utilisation d'une formate lyase et non d'une hydrogénase. Ainsi le formate produit par fermentation par les différents microorganismes de cette famille (*Enterobacter* sp., *Escherichia coli*, etc.) est alors scindé en hydrogène et dioxyde de carbone par une formate lyase, selon l'équation suivante [68] :

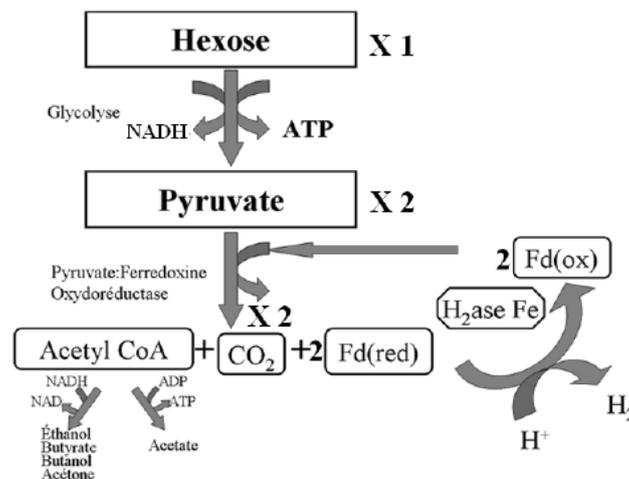


Figure 22. Représentation schématique de la production d'hydrogène par fermentation sombre [69] [70]

Dans le cas des procédés en fermentation sombre, le substrat principal concerne l'utilisation de sources organiques soit sous forme de sucres simples ou complexes dans le cadre de l'utilisation de microorganismes pures, soit sous les mêmes formes mais également des déchets ou effluents complexes pour des cultures mixtes naturelles [3]. Dans ce dernier cas, un contrôle très fin des procédés est nécessaire afin de garantir les performances, au regard des nombreuses contaminations bactériennes possibles et de la multiplicité des voies métaboliques.

Ces procédés, contrairement aux photo-bioprocédés, s'affranchissent du besoin en lumière et donc peuvent être réalisées dans des procédés dits intensifs. Les productivités observées sont alors de l'ordre de 80 mmol.L⁻¹.h⁻¹ [63].

2.4.4.2 Les cellules d'électrolyse microbienne

Dans le cas des procédés d'électrolyse microbienne, la réaction de production d'hydrogène n'est pas directement portée par les microorganismes mais par une réaction abiotique.

En effet, en absence d'oxygène, de nombreux microorganismes, dits « électroactifs », sont capables de convertir la matière organique en CO₂ et en électrons et protons. En appliquant une tension donnée, les électrons et protons sont transférés dans un autre compartiment abiotique pour réaliser la réaction de synthèse en hydrogène (voir Figure 23).

Comme dans le cas de la photofermentation, mais en place d'énergie lumineuse, la différence de potentielle appliquée au système permet aux microorganismes d'assimiler des sources simples de carbone, tels que les sucres simples (glucose) ou des molécules organiques produites lors de la fermentation sombre (acides gras volatils à courtes chaînes du C₂ au C₆, des alcools) [71].

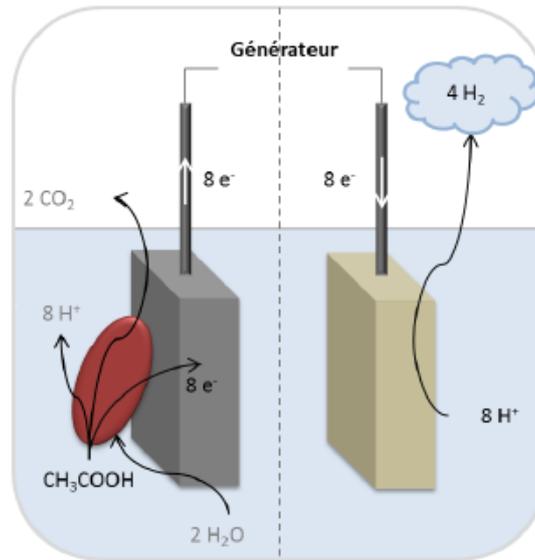


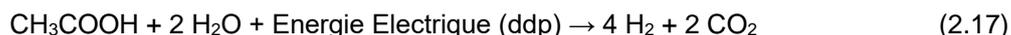
Figure 23. Représentation schématique de la production d'hydrogène en cellules d'électrolyse microbiennes [71]

Le métabolisme microbien en jeu n'est donc pas spécifique à la production d'hydrogène ; il est lié à la capacité de transfert des électrons à un support solide (anode). En fonction de la tension appliquée et des conditions du milieu, il est à noter que de nombreuses autres réactions peuvent être réalisées au sein du compartiment cathodique (synthèse de H₂O₂, de NaOH, de biomolécules, etc.).

Les principaux microorganismes isolés et identifiés comme électroactifs appartiennent à de nombreux groupes microbiens différents (actinobactéries, firmicutes, acidobactéries, protéobactéries (α , β , γ , δ)) [72]. Ces microorganismes sont appelés ARB pour « anode respiring bacteria » car ils présentent une faculté à échanger des électrons avec une électrode.

Comme dans le cas de la fermentation sombre, des procédés en cultures pures peuvent être utilisés avec des espèces du genre *Geoalkalibacter* sp.. Cependant, au regard des capacités métaboliques restreintes de ces microorganismes (peu de substrats), la majorité des procédés utilisant des effluents complexes sont opérés en cultures mixtes, où les processus microbiens en jeu sont encore peu connus.

La réaction globale de réaction est la suivante :



Dans le cas de ces procédés présent, les gaz sont produits dans deux compartiments différents et peuvent donc être séparés physiquement, i.e. le CO₂ à l'anode et l'H₂ à la cathode, avec une pureté théorique de 100 % pour l'H₂ produit, s'affranchissant ainsi d'une étape coûteuse de purification. Les rendements énergétiques peuvent atteindre près de 80%.

Sur le principe, une cellule d'électrolyse microbienne ou « Microbial Electrolysis Cell (MEC) » est un procédé où les substrats organiques sont oxydés à l'anode en présence d'un biofilm microbien qui joue le rôle d'électro-catalyseur [73]. En comparaison avec les procédés chimiques d'électrolyse de l'eau, les MEC fonctionnent avec des tensions 5 à 10 fois plus faibles divisant d'autant le coût en énergie électrique de l'hydrogène produit [72]. Elle constitue une solution parfaitement adaptée à une situation où des besoins locaux en hydrogène avec traitement d'effluents. Le rendement maximal théorique d'une MEC est de 3 moles d'hydrogène produit par mole d'acétate. En couplant un procédé de fermentation sombre avec une MEC, il est possible d'envisager des rendements de l'ordre de 8 à 9 moles d'hydrogène par mole de glucose (en théorie jusqu'au maximum de 12 moles par mole de glucose).

2.4.5 Comparaison des modes de production biologique

Dans le cadre des procédés microbiologiques de production de biohydrogène, la comparaison des procédés photobiologiques et non photodépendants montre que les photobioprocédés présentent en théorie des rendements de conversion énergétiques beaucoup plus élevés car sans production de métabolites secondaires et une transformation totale de la matière (pour les photofermentation), mais nécessitent des apports très contrôlés en nutriments avec des procédés opérés en souches pures. Ces procédés sont donc peu adaptés au traitement d'effluents contaminés par des microorganismes.

Au regard du potentiel des microorganismes photosynthétiques, il est observé de faibles rendements expérimentaux dus à :

- une inhibition de la réaction par l'oxygène produit, que ce soit pour les hydrogénases ou les nitrogénases,
- des vitesses faibles liées aux conditions de carence,
- la nécessité d'un apport de lumière bien distribué, surtout lorsque la turbidité du réacteur augmente (en cas de forte biomasse).

Dans le cas de la fermentation sombre, les avantages sont de pouvoir utiliser un grand nombre de substrats organiques différents et de se réaliser au sein de procédés aux technologies largement éprouvées (procédés de fermentation).

Les rendements de conversion sont toutefois limités en générant des biomolécules qui doivent être valorisées par la suite. Ainsi il est indispensable d'associer ces procédés à d'autres procédés de valorisation, soit pour produire plus d'hydrogène (photofermentation, MEC), soit pour produire du méthane (biohythane). Le tableau suivant récapitule les principaux avantages et inconvénients des technologies [30].

Tableau 17. Modes de production de biohydrogène [30]

TECHNIQUES	PRINCIPE	AVANTAGES	INCONVENIENTS
Bio-photolyse de l'eau	Réaction réalisée par des algues et des cyanobactéries (ex. : l'algue verte <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>) $2 \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$ (couplage de la photosynthèse et de l'action d'hydrogénases ¹)	Besoin d'eau et de lumière Pas de rejet de CO_2	Coûts des photobioréacteurs Faible conversion de l'énergie solaire
Photo-fermentation	Réaction réalisée par des bactéries photosynthétiques anoxygènes (bactéries pourpres, hétérotrophes) (ex. : <i>Rhodobacter capsulatus</i>) Utilisation de la lumière et des nitrogénases ² , sous carence d'azote $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow 12 \text{H}_2 + 6\text{CO}_2$	Rendement théorique de conversion en H_2 élevé Valorisation des déchets organiques	Production d' H_2 limitée par rapport aux procédés physico-chimiques Production séquencée (cycle de la photosynthèse et/ou stress bactérien)
Fermentation sombre	Réaction réalisée par des bactéries anaérobies strictes (ex. <i>Clostridium butyricum</i>) ou facultatives (ex. <i>Enterobacter cloacae</i>) lors de la transformation de la matière organique grâce à des hydrogénases ¹ . $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{CO}_2$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	Production à partir de matière organique variée, Pas besoin de lumière	Purification de l' H_2 nécessaire, Sensibilité à la pression d' H_2 , Accumulation de métabolites

Afin de valoriser au mieux les sous-produits de réaction, il peut s'avérer nécessaire de coupler les procédés et de prendre en considération l'ensemble de la filière. Une vision intégrée de la filière de production de biohydrogène est ainsi recommandée dans la plupart des études afin de garantir la viabilité de la filière sur le long terme.

Concernant le développement des procédés du laboratoire à l'échelle industrielle, le niveau de développement technologique peut être estimé par un indice dénommé TRL (ou Technology Readiness Level, voir Annexe 2).

A ce jour, les derniers rapports de l'IEA-HIA (International Energy Agency - Hydrogen Implementing Agreement), groupe d'experts rapportant les dernières avancées quant à l'implantation de la filière biohydrogène, montrent des différences dans les niveaux de développement selon la grille TRL (Figure 24).

- Au niveau le plus élevé de développement, les procédés de fermentation sombre sont au niveau de TRL7 (démonstrateur système intégré pilote), la phase de développement en environnement réel ayant été démontré. La phase de démonstration à une échelle semi-industrielle ou commerciale peut être envisagée [traitement déchets/effluents]
- Les systèmes bioélectrochimiques sont à un niveau TRL de 6 où il s'agit de vérifier les prototypes en fonctionnement réel [traitement effluents]
- Les photobioprocédés sont à un niveau de développement de preuve de concept (TRL3) avec certains tests sur pilotes prototypes (TRL 4) en couplage avec la fermentation sombre.

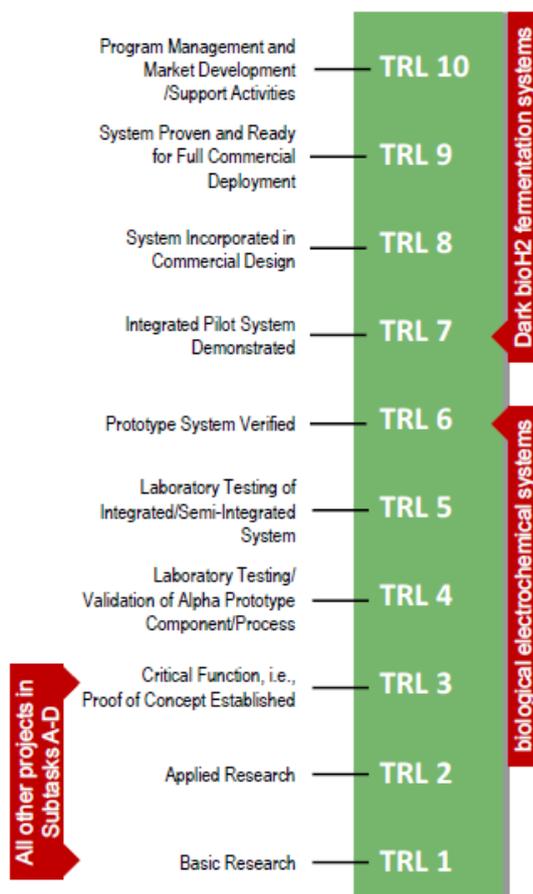


Figure 24. Niveau de développement technologique des filières biologiques de production d'H₂ [74] [75]

2.4.6 Combinaison des procédés

Afin de valoriser au mieux les sous-produits de réaction, il peut s'avérer nécessaire de coupler les procédés et de prendre en considération l'ensemble de la filière. Une vision intégrée de la filière de production de biohydrogène est ainsi recommandée dans la plupart des études afin de garantir la viabilité de la filière sur le long terme.

Pour cela, la fermentation sombre s'avère être un élément central des filières « biologiques », où les autres procédés biologiques sont essentiels à l'optimisation de la filière de conversion. En effet, elle permet non seulement de traiter les sous-produits issus de la croissance de la biomasse algale (biomasse de troisième génération), mais génère des sous-produits qui peuvent être utilisés par bon nombre de procédés en aval.

A ce jour, les combinaisons de procédés rapportées dans la littérature sont présentées dans la Figure 25.

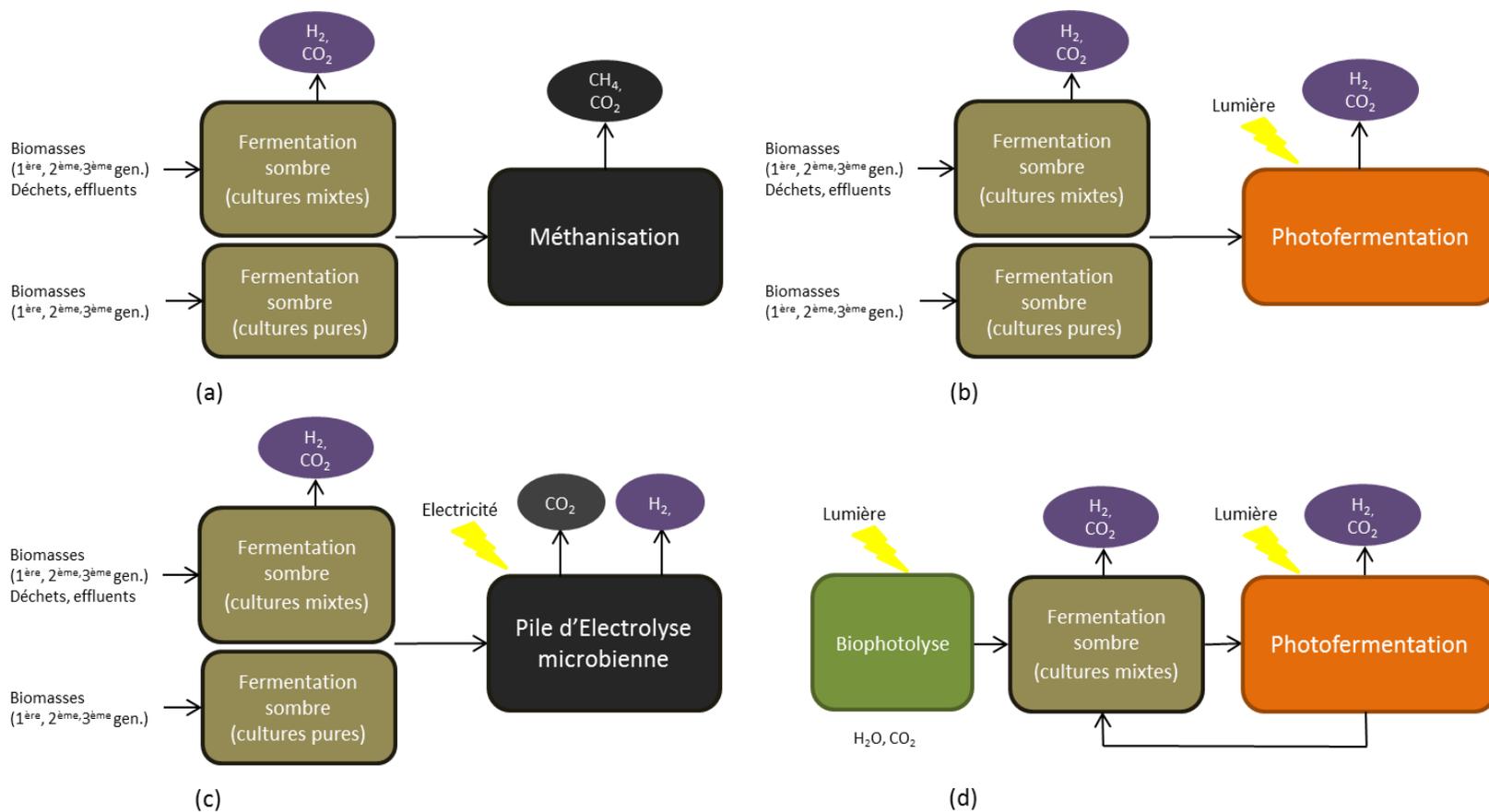


Figure 25. Représentation schématique des différentes combinaisons de procédés biologiques de production de bioénergies, en vue de produire :

- (a) H_2^{DF}/CH_4 ,
- (b) H_2^{DF}/H_2^{PhF} ,
- (c) H_2^{DF}/H_2^{MEC} ,
- (d) $H_2^{BBhL}/H_2^{DF}/H_2^{PhF}$

Le premier cas (a) consiste à produire de l'hydrogène par voie fermentaire et de convertir les sous-produits métaboliques en méthane. Dans ce cas, un mélange H_2/CH_4 est produit, dans un ratio fonction du substrat utilisé. Les installations actuelles sont à l'échelle pilote dans de nombreux pays, en France, Italie et Pays de Galles (en conditions réelles). Des installations industrielles sur substrats complexes existent avec une phase d'acidogénèse mais sans production contrôlée d'hydrogène. Une adaptation du mode de conduite de ces procédés permettrait d'envisager rapidement le développement d'une production d'hydrogène en tête de la filière de méthanisation bi-étape. Cette filière est particulièrement adaptée au traitement des déchets et constitue la filière la plus avancée pour une application industrielle. Les gains énergétiques sont du même ordre de grandeur que la méthanisation. Néanmoins des verrous liés à l'instabilité des procédés de fermentation ont encore à être levés avant une application réelle. Le niveau de maturité technologique (ou TRL – *Technology Readiness Level* – Annexe 2) se situe à environ 6 mais nécessiterait un développement industriel pour atteindre la commercialisation, lors de l'émergence d'un marché H_2 . Certains industriels de jus sucrés (Welch-s Food) aux Etats Unis développent actuellement des procédés de production d' H_2 à partir de leurs effluents à traiter.

Il est également possible de coupler un procédé de production d'hydrogène par voie fermentaire avec un procédé de photofermentation ou d'électrolyse microbienne pour convertir les sous-produits métaboliques microbiens en H_2 et CO_2 [76]. Cependant, du fait de la présence de composés inhibiteurs issus des sorties de fermentation et des différences importantes de productivité observées entre les modes d'opération de ces procédés, le dimensionnement de telles installations doit reposer sur des bases de connaissance solides. Dans ce cas, des rendements entre 6 moles d'hydrogène et 9 moles d'hydrogène par moles de substrats utilisés sont envisageables. Dans le cadre du projet européen Hyvolution, le couplage entre un procédé de fermentation sombre thermophile et une phase de photofermentation avait été testé. Le TRL atteint se situait entre 4 et 5. Les principales conclusions ont été que le gain énergétique net était positif quel que soit le substrat lignocellulosique (résidus agricoles) considéré. La problématique de couplage lié à la présence avait été partiellement résolue notamment par l'utilisation de mutant. Toutefois, le surcoût lié à l'utilisation d'un photobioréacteur en tant que deuxième étape est fortement préjudiciable à ce jour [77].

Le couplage de la fermentation sombre avec des piles microbiennes a été récemment étudié et rapporté dans la littérature [78]. Les rendements peuvent être intéressants, jusqu'à 7 moles H_2 par mole de glucose. En forte phase de développement, le niveau TRL de la majeure partie des procédés est de l'ordre de 3, étant principalement des procédés de laboratoire. Un exemple de pilote installé dans une station de traitement des eaux est disponible en Ecosse (TRL 5-6). Les principaux avantages sont liés à une production d'hydrogène avec une pureté élevée (> 90 % le plus souvent rapporté) et à la possibilité de traiter directement les effluents. Les principaux verrous à lever à ce jour portent sur la stabilité du système (présence de méthanogène à l'anode), les faibles densités de courant rapportées (maximum de 100A/m² soit dix fois moins qu'un électrolyseur classique) et des incertitudes sur la stabilité des matériaux (membrane, cathode).

Dans un autre cas, la production de microalgues (pour produire de l'hydrogène) peut servir de base de substrat (biomasse de troisième génération) à la fermentation sombre [50]. Les travaux menés jusqu'à présent ont montré une certaine compatibilité des procédés utilisés. Les procédés sont de l'ordre des TRL 1-3, c'est à dire à l'échelle laboratoire à ce jour. Des pilotes de couplage fermentation/photofermentation (TRL4) ont été récemment testés.

Enfin, certains auteurs préconisent de coupler l'ensemble des procédés afin de proposer des filières totalement intégrées et tournées autour d'une production optimale d' H_2 . A ce jour, le couplage de ces procédés est uniquement réalisé à l'échelle laboratoire/pilote (sauf H_2/CH_4) et constitue des pistes d'investigation intéressantes pour un changement d'échelle permettant de franchir les derniers TRL de développement.

3 Gisements de déchets concernés

3.1 Identification des gisements

Dans le cas de cette étude et dans un souci de clarté, le classement choisi pour les gisements est celui en fonction de leur provenance (Tableau 18). Le détail de la méthodologie est présenté dans l'Annexe 3.

Dans la bibliographie, les données sont exprimées généralement selon :

- La ressource : tonnes de biomasse (ODT : oven dry tonnes, en tonnes, gigatonnes, etc.)
- L'énergie (primaire, finale)¹ potentiellement produite, en exajoules

Tableau 18. Classement de gisements en fonction de leur provenance

Gisement selon provenance			
Agriculture	- Résidus secs de culture	- pailles et tiges de céréales	- tourteaux
	- Résidus humides d'élevage	- fumier, lisier	- ensilage d'herbe
Sylviculture	- Résidus de première et deuxième transformation (écorces, chutes, rebus, copeaux, etc.)		
Cultures énergétiques²	- Stemwood		
	- Taillis à courte ou très courte rotation		
	- Herbacées (non-woody)		
Déchets industriels et urbains	- Autres cultures agricoles (maïs, etc.)		
	- Industrie agroalimentaire	- Résidus de production	- Déchets restauration
		- Effluents	- Déchets grandes surfaces
	- Autres industries	- Papier, textile	- Boues STEP
	- Urbains	- Biodéchets (de déchets ménagers triés)	- CSR (de déchets ménagers triés)
Aquatique		- Déchets verts	
	- Micro et macro algues		

Remarques :

Les déchets ménagers non triés ne peuvent pas être considérés ici puisque les voies de traitement nécessitent un pré-conditionnement (cf. paragraphe 2.2.4).

Les CSR de déchets ménagers triés sont également écartés de l'analyse des gisements car ils constituent à eux seuls une complexité et une diversité de composition qui nécessitent une étude à part entière. On se référera par exemple à l'étude RECORD « Combustibles solides de récupération, Etat des lieux et perspectives » [79].

¹ **Energie primaire** : quantité d'énergie disponible pour l'utilisateur final ; **Energie finale** : consommation finale totale plus consommation nécessaire à la production de cette énergie (www2.ademe.fr).

² Non abordé dans cette étude.

Le tableau suivant présente le ratio de production de résidus et le coefficient de conversion énergétique en fonction du type de biomasse donné par Yokoyama et Matsumura (2008). Ce taux de conversion a été utilisé lorsque les données trouvées sont exprimées en quantité de biomasse (Gt) au lieu d'énergie (EJ) ; c'est le cas de trois études sur les dizaines de documents analysés (cas des études Françaises).

Les algues (micro et macro) ainsi que d'autres ressources comme les prairies et les herbes de bord de route n'ont pas été prises en compte dans cette étude, en raison de la difficulté à estimer de façon fiable leur vrai potentiel d'exploitation (rendement, mobilisation, etc.). La valorisation énergétique de ces ressources est en effet considérée comme étant en phase d'expérimentation (ADEME, 2013)

Tableau 19. Ratio de production de résidus (t/t) d'après Yokoyama et Matsumura, 2008.

Type de biomasse	Résidus	Ratio de production (t/t)	Coefficient de conversion énergétique (GJ/t)
Résidus secs de culture	Riz	1,4	16,3
	Blé	1,3	17,5
	Maïs	1	17,7
	Canne à sucre	0,28	17,33
	Cultures à rhizome	0,4	6
Résidus humides d'élevage	Lisier porcin	0,22 (t/an/tête)	17
	Fumier bovin	1.1 (t/an/tête)	15
	Fumier équin	0,55 (t/an/tête)	14,9
	Fumier chèvre & ovin	0,18 (t/an/tête)	17,8
	Fiente poulet	0,037 (t/an/tête)	13,5
Sylviculture	Résidus de transformation	0,784	16

➤ Gisements au niveau Mondial

Le stock terrestre de biomasse est estimé à 2 000 Gigatonnes (Gt) [80] et à 4 Gt dans l'océan [81]. Néanmoins, une utilisation "soutenable" de la biomasse à usage énergétique ne doit pas faire appel à ce stock, mais au flux annuel de production de biomasse. D'après l'UNDP (2000) [82], sur les 220 Gt de biomasse disponible annuellement dans le monde 13 Gt pourraient être utilisables pour la production d'énergie. Ceci représente en équivalent énergétique de près de 6 milliards de tonnes équivalent pétrole d'énergie primaire (Gtep), soit 26 % de la consommation mondiale d'énergie. Seul un tiers de ce potentiel est actuellement exploité, dont la majeure partie sous la forme de bois énergie (80 %) et une part minime pour le transport (1 % en 2005). Aujourd'hui, on consomme 27 % de ce potentiel, dont 22 % en bois énergie. Le flux de biomasse restant potentiellement mobilisable pour l'énergie est essentiellement constitué de produits de forêts sous exploitées, de surplus et sous-produits agricoles et de résidus de l'industrie du bois [80].

Les études d'Offermann et al [83] et de Slade et al [84] ont mis en évidence la variabilité dans le calcul d'énergie primaire disponible dans ces réserves de biomasse. Les premiers ont réalisé un benchmark sur 29 études différentes, dans lequel le potentiel énergétique technique de la biomasse (non détaillé par catégorie de biomasse, mais incluant pour la plupart des cultures énergétiques) en 2050 varie de **1500 EJ/an (pour les études les plus optimistes) jusqu'à moins de trois fois la demande actuelle qui se situe aux alentours de 470-490 EJ/an**³ [85] [83] (Figure ci-dessous). Pour Slade et al. [84], la quantité de biomasse disponible (29 études) varie de 0 à 1 548 EJ/an.

³ 388 EJ d'origine fossile, 26 EJ d'origine nucléaire, 28 EJ énergie hydraulique et 45+/-10 EJ à partir de biomasse (IEA Bioenergy, 2007).

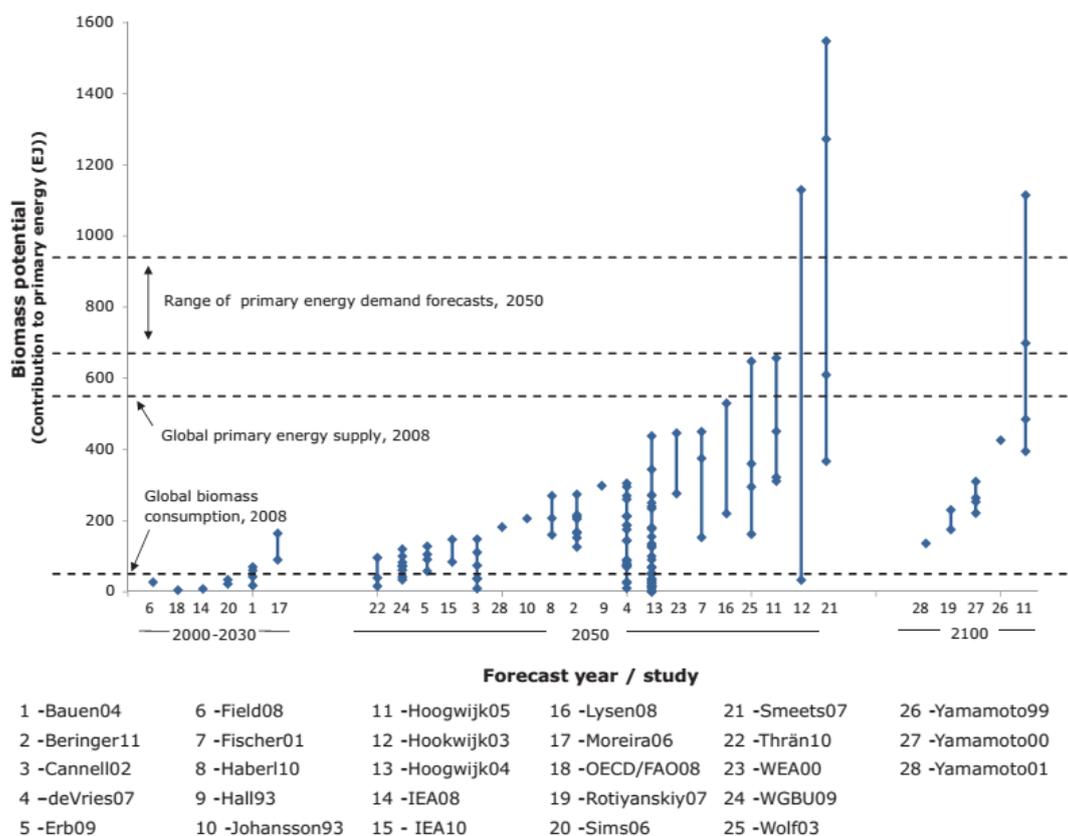


Figure 25. Distribution du potentiel énergétique technique global de la biomasse au niveau mondial selon divers auteurs (Exajoules/an) ; étude réalisée par Slade et al [84]

Potentiel par catégorie de biomasse

Le tableau ci-dessous présente le potentiel mondial de gisements par catégorie de biomasse selon différents auteurs. Ces chiffres se situent dans la fourchette basse des valeurs recensées par Offerman et al [83], car notre étude exclue les cultures énergétiques, qui constituent en général pour tous les auteurs un potentiel très important (exemple : 0 à 1 000 EJ/an selon IEA Bioenergy [86]) mais très aléatoire également. A une exception près, toutes les études concernant les gisements de biomasse au niveau mondial expriment leurs résultats en énergie potentiellement produite (exajoules).

Tableau 20. Potentiel de gisements théoriques par catégorie de biomasse au niveau mondial. * Equivalence : 1 ton d'H₂ = 1,2 e-7 EJ

Référence	Biomasse	Potentiel (EJ/an)	BioH ₂ produisible (e7 ton)*	Horizon
Yokoyama et Matsumura, 2008 [81]	Agriculture. résidus secs de culture	48	40	2010
	Agriculture- résidus humides d'élevage	43	35,83	
	Sylviculture	37	30,83	
	Déchets industrie Agro-alimentaire	nd		
	Total	128	106,66	
Hoogwijk et al, 2003 [87]	Agriculture. résidus secs de culture	10-32	8,33. 26,66	2050
	Agriculture- résidus humides d'élevage	9-25	7,5. 20,83	
	Sylviculture	10-16	8,33. 13,33	
	Déchets industrie Agro-alimentaire	1-3	0,83 -2,5	
	Autres déchets. Biomatériaux (industrie pulpe et papier, coton, caoutchouc)	83-116	69,16 - 96,66	
	Total	113-192	94,16 -160	

Référence	Biomasse	Potentiel (EJ/an)	BioH ₂ productible (e7 ton)*	Horizon
IEA Bioenergy, 2007 [86]	Agriculture. résidus secs de culture	15-70	12,5 - 58,33	2050
	Agriculture- résidus humides d'élevage	5-55	4,16 - 45,83	
	Sylviculture	30-150	25 - 125	
	Déchets industrie Agro-alimentaire	5-50	4,16 - 41,6	
	Total	55-325	45,83 - 270,83	
Slade et al, 2011 [84]	Agriculture. résidus secs de culture	0-75	0 - 62,5	2050
	Autres résidus (inclut résidus d'élevage)	0-110	0 - 91,66	
	Sylviculture	0-50	0 - 41,6	
	Total	10-190	8,33 - 158,33	
	(y compris cultures énergétiques)	10-1458	1749,6	

Les principales études recensées soulignent de grands écarts concernant les différents types de biomasse mobilisables. Au niveau mondial, le gisement théorique de biomasse serait de l'ordre de 1 500 EJ/an ; avec une approximation plus réaliste (potentiel technique) de l'ordre de 200 à 500⁴ EJ/an (équivalente à 1660 à 4160 Mt de bioH₂)

➤ Gisements à niveau Européen

Le projet BEE (2010) estime le potentiel global théorique de biomasse pour l'Europe des EU 27 à 4.3 EJ en 2020 et 5 EJ en 2030 (y compris les cultures énergétiques). Pour Bentsen et Felby (2012) [88], ce potentiel se situe entre 4,3 à 6 pour 2030 et entre 3 et 56 en 2050. Dans ces deux études, comme dans toutes les autres, les cultures énergétiques représentent une part importante de ces potentiels (exemple : entre 7 et 12,8 EJ/an sur 27,7 selon Wit et Faaij, 2010 [89]).

Potentiel par catégorie de biomasse

La grande majorité des études concernant les gisements de biomasse au niveau européen expriment leurs résultats en énergie potentiellement produite (exajoules), comme dans les études au niveau mondial (Tableau 20 : Potentiel des gisements théoriques par catégorie de biomasse en Europe).

Tableau 20. Potentiel des gisements théoriques par catégorie de biomasse en Europe (nd : pas de donnée).
*Equivalence : 1 ton d'H₂ = 1,2 e-7 EJ

Référence	Biomasse	Potentiel (EJ/an)	BioH ₂ productible (e7 ton/an)*	Horizon
BEE, 2010c [90]	Agriculture. résidus secs de culture	0,86	0,71	Actuel (EU 27)
	Agriculture- résidus humides d'élevage	0,76	0,63	
	Sylviculture	1,49	1,24	
	Déchets industrie Agro-alimentaire	0,72	0,6	
	Total	3,8-4.3	3,16. 3,58	
Bentsen et Felby, 2012 [91]	Agriculture. résidus secs de culture	0,6. 5	0,5. 4,16	2050 (EU 27)
	Agriculture- résidus humides d'élevage	nd	nd	
	Sylviculture	0,8-10,6	0,66. 8,83	
	Déchets industrie Agro-alimentaire	3,1	2,58	
	Total	4,5. 15,1	3,75 - 12,58	
	Agriculture. résidus secs de culture	3,1-3.9	2,58 - 3,25	2030 (EU 27 + Ukraine)
	Agriculture- résidus humides d'élevage	nd	nd	
	Sylviculture	1.4-5.4	1,16 - 4,5	
	Déchets industrie Agro-alimentaire		nd	

⁴ en incluant les cultures énergétiques.

Référence	Biomasse	Potentiel (EJ/an)	BioH ₂ productible (e7 ton/an)*	Horizon
De Wit et Faaij, 2010 [89]	Total (y compris cultures énergétiques)	4,5-9,3 27,7	3,75 - 7,75 23,08	
	Agriculture. résidus secs de culture	0,7. 1,1	0,58 - 0,91	
Ericsson & Nilsson, 2006 [92]	Autres résidus	nd	nd	2030 (EU 15 + ACC10)
	Sylviculture	1,8. 2,4	1,5 - 2	
	Total (y compris cultures énergétiques)	2,5-3,5 17,2	2,08 - 2,91 14,33	

Comme expliqué précédemment, **la plupart de données trouvées dans la littérature concernant le potentiel théorique**, étant donné que le potentiel net disponible dépend des contraintes socio-économiques locales, très différentes selon le pays. De plus, elles peuvent évoluer dans le temps (contraintes environnementales, évolution du marché, etc.). La prise en compte de ces contraintes techniques et économiques peut modifier fortement ces potentiels (Figure 26).

Au niveau européen le gisement théorique de biomasse mobilisable est estimé entre 4 et 15 EJ/an (si l'on prend en compte les cultures énergétiques), l'approximation la plus réaliste se situant aux alentours de 5 EJ/an (équivalente à 3,3. 12,5 Mt de bioH₂).

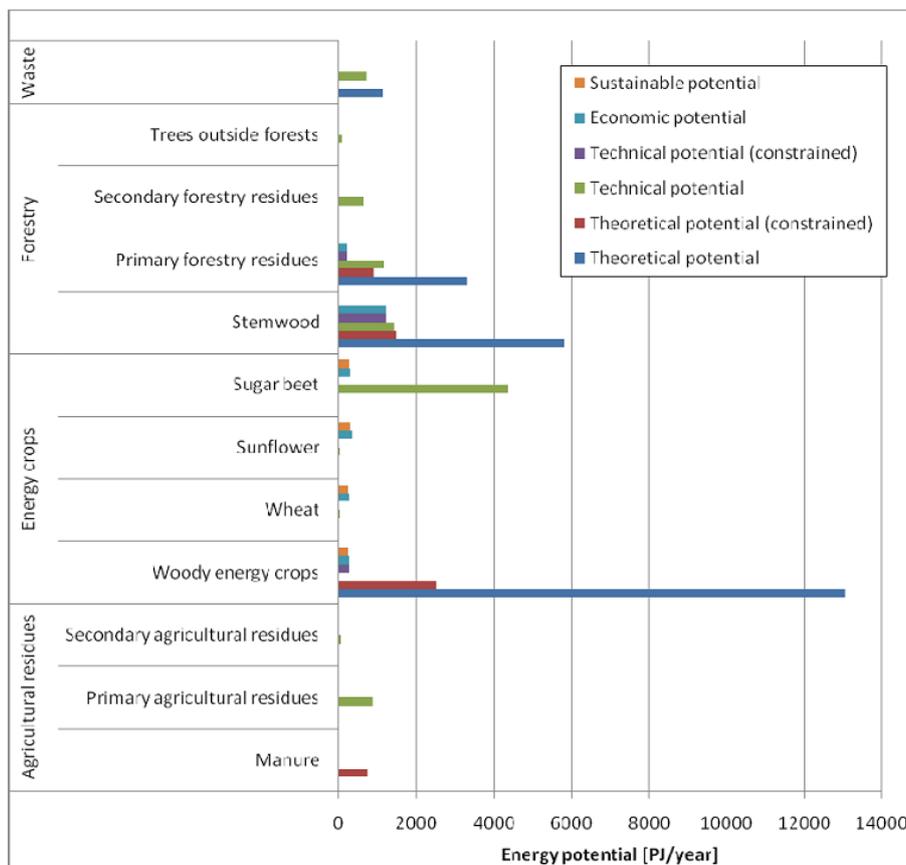


Figure 26. Synthèse des gisements pour les 27 pays de l'UE pour les différents types de biomasse, selon leur potentiel (gisement) (BEE, 2010 [93]).

➤ Gisements au niveau national

En France, la production totale d'énergie primaire a été estimée à 138,9 Mtep en 2011. La part des énergies renouvelables s'élevait à 19,5 Mtep en 2011 et à 22,4 en 2012 et près de 2/3 étaient issues de la biomasse : bois-énergie 10 Mtep, biocarburants 2,4 Mtep, déchets renouvelables 4,6 Mtep, biogaz et résidus des industries agroalimentaires respectivement 0,45 et 0,3 Mtep, respectivement [94].

Le potentiel supplémentaire de biomasse végétale mobilisable (valorisation énergétique ou matière) est estimé à plus de 30 Mtep, dont 80 % environ sont constitués de biomasse lignocellulosique [95].

Potentiel par catégorie de biomasse

En 2009, le Réseau Rural Français, conscient que le développement de projets de biomasse-énergie locaux est un facteur important de développement rural et partant du constat du manque de lisibilité des gisements, a mis en place un groupe de travail « Biomasse-énergie » afin de répertorier au mieux le potentiel de biomasse mobilisable en France (RMT Biomasse « Energie, Environnement, Territoire : <http://www.rmtbiomasse.org/>). Dans le cadre de l'action intitulée « Etat des lieux, caractérisation et classification des études de gisement de biomasse⁵ » menée entre 2009 et 2010 par ce groupe de travail, plus d'une centaine d'études de gisements de biomasse en France ont été évalués (CRAP, Chambre Régionale d'Agriculture de Picardie, 2010).

Comme l'indique le diagramme de la figure suivante, la majorité des études recensées concerne les gisements de bois (gisement forestier, produits connexes de scieries, etc.) pour 59 %, puis les gisements d'origine agricole pour 19 % (taillis, haies, cultures dédiées, coproduits : pailles, anas de lin, etc.). Les déchets (déchets verts des collectivités, boues de stations d'épuration, etc.) sont moins représentés. Cela peut s'expliquer par le fait qu'aucun autre réseau travaillant plus spécifiquement sur les déchets n'ait été identifié pour contribuer à l'action. De plus, **les données sur les déchets d'industries agroalimentaires sont souvent confidentielles et variables selon les cours du marché**, ce qui explique leur faible occurrence dans les études inventoriées (*Moteur de recherche des études inventoriées : www.rmtbiomasse.org/*)

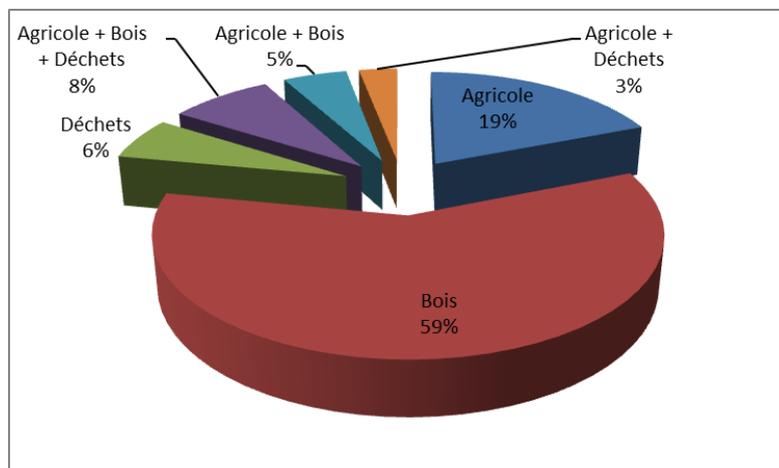


Figure 27. Répartition des études de gisements français identifiées par type de biomasse concernée (>100 études) évaluées dans la synthèse de la CRAP (2010).

Plus récemment, France AgriMer a été chargé par le Ministère en charge de l'agriculture de mettre en place un Observatoire national des ressources en biomasse (ONRB) pour le recensement et l'estimation des ressources en biomasse de la France utilisables pour produire de l'énergie renouvelable (EnR).

⁵ Les objectifs de cette action étaient de faciliter l'accès aux données des gisements de biomasse pour les acteurs locaux et de construire un socle commun de connaissance pour tout acteur souhaitant connaître un gisement biomasse ou réaliser une étude de ce type

Ceci afin de pouvoir atteindre l'objectif à l'horizon 2020 de 23 % d'EnR du plan d'action national 2010 (conformément aux recommandations de la directive européenne 2009/28/CE relative à la promotion de l'utilisation des énergies renouvelables).

Au regard des substrats potentiellement mobilisables, les gisements adaptés à la filière de méthanisation sont également compatibles avec la production de biohydrogène par voie fermentaire. Nous avons donc inclus dans ce document les données recensées par l'étude *Estimation des gisements potentiels de substrats utilisables en méthanisation* de l'ADEME (2013) [96]. Cela nous a permis de recenser le potentiel des filières déchets verts des collectivités, boues de stations d'épuration, restauration, grandes surfaces, etc., qui ne sont pas incluses dans l'enquête de France AgriMer qui se limite à l'industrie AA, la forêt et l'agriculture.

Le Tableau 21 synthétise les données des gisements pour les différentes catégories de biomasse et substrats disponibles en France estimées par ces deux études [97] [96]. Contrairement aux études au niveau mondial et européen, les études au niveau national expriment souvent leurs résultats en termes de quantité de biomasse : tMS (tonnes de matière sèche) ou tMB (tonnes de matière brute) par an. Dans le classement France AgriMer, sont détaillées les volumes totaux produits (en tMS/an) ainsi que les volumes supplémentaires disponibles (VSD). Dans l'étude ADEME, les potentiels sont exprimés en tonnes de matière brute (tMB) et TWh d'énergie primaire⁶.

⁶ Base valorisation biogaz : 900 Nm³ de biogaz par tonne de MO dégradée ; taux de dégradation de la MO de l'ordre de 65 % ; contenu en CH₄ du biogaz de l'ordre de 58 %.

France AgriMer 2012 (Scénario Actuel)
ADEME 2013 (Horizon 2030)

Gisement Biomasse ⁷ (ktMS/an) (MS : matière sèche)		VTP	VTD	VSD	BioH ₂ productible (km ³ /an) ⁸	GBP (ktMB/an) MB : matière brute	Mobilisable (ktMB/an)	BioH ₂ productible (km ³ /an) ¹⁰
Agriculture – résidus secs de culture	Pailles céréales	66 397	16 700	7 515	7 515	29 000	8 900 (MS 75%)	6 600
	Pailles oléagineux	2 645	2 645	1 190	1 190 ⁹	8 445	5 à 15% des pailles récol- tables ; (moyenne 10%)	265
	Cannes/paille de maïs	5 800	2 900	2 900	26 100	36 000	4 500	5220
	Issues de silos/autres résidus de culture	439 (tMB)	439 (tMB)	Nd, faible (uniquement issues de silos)	nd		issues de silos + menues pailles + fanes de betterave (88%MS)	nd
Agriculture. cultures dédiées		33 085	33 085	0	nd	45 000	13 600 (MS 22%)	nd
Agriculture- résidus d'élevage (tMB)	Hyp 1 ¹⁰	Fumier	89 647	89 647	481	2 789		
		Lisier	180 240	32 140	7 500	10 800 ¹¹		
	Hyp 2	Fumier	89 647	89 647	89 647	519 952	Fumier : 89 600	(Fumier : 51 100
		Lisier	180 240	32 140	32 140	48 850 ¹³	Lisier : 93 500	(Fumier : 296 380 ; Lisier : 63 936)
Sylviculture (MM³/an)	BIBE ¹²	68,1	60,2	28,3	nd	nd	nd	nd
	Menu bois	13,4	8,1	8,1	nd	nd	nd	nd
Déchets industrie AA	Issues Céréales	2000 (MB)		20	nd	nd		nd
	Pêche & aquaculture	109		Nd, faible	nd	72	0,12 (16% MV)	Nd
	Industrie laitière	756		44	3168 ¹³	121	2,12 (14% MV)	21,4 ¹⁵
	Transf. fruits légumes (avec mesures de retrait)	9835 (MB)		Nd, faible	nd	388	10,78 (10% MV)	71,8
	Viande : PAT et cat 1&2 ¹⁴	1496 (MB)		Nd, faible	nd		(équiv. légumes tableau 18)	
						2 683	73,1	
	Viande (graisses)	363		15	nd		(16%MV)	nd
						(35%MV)		
	Autres industries	nd			nd	20 000	2 200	nd
Commerces	Marchés	Nd			nd	900	200 (équiv. biodéchets)	7 250
	Distribution	nd			nd	400	100	nd
	Restauration	nd			nd	1700	200 (équiv. biodéchets)	7 250
Déchets urbains	Biodéchets ménagers	Nd	Nd	Nd	Nd	13 700	1 946 (29% MV)	70 542
	Déchets verts					4 800	147 (34% MV)	nd
	Assainissement	Nd	Nd	Nd	Nd	28 900	5 300 (3,5 % MV moyenne vidange, boues et graisses)	nd

Tableau 21. Gisements de biomasse disponibles en France par catégorie (études France AgriMer 2012 et ADEME 2013).

⁷ VTD : Volume théorique disponible ; VSD, volume supplémentaire disponible = VTP (volume total produit. volume laissé au sol pour le maintien de la fertilité) – VUA (volume usage actuel : litière, etc.).

⁸ Estimé d'après le tableau 18 : potentiel maximal de production de H₂ sans prétraitement du substrat sauf indication contraire.

⁹ En absence de données spécifiques, assimilée comme équivalente à la paille céréales.

¹⁰ Hyp 1 : épandage des effluents hors « excédent structurel ES » et utilisation énergétique ES ; Hyp 2 : utilisation énergétique de la totalité des effluents puis épandage du digestat. Base : moyenne lisier bovin 8 % MV ; fumier bovin/ovin: 20% MV (ADEME, 2013)

¹¹ Prétraitement lisier : 0,2% HCl – 30 min (Xing et al, 2010).

¹² Forêts ; BIBE : Bois Industrie/Bois Energie.

¹³ Lactosérum prétraité NaHCO₂ 20 g/l (Venetsaneas et al, 2009).

¹⁴ PAT : protéines animales transformées ; cat C1-C2: animaux impropres à la consommation, matière à risques.

Conclusion gisements France :

Ne disposant pas de données en termes de rendement de bioH₂ pour chacune de ces catégories de substrats, il est difficile d'estimer le potentiel national de production de biohydrogène. Il serait nécessaire de réaliser des études expérimentales pour déterminer les rendements de production de bioH₂ pour des substrats représentatifs de chaque catégorie.

3.2 Focus sur le gisement de substrats adapté à la voie biologique

Sur l'ensemble des technologies de production biologique en biohydrogène, les substrats mobilisables sont de différentes natures.

Concernant les photobioprocédés, les réactions de biophotolyse directe de l'eau ne nécessitent que majoritairement du CO₂, de l'eau et de la lumière s'agissant de la croissance de microalgues. A ce jour les nutriments sont apportés par des milieux synthétiques, dans un objectif d'optimisation des productions en dihydrogène. En effet, les carences notamment en soufre nécessaire à la production de dihydrogène ne peuvent être contrôlées qu'en milieu synthétique. Les gisements concernant cette voie de production ne seront pas donc abordés ici. De même, la biomasse de première génération (amidon, sucres simples, etc.) ne sera pas non plus abordée, celle-ci ne constituant pas un gisement durable, étant en compétition directe pour les sols avec les cultures à vocation alimentaires. La biomasse de première génération (sucres simples ou polymères simples comme le saccharose, l'amidon) est notamment un substrat de choix pour des procédés en cultures pures, que ce soit en photofermentation sombre ou photofermentation. Une problématique similaire existant pour les cultures à vocation purement énergétiques (Sorgho, miscanthus, etc.), et les gisements étant incertains, le potentiel de ces cultures ne sera pas non plus traité. Les biomasses de troisième génération (microalgues), seront également écartées de l'étude, au regard de l'incertitude du développement de la filière et du potentiel d'implantation de ces gisements. Ainsi, dans ce chapitre, seules les biomasses de seconde génération, i.e. aux déchets et biodéchets urbains, industriels, aux résidus agricoles et aux divers effluents, seront abordées, en considérant qu'il soit fort probable que la filière de production en biohydrogène résulte de l'intégration de plusieurs procédés biologiques de production de biohydrogène tel que décrit en Figure 25.

Ainsi, les principaux gisements concernés par la production d'hydrogène concernent la matière organique complexe. Au sein de cette matière, il existe une certaine hétérogénéité et le potentiel microbien de dégradation des différents composés va dépendre non seulement de la composition et la nature des biomasses considérées mais également de la structuration spatiale de cette biomasse [98]. De récentes études ont montré, que malgré la possibilité de traiter un grand nombre de biomasses solides différentes par fermentation sombre, seule la quantité totale d'hydrates de carbone facilement mobilisable était dégradée et participait à la production d'hydrogène [99] [100]. Les substrats riches en protéines et lipides sont peu intéressants pour une production d'hydrogène. Contrairement à la méthanisation qui converti une part non négligeable de la biomasse complexe, la phase d'hydrolyse doit être minimale pour la production d'hydrogène, nécessitant alors de prétraitements de libération des sucres [100].

Une étude de la littérature nous montre que les différents substrats peuvent être regroupés en grande famille avec des performances de production obtenue en laboratoire (voir Tableau 21). Il est à noter que le classement en familles de substrats ne permet pas de prédire la quantité d'hydrogène produit par fermentation sombre. En effet, seul les compositions et la nature des biomasses utilisées permet d'en déterminer le potentiel hydrogène. Pour cela de nombreux auteurs proposent de réaliser des tests BHP (pour biological hydrogen potential) afin d'en estimer la quantité d'hydrogène maximale pouvant être obtenue à partir de déchets, technique similaire que le BMP (Biochemical Methane Potential) permettant de déterminer la production de méthane par digestion anaérobie. Comme le facteur principal influençant le potentiel de production d'hydrogène concerne la solubilisation des sucres facilement biodégradables, l'utilisation des procédés de prétraitements de la matière organique influe très fortement sur les performances de production, et donc sur le potentiel de mobilisation de la biomasse.

Néanmoins, au regard des rendements rapportés, il est possible d'établir une gamme de rendements de production, avec ou sans prétraitement qui sera utilisé pour estimer la production d'hydrogène par catégorie de gisement (Tableau 21).

Tableau 21. Estimatif des rendements en biohydrogène rapportés dans la littérature en fonction de la catégorie de substrat considérée, données récoltées dans le cas de la fermentation sombre et cultures mixtes [3].

Origine	Substrat	Rendement max. BioH ₂ (mlH ₂ .gVS-1)	Méthode de prétraitement	Température (°C)	Type de bioréacteur	Références
AGRICULTURE (Résidus secs de cultures)	Paille de Maïs	9	-	35	Batch	Li & Chen, 2007
	Paille de Maïs	126	1.5MPa10min	35	Batch	Li & Chen, 2007
	Tiges de Maïs	49*	220°C 3min	35	Batch	Datar et al., 2007
	Tiges de Maïs	66*	1.2% HCl+200°C 1min	35	Batch	Datar et al., 2007
	Tiges de Maïs	3	-	36	Batch	Zhang et al., 2007
	Tiges de Maïs	57	0.5% NaOH	36	Batch	Zhang et al., 2007
	Tiges de Maïs	150	0.2%HCl - 30min	36	Batch	Zhang et al., 2007
	Feuille de Maïs	18	-	70	Batch	Ivanova et al., 2009
	Feuille de Maïs	42	130°C 30min	70	Batch	Ivanova et al., 2009
	Bagasse de Canne à sucre	19.6*	130°C 30min	70	Batch	Ivanova et al., 2009
	Paille de Blé	1	-	36	Batch	Fan et al., 2006
Paille de Blé	68	HCl 2% + microondes	36	Batch	Fan et al., 2006	
Paille de Blé	49*	130°C 30min	70	Batch	Ivanova et al., 2009	
AGRICULTURE (Résidus humides d'Élevage)	Fumier bovin	18*	-	75	Batch	Yokoyama et al., 2007
	Fumier bovin	29*	-	60	Batch	Yokoyama et al., 2007
	Fumier bovin	0.7*	-	37	Batch	Yokoyama et al., 2007
	Lisier bovin	53*	-	45	Batch	Tang et al., 2008
	Lisier bovin	18	0.2%HCl - 30min	36	Batch	Xing et al., 2010
	Lisier bovin	14	0.2%NaOH -30min	36	Batch	Xing et al., 2010
	Lisier bovin	14	Infrarouge 2h	36	Batch	Xing et al., 2010
	Lisier porcin	4	-	70	Continu	Kotsopoulos, 2009
	Lisier porcin	97*	-	35	Continu	Zhu et al., 2009
	Herbe d'ensilage	6	-	35	Batch	Pakarinen et al., 2008
Herbe d'ensilage	16	-	70	Batch	Pakarinen et al., 2008	
AGRO-ALIMENTAIRE (rejets)	Riz	96	-	35	Batch	Okamoto et al., 2000
	Carrotte	71	-	35	Batch	Okamoto et al., 2000
	Choux	62	-	35	Batch	Okamoto et al., 2000
	Peau de Poulet	10	-	35	Batch	Okamoto et al., 2000
	Oeuf	7	-	35	Batch	Okamoto et al., 2000
	Viande maigre	8	-	35	Batch	Okamoto et al., 2000
	Dechets Poulet	72	-	n.d.	Continu	Jayalakshmi et al., 2009
	Mélasses sucrières	248	-	37	Continu	Aceves-Lara et al., 2008
	Mélasses sucrières	280	-	35	Continu	Chang et al., 2008
	Extraits de citron	76.4*	121°C - pH=7 - 40min	32	Batch	Venkata Mohan et al., 2009
Lactosérum	72	NaHCO ₃ 20g/L	35	Continu	Venetsaneas et al., 2009	
Effluent huile de palme	48*	-	60	Batch	O-Thong et al., 2008	
URBAINS (biodéchets, OM)	Biodéchets + Boues urbaines	196	160°C 2h	36	Batch	Ming et al., 2008
	Biodéchets + Boues urbaines	60*	n.d.	35	Batch	Kim et al., 2004
	Biodéchets	125*	-	35	Continu	Shin & Youn, 2005
	Biodéchets	63	pH 12.5- 1 jour	35	Batch	Kim & Shin, 2008
	Biodéchets	65	-	40	Continu	Wang & Zhao, 2009
	Biodéchets	13	-	20	Continu	Karlsson et al., 2008
	Biodéchets	3	-	37	Continu	Karlsson et al., 2008
	Biodéchets	16,5	-	55	Continu	Karlsson et al., 2008
	FFOM	132	-	37	Batch	De Giannis et al, 2013
	FFOM	114	-	55	Continu	De Giannis et al, 2013

(*calculé à partir des données de la littérature, . pas de prétraitement, n.d. non déterminé).

En moyenne, les résidus agricoles sous leur forme solide (paille, résidus de cultures) produiront une dizaine de mL d'hydrogène par gramme de matière organique (VS). Au regard des hautes teneurs en matière organique de ces résidus (> 80 %), le potentiel peut donc être estimé entre 6 et 11 m³ d'H₂/T de résidus secs environ. Après un prétraitement adapté, le potentiel de production en hydrogène peut

alors être estimé entre 100 et 180 m³ d'H₂/T de résidus secs environ. Concernant les effluents d'élevage, les performances sont très dépendantes de la nature de l'effluent et de ses caractéristiques intrinsèques. Au regard de la haute teneur en matière organique, le potentiel de production en hydrogène, avec ou sans prétraitement est variable dans une gamme de 5 à 120 m³ d'H₂/T de matières sèches environ.

A l'exception des résidus riches en protéines, les résidus de l'industrie agroalimentaire, ainsi que les biodéchets (restauration, sélecte collective, etc.) présentent les performances les plus élevées au regard de la production d'hydrogène, au regard de leur composition riche en hydrates de carbone. Globalement les performances varient entre 50 et 300 m³ d'H₂/T de résidus secs environ, les potentiels les plus élevés étant sur les rejets de l'industrie sucrière. Enfin la fraction fermentescible des ordures ménagères présentent des potentiels très variables, atteignant des maxima de près de 150 m³ d'H₂/T de résidus secs environ, ce qui en fait un substrat également d'intérêt pour la production d'hydrogène.

Toutefois, sur l'ensemble de ces performances, une seconde étape en bioprocédés est nécessaire pour compléter la dégradation des métabolites produits. D'un point de vue industriel, les technologies les plus avancées concernent la méthanisation, ceci permettant de générer un mélange de gaz H₂/CH₄/CO₂, dans des proportions proches d'une comptabilité avec une injection réseau ou d'utilisation en tant que carburant, de type biohythane (après épuration du CO₂) [101] [102]. De plus, la combinaison d'un bi-étape permet d'améliorer les performances totales de conversion d'un facteur de plus de 20 % [103].

Dans le cas de procédés photofermentaires ou en piles microbiennes, les performances maximales de conversion permettent approximativement de doubler la quantité d'hydrogène produite en fermentation sombre, ceci étant très dépendant de la qualité des substrats utilisés et soumis à une certaine approximation.

A partir de ces données, il est possible d'identifier et de quantifier les potentialités de production en hydrogène en fonction des substrats considérés. De plus, au regard des substrats potentiellement mobilisables, les gisements adaptés à la filière de méthanisation sont également compatibles avec la production de biohydrogène par voie fermentaire.

En effet, afin de réussir la transition du système énergétique tout en assurant la compétitivité du secteur de l'énergie et la sécurité de l'approvisionnement énergétique, la directive européenne 2009/28/CE relative à la promotion de l'utilisation des énergies renouvelables (EnR) a encouragé les États membres à développer la part de ce type d'énergie dans leur bouquet énergétique. Dans son plan d'action national de 2010, la France s'est fixé un objectif à l'horizon 2020 de 23 % d'EnR, soit une production annuelle supplémentaire de 20 millions de tonnes équivalent pétrole (Mtep) par rapport à 2006. Ce plan a identifié la biomasse comme la principale source potentielle d'EnR, notamment dans les secteurs du transport (biocarburants de première et deuxième génération) et du chauffage (bois-énergie, résidus de culture, effluents d'élevage, déchets industriels et urbains, etc.) [97].

Dans la perspective du développement d'une filière durable de production de bioH₂ à partir de biomasse, il est essentiel de recenser les gisements disponibles en fonction de leur origine, mais également de leur accessibilité et leur pérennité ; cela afin de déterminer leur potentiel réel pour la création d'une filière de valorisation énergétique viable et d'identifier les freins à leur mobilisation (approvisionnement insuffisant ou non sécurisé, conflits d'usage, verrous technologiques, capacité industrielle inadaptée ou insuffisante, etc.).

Le chapitre suivant a pour objectif d'évaluer le potentiel de développement d'une filière de production de bioH₂ à partir de biomasses non alimentaires et plus particulièrement les bio-déchets.

3.3 Autres aspects à prendre en compte pour évaluer l'intérêt des gisements

De nombreux aspects doivent être pris en compte dans l'évaluation de l'accessibilité des gisements potentiels de matières fermentescibles [104] :

- Les contraintes réglementaires. Elles s'exercent sur les matières entrant dans l'exploitation ainsi que sur le digestat. Elles constituent un obstacle majeur à la réalisation des projets ;
- Les contraintes techniques. Certains substrats peuvent être incompatibles avec les matériels utilisés dans les installations. D'autres, trop ligneux, sont incompatibles avec le processus de fermentation
- La qualité de la ressource. Le tri doit être satisfaisant et le pouvoir méthanogène des matières attractif. Pour certaines matières, les risques de pollution doivent être considérés.
- Les quantités disponibles. Les gisements diffus impliquent des contraintes de collecte difficile à concilier avec les impératifs des exploitations agricoles.
- La localisation géographique. L'incidence économique, énergétique et environnementale du transport, est à prendre en considération. On cherchera à promouvoir une logique de territoire et de proximité.
- Les circuits économiques préexistants. Les politiques successives de tri, collecte et valorisation des déchets ont fait émerger des secteurs d'activités concurrentiels. Par conséquent, de nombreux déchets font déjà l'objet d'une valorisation.
- Le coût éventuel des matières. La fragilité de l'équilibre économique des installations de méthanisation oriente les porteurs de projets vers des co-substrats gratuits. Cependant, les conditions d'accès à ces co-substrats peuvent évoluer en fonction de la demande.
- La fiabilité de l'approvisionnement. Certains déchets qui sont produits de façon saisonnière ou irrégulière ne peuvent servir de base à l'élaboration des projets ; également la modification éventuelle des pratiques des agriculteurs

Ces différents points sont étroitement imbriqués. En effet, une ressource relativement éloignée mais très fermentescible et gratuite sera plus intéressante qu'une ressource proche, irrégulière et peu méthanogène. Concernant le pouvoir fermentescible des matières, les valeurs disponibles sont variables selon les sources dont elles sont issues. Des matières de qualité inégale sont parfois regroupées sous la même appellation. Ces variations peuvent avoir un impact non négligeable sur les résultats obtenus. Enfin, il faut garder à l'esprit que c'est l'étude détaillée de chaque projet qui, en définitive, conclura de l'intérêt de mobiliser ou non un co-substrat.

Ces différents points sont étroitement imbriqués. En effet, une ressource relativement éloignée mais très fermentescible et gratuite sera plus intéressante qu'une ressource proche, irrégulière et peu méthanogène. Concernant le pouvoir fermentescible des matières, les valeurs disponibles sont variables selon les sources dont elles sont issues. Des matières de qualité inégale sont parfois regroupées sous la même appellation. Ces variations peuvent avoir un impact non négligeable sur les résultats obtenus. Enfin, il faut garder à l'esprit que c'est l'étude détaillée de chaque projet qui, en définitive, conclura de l'intérêt de mobiliser ou non un co-substrat.

4 Mise en œuvre de la production de dihydrogène

4.1 Production de dihydrogène par gazéification

4.1.1 Critères d'évaluation de la production de dihydrogène par gazéification de déchets

L'efficacité de la production de dihydrogène par gazéification des déchets est évaluée à partir de trois rendements distincts dans ce rapport, dont les définitions sont précisées ensuite :

- le rendement réel,
- le rendement potentiel,
- le rendement maximal théorique.

Si les valeurs des deux premiers sont déterminées à partir de la composition du gaz de synthèse (mesurées), la valeur du dernier est obtenue à l'issue d'un calcul qui fait intervenir la composition chimique du gisement de déchet.

Les démarches de calcul de ces trois rendements, présentées ci-après, ont été élaborées à partir des résultats exposés dans la publication de la *International Association for Hydrogen Energy* [105].

4.1.1.1 Rendement réel en dihydrogène

Le rendement réel en dihydrogène correspond à la masse de dihydrogène réellement produite par unité de masse de déchet. Il est noté $\eta_{\text{H}_2 \text{ réel}}$ et exprimé en $[\text{kg H}_2/\text{kg déchet}]$. Cette grandeur dépend directement de la proportion de dihydrogène mesurée dans le gaz de synthèse en sortie de procédé.

Sa valeur est déterminée par :

$$\eta_{\text{H}_2 \text{ réel}} = X_{\text{H}_2} \cdot \eta_{\text{gaz}} \cdot \rho_{\text{H}_2} \quad (4.1)$$

où :

- X_{H_2} est la teneur molaire de dihydrogène dans le gaz de synthèse, exprimée en $[\text{Nm}^3 \text{H}_2 / \text{Nm}^3 \text{gaz de synthèse}]$;
- η_{gaz} est le rendement en gaz de synthèse, c'est-à-dire le volume de gaz de synthèse produit par unité de masse de déchet converti, en $[\text{Nm}^3 \text{gaz de synthèse} / \text{kg déchet}]$;
- ρ_{H_2} est la densité du dihydrogène (dans les conditions CNPT), exprimée en $[\text{kg}/\text{Nm}^3]$.

Si la valeur de ρ_{H_2} est donnée dans la littérature et la teneur X_{H_2} connue d'après les compositions moyennes des gaz de synthèse (transmises par les constructeurs), le rendement en gaz est une donnée dont la valeur est rarement communiquée par les fournisseurs. En outre, cette valeur est fortement dépendante des déchets et des conditions opératoires du procédé de gazéification.

4.1.1.2 Rendement potentiel en dihydrogène

Le rendement potentiel en dihydrogène, noté $\eta_{\text{H}_2 \text{ potentiel}}$ et exprimé en $[\text{kg H}_2/\text{kg déchet}]$, correspond à la somme du rendement réel et des quantités supplémentaires de dihydrogène qui seraient obtenues par la conversion shift du monoxyde de carbone et le vaporeformage du méthane présents dans le gaz de synthèse.

$$\eta_{\text{H}_2 \text{ potentiel}} = \eta_{\text{H}_2 \text{ réel}} + \eta_{\text{H}_2 \text{ sup}} \quad (4.2)$$

Le détail du calcul proposé pour ce rendement est donné en Annexe 1.

La quantité de dihydrogène supplémentaire qui pourrait être produite par la conversion du CO et du CH₄, notée $\eta_{H_2 \text{ sup}}$ et exprimée en [kg_{H₂}/kg déchet], est déterminée à partir de la relation :

$$\eta_{H_2 \text{ sup}} = \left(m_{H_2/CO} \cdot X_{CO} \cdot \rho_{CO}^N + m_{H_2/CH_4} \cdot X_{CH_4} \cdot \rho_{CH_4}^N \right) \cdot \eta_{\text{gaz}} \quad (4.3)$$

avec :

- la masse de dihydrogène formée par unité de masse de monoxyde de carbone au cours de la réaction de *Water Gas Shift*, notée $m_{H_2/CO}$, qui vaut 71,4 g_{H₂}/kg_{CO} ;
 - la masse de dihydrogène produite par unité de masse de méthane lors de la réaction de vaporeformage, notée m_{H_2/CH_4} , qui vaut 500 g_{H₂}/kg_{CH₄} ;
 - les fractions volumiques en monoxyde de carbone et méthane dans le gaz de synthèse, qui sont respectivement notées X_{CO} et X_{CH_4} , et exprimées en [Nm³ / Nm³_{gaz de synthèse}] ;
- les densités du monoxyde de carbone et du méthane en conditions normales, qui sont respectivement notées ρ_{CO}^N et $\rho_{CH_4}^N$ et exprimées en [kg/Nm³].

4.1.1.3 Rendement maximal théorique en dihydrogène

Le rendement maximal théorique en dihydrogène, noté $\eta_{H_2 \text{ max}}$ et exprimé en [kg_{H₂}/kg déchet], permet de connaître la quantité maximale de dihydrogène théoriquement récupérable par unité de masse de déchet. Sa valeur numérique est déterminée en considérant que tous les atomes d'hydrogène qui entrent dans la composition chimique du déchet sont convertis en molécules de dihydrogène. De plus, la réaction du déchet avec la vapeur d'eau, éventuellement contenue dans l'agent gazéifiant, permet de former une quantité de dihydrogène supplémentaire par décomposition des molécules d'eau.

La formule chimique brute du gisement de déchet s'écrit sous la forme modélisée :



avec X_H et X_O respectivement fractions molaires relatives d'hydrogène et d'oxygène, la fraction de carbone étant fixée à 1.

Le rendement maximal théorique en dihydrogène est ainsi exprimé :

$$\eta_{H_2 \text{ max}} = \frac{\left(2 - X_O + \frac{X_H}{2} \right) M_{H_2}}{M_{C H_{X_H} O_{X_O}}} (Y_C + Y_H + Y_O) \quad (4.5)$$

avec :

- M_i : masse molaire de l'élément i exprimée en [g/mol],
- Y_i : fraction massique de l'élément i dans le déchet,
- X_i : fraction molaire de l'élément i dans le déchet.

La masse molaire du composé modélisé est définie par la relation :

$$M_{C H_{X_H} O_{X_O}} = M_C + X_H M_H + X_O M_O \quad (4.6)$$

4.1.2 Revue des gisements de déchets adaptés à la gazéification

4.1.2.1 Compositions chimiques typiques de gisements de déchets adaptés à la gazéification

Ce paragraphe présente les compositions chimiques de déchets, regroupées selon les trois catégories définies au paragraphe 2.2.2.1. Le rendement maximal théorique en dihydrogène a été systématiquement calculé, lorsque les fractions massiques du gisement de déchet en carbone (C), hydrogène (H) et oxygène (O) étaient disponibles.

➤ *Sous-produits des industries de transformation du bois*

Tableau 22. Compositions chimiques de fines de bois B et de bois de palette

Eléments		Fines de Bois B	Bois de palette	Bois B 0. 20	Plaquettes brutes	Bois moyen [106]
[% massique sur sec]	C	41	59,3	49,4	49,9	51,6
	H	6	5,12	5,80	5,92	6,3
	O	41	30,0	Non précisé	30,3	41,5
	N	2	1,21	2,34	1,48	0
[mg / kg _{sec}]	S	-	610	573	1100	1000
	Cl	-	500	1246	430	-
[g H ₂ /kg gisement]	η H ₂ max	145	211	-	188	183

➤ *Sous-produits agricoles ou agro-industriels*

Tableau 23. Compositions chimiques de fientes de poules séchées, de litières de volaille et de paille de riz

Eléments		Fientes de poules séchées	Litières de volailles	Paille de riz	Paille de riz [106]
[% massique sur sec]	C	16,9	39,91	35,64	41,4
	H	4,83	4,91	4,65	5
	O	56,5	29,29	35,64	39,9
	N	4,20	2,26	0,69	0,7
[mg / kg _{sec}]	S	3700	4000	1700	1000
	Cl	2900	-	7900	-
[g H ₂ /kg gisement]	η H ₂ max	34	146	121	138

➤ *Déchets d'origine municipale ou industrielle*

Tableau 24. Compositions chimiques de boues de STEP, des OMR, de CSR élaborés à partir d'Ordures Ménagères Résiduelles (OMR) et de CSR fabriqués à partir de refus de tri papier à dominante plastique

Eléments		Granulés de boues de STEP	Boues de STEP [107]	OMR	CSR OMR	CSR (plastiques)
[% massique sur sec]	C	40,2	32,65	45,8	48,4	67,3
	H	5,48	4,74	6,6	6,17	7,99
	O	-	25,4	13,1	23,9	-
	N	3,87	5,06	0,6	1,14	0,34
[mg / kg _{sec}]	S	NC	10 300	1700	8626	982
	Cl	-	-	2878	4638	478
[g H ₂ /kg gisement]	η H ₂ max	-	124	202	193	-

Les trois tableaux précédents montrent que des teneurs massiques en carbone et en hydrogène plus importantes dans le déchet se traduisent par une augmentation du rendement maximal théorique en hydrogène alors que la tendance contraire est observée en cas de hausse de teneur en oxygène. Ces résultats confirment les tendances attendues à partir de l'expression littérale du rendement maximal théorique en hydrogène (Voir paragraphe 4.1.1.3).

En analysant le lien entre la nature des différents déchets et la valeur du rendement maximal théorique en dihydrogène, les trois tableaux précédents donnent un premier critère de sélection des gisements adaptés à la production de dihydrogène. Parmi les exemples présentés, **il apparaît donc plus intéressant de s'orienter vers la gazéification de déchets de bois et de CSR élaborés à partir d'OMR** plutôt que les déchets d'origine agricole ou les boues de STEP.

Néanmoins, en raison du caractère exclusivement théorique de ce critère d'évaluation, les résultats restent à confirmer par l'expérience. L'analyse de compositions chimiques des gaz de synthèse obtenus expérimentalement permettrait de valider la justesse de cette analyse.

4.1.2.2 Compositions de gaz de synthèse par gazéification de déchets

Le tableau ci-après présente les compositions chimiques de quatre gisements de déchets et gaz de synthèse associés. A noter que les gaz de synthèse ont été produits par l'utilisation d'une même technologie (lit fluidisé à l'air) (*sources Setec environnement soumises à accord de confidentialité des fournisseurs de technologies*).

Tableau 25. Comparaison de compositions chimiques de gisements de déchets et de gaz de synthèse associés par l'utilisation d'une même technologie de gazéification (lit fluidisé), conditions opératoires similaires.

		Granulés de bois	Noyaux d'olives	Boues de STEP	FFOM
Composition élémentaire [% massique sec]	C	49,47	50,47	30,88	33,78
	H	5,85	6,05	4,36	3,71
	O	41,94	42,59	15,61	20,29
	N	2,03	0,25	4,76	1,83
	S	-	< 0,05	1,24	0,68
Rendement maximum théorique [g H ₂ /kg gisement.]	η_{H₂} max	171	175	127	124
Composition du gaz de synthèse [% volumique sur sec]	H₂	9,39	11,72	8,4	12
	CO	17,08	15,99	9,9	8,6
	CH₄	3,61	4,89	8,1	2,2
	N₂	55,42	49,25	58,4	58
	CO₂	14,29	17,91	15,2	18

Les calculs du rendement réel et du rendement potentiel en dihydrogène s'avèrent intéressants dans la mesure où ils débouchent sur la connaissance des quantités de dihydrogène récupérables en pratique.

Le rendement en gaz de synthèse (η_{gaz} , exprimé en Nm³_{gaz de synthèse} / kg déchet) constaté par setec environnement dans ses projets récents avec la technologie de gazéification en lit fluidisé à l'air est proche de 2,7 Nm³/kg_{déchets}. Pour mémoire, un rendement en gaz de 1,5 Nm³/kg_{déchets}, en moyenne était retenu par [105], valeur que nous considérerons trop faible.

Pour les compositions identifiées étudiées ci-dessus, les rendements sont ainsi calculés :

Tableau 26. Estimation des rendements réel et potentiel pour un rendement en gaz de 1,5 Nm³ gaz de synthèse / kg déchet

Eléments		Granulés de bois	Noyaux d'olives	Boues de STEP	FFOM
Rendement réel [g H ₂ /kg gisement]	η H ₂ réel	22,6	28,2	20,2	28,9
Rendement potentiel [g H ₂ /kg gisement]	η H ₂ potentiel	98,5	113,8	122,1	70,8

Les résultats illustrés dans les tableaux ci-dessus mettent en évidence le niveau de décalage entre les valeurs issues du rendement maximal théorique et la quantité de dihydrogène réellement présente (calculée) dans le gaz de synthèse (rapport de 1 pour 7).

Cette analyse ne permet pas de statuer quant au niveau d'influence de la composition chimique du déchet sur la quantité de dihydrogène récupérée en pratique.

En outre, ce décalage n'est vraisemblablement pas lié aux conditions opératoires puisqu'elles ont été maintenues identiques pour la gazéification des quatre gisements de déchets.

Ce décalage pourrait être lié plutôt à d'autres caractéristiques intrinsèques des déchets tels que la teneur en carbone fixe, en matières volatiles et en poussières, ainsi que le contenu en humidité du gisement de déchet (Voir paragraphe 2.2.2.2). Pour les quatre types de déchets étudiés, ces propriétés sont données dans le tableau suivant :

Tableau 27. Analyses des fractions des gisements de déchets

Unités	Fractions	Granulés de bois	Noyaux d'olives	Boues de STEP	FFOM
% massique sur sec	Cendres	0,71	0,59	43,15	39,71
	Matières volatiles	80,98	80,44	51,75	53,59
	Carbone Fixe	18,31	18,97	5,1	6,7
	TOTAL	100	100	100	100
%	Humidité	6,28	19,6	8,65	25,62

La mise en correspondance du taux d'humidité avec les proportions volumiques en dihydrogène du gaz de synthèse obtenues pour les quatre types de déchets indiquent que **le contenu en eau intrinsèque semble avoir un impact sur la quantité de dihydrogène formé par gazéification**. En effet, la fraction organique des OMR et les noyaux d'olives sont les deux gisements qui présentent le contenu en humidité le plus important parmi les quatre gisements étudiés, avec des valeurs respectives de 25,62 % et 19,6 %, et dont les proportions volumiques de dihydrogène dans le gaz de synthèse s'élèvent respectivement à 12 % et 11,72 %. En dehors des atomes d'hydrogène comptabilisés dans la composition chimique à sec, le contenu en humidité intrinsèque du gisement constitue ainsi un apport supplémentaire en atomes d'hydrogène susceptible d'être converti en dihydrogène.

Les quantités de monoxyde de carbone et de méthane présentes dans le gaz de synthèse devraient également être prises en compte dans la mesure où elles sont susceptibles d'être converties en dihydrogène supplémentaire via les réactions de conversion shift et de vaporeformage.

A conditions opératoires égales, il ressort donc de ces résultats que l'humidité du gisement de déchets semble favoriser la production de dihydrogène dans le gaz de synthèse. Cependant, il faut rappeler que le séchage survient en première étape de du processus de gazéification, de façon à rendre la pyrolyse possible. En conséquence, **les gisements de déchets ne doivent pas être sélectionnés en fonction**

de leur contenu en humidité mais il faut chercher à optimiser les conditions opératoires en vue de maximiser la quantité de dihydrogène produite par gazéification, notamment par injection d'eau dans le gazéifieur.

4.1.3 Influence des conditions opératoires sur la composition du gaz de synthèse

Les paragraphes ci-après s'appuient, notamment, sur les résultats de l'étude paramétrique de la gazéification de sciure de bois, présentée dans la publication [105], pour laquelle le rendement maximal théorique vaut $165 \text{ g}_{\text{H}_2}/\text{kg}_{\text{sciure}}$.

4.1.3.1 Influence de la température

La figure ci-dessous présente l'évolution des concentrations des produits formés par les trois réactions de conversion shift, de Boudouard et de formation du méthane en fonction de la température.

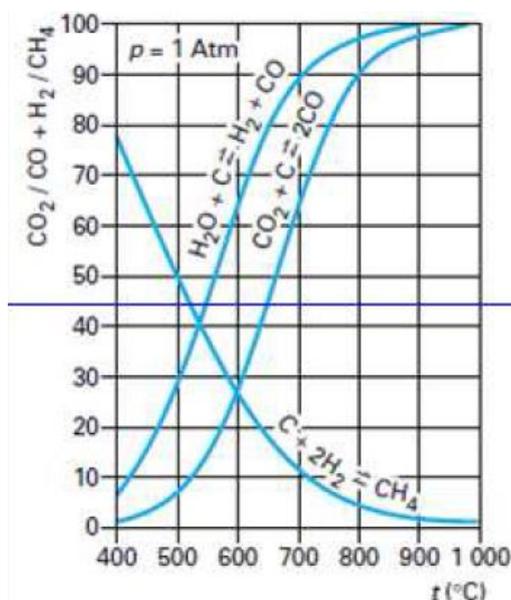


Figure 27. Représentation graphique de l'évolution des concentrations des réactifs impliqués dans les réactions de conversion shift, de Boudouard et de formation du méthane en fonction de la température [40]

Face aux nombreuses réactions chimiques de la gazéification, ces trois courbes n'ont pas vocation à présenter une synthèse exhaustive des concurrences existantes entre les mécanismes réactionnels mis en jeu, mais elles permettent d'illustrer des tendances sur la formation des produits en fonction de la température.

La nature endothermique ou exothermique des réactions permet de déterminer l'influence de la température sur la formation de dihydrogène dans le gaz de synthèse. En effet, selon le principe de Le Chatelier, les réactions endothermiques sont favorisées à haute température, et inversement, les réactions exothermiques sont favorisées à basse température [39]. Dans l'optique de maximiser la formation de dihydrogène, il est donc préférable d'opérer à haute température puisque la plupart des réactions de gazéification qui conduisent à sa formation sont endothermiques (Voir paragraphe 2.2.1.1).

Les résultats illustrés dans le tableau ci-après confirment l'influence de la température, sur la quantité de dihydrogène présent dans le gaz de synthèse, à partir de données expérimentales obtenues dans les conditions opératoires suivantes : excès d'air de 0,18, ratio SB de 1,4.

Tableau 28. Résultats expérimentaux de l'influence de la température sur la composition du gaz de synthèse [105]

Température du réacteur [°C]		750	800	850	900	950
Proportions en composé [% vol]	H ₂	31,4	37,2	38,8	38,3	44,8
	CO	20,6	17,4	18,6	19,3	19,0
	CH ₄	8,4	7,6	8,3	8,0	7,1
	CO ₂	35,3	35,3	32,2	32,7	28,4
[Nm ³ syngas/kg gisement]	η _{gaz}	0,99	1,07	1,27	1,52	1,52
[g H ₂ /kg gisement]	η _{H₂ réel}	28	36	44	52	61
	η _{H₂ potentiel}	76	81	103	122	126

Il est intéressant de noter que **le rendement en gaz et la proportion de dihydrogène dans le gaz de synthèse augmentent en fonction de la température**. En conséquence, le rendement réel en dihydrogène voit sa valeur nettement augmenter, puisqu'il est proportionnel à ces deux grandeurs. En outre, d'après les valeurs du rendement potentiel, la conversion du monoxyde de carbone et du méthane présents dans le gaz de synthèse en dihydrogène se traduirait par une hausse conséquente de la masse produite, multipliant ainsi le rendement réel par un facteur d'environ 2,5.

4.1.3.2 Influence de l'agent gazéifiant

L'agent gazéifiant considéré est un mélange gazeux composé d'un agent oxydant et de vapeur d'eau.

➤ Nature de l'agent oxydant

L'agent oxydant peut être de l'air, de l'air enrichi en oxygène voire de l'oxygène pur. Il est introduit dans le réacteur pour provoquer l'oxydation d'une partie de la charge entrante, dont le dégagement de chaleur résultant permet le déroulement des réactions endothermiques de gazéification. Le tableau ci-dessous montre l'influence du choix de l'agent oxydant sur la composition du gaz de synthèse, pour une technologie et un gisement fixé.

Tableau 29. Compositions chimiques des gaz de synthèse obtenus par gazéification à lit fixe co-courant d'un même gisement avec de l'air et de l'oxygène

Elément	Gazéification à l'air	Gazéification à l'oxygène
H ₂	17,6	34
CO	22,5	43,6
CH ₄	2	0,8
CO ₂	10,5	18,4
N ₂	45,1	3,2
autres	2,3	0
TOTAL	100	100

Au regard des proportions annoncées, il apparaît que la composition chimique du gaz de synthèse varie notablement en fonction de la nature de l'agent oxydant : l'utilisation d'oxygène plutôt que l'air permet ainsi d'obtenir un gaz de synthèse deux fois plus riche en dihydrogène.

En première interprétation de ces résultats, il apparaît que la forte proportion volumique de l'air ambiant en N₂ (environ 79 %) se répercute sur la composition du gaz de synthèse, pour lequel N₂ est le composé majoritaire dans le cas de la gazéification à l'air. En effet, l'azote se comporte en gaz inerte qui ne contribue pas à la conversion des déchets au cours de l'oxydation.

De plus, il faut préciser que les résultats illustrés dans le Tableau 29 correspondent à une gazéification autothermique. Le remplacement de l'air par l'oxygène a un impact sur la combustion de la charge entrante, l'azote jouant le rôle de ballast thermique en absorbant une partie de la chaleur dégagée par les réactions d'oxydation. A ce propos, la thèse de l'université de Rouen [108] rappelle que les températures de combustion atteintes en utilisant l'oxygène comme comburant, également appelée oxycombustion, sont nettement supérieures à celles liées à l'utilisation d'air. Or la conclusion du paragraphe précédent mettait en évidence le fait que la proportion de dihydrogène dans le gaz de synthèse est d'autant plus importante que la température de réaction est élevée.

En conséquence, **la production de dihydrogène par gazéification devrait être systématiquement envisagée par l'utilisation d'oxygène pur en tant qu'agent oxydant**. Néanmoins, il faut préciser que des coûts supplémentaires, liés au fonctionnement des unités de fabrication (ASU), sont à prendre en compte et sont d'autant plus importants que la pureté de l'oxygène est élevée.

➤ Ajout de vapeur d'eau

Dans l'optique de produire du dihydrogène, l'intérêt de l'ajout de vapeur d'eau en gazéification par rapport au craquage thermique de la matière est apprécié à partir des valeurs du rendement maximal théorique en dihydrogène (Voir paragraphe 4.1.1) illustrées dans la publication [105].

En effet, les valeurs de rendement maximal théorique en dihydrogène obtenues après conversion de la sciure de bois par craquage thermique et par gazéification valent respectivement 60 g H₂/kg sciure et 165 g H₂/kg sciure. La quantité de dihydrogène maximale récupérable par craquage thermique de la matière correspond à la conversion de l'intégralité de la masse d'élément « hydrogène » présent dans la sciure de bois en dihydrogène. La gazéification, quant à elle, permet de récupérer une quantité de dihydrogène supplémentaire issue la décomposition des molécules d'eau.

➤ Quantification de l'ajout d'agent gazéifiant

Les quantités d'agent oxydant et de vapeur d'eau ajoutées dans le réacteur sont respectivement quantifiées par le calcul de l'excès d'air et du ratio SB.

Tableau 30. Grandeurs physiques utilisés pour le calcul des quantités d'agent gazéifiant [107]

Nature	Agent oxydant	Vapeur d'eau
Grandeur physique associée	Excès d'air, noté e ou ER (<i>Equivalent Ratio</i>)	Ratio SB (<i>Steam to Biomass</i>)
Expression littérale	$e = \frac{\left(\frac{Q_v \text{ agent oxydant (m}^3/\text{h)}}{Q_m \text{ déchets (kg/h)}} \right)_{\text{introduits}}}{\left(\frac{Q_v \text{ agent oxydant (m}^3/\text{h)}}{Q_m \text{ déchets (kg/h)}} \right)_{\text{stoechiométrique}}}$	$SB = \frac{Q_m \text{ vapeur eau (kg/h)}}{Q_m \text{ déchets (kg/h)}}$
Signification des grandeurs physiques	Q _v agent oxydant : débit volumique d'agent oxydant [m ³ /h] Q _m déchets : débit massique de déchets [kg/h] Q _m vapeur eau : débit massique de vapeur d'eau [kg/h]	

L'influence de la quantité de chaque gaz réactant a également été évaluée dans la publication de l'*International Association for Hydrogen Energy* [105]. Les résultats expérimentaux qui en ressortent pour l'air et la vapeur d'eau sont présentés respectivement dans le Tableau 31 et le Tableau 32.

○ *Influence de l'excès d'air sur la composition du gaz de synthèse*

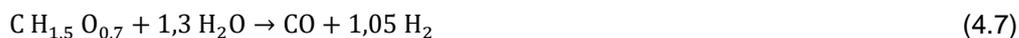
Les résultats de l'influence de l'excès d'air sur la qualité du gaz de synthèse sont présentés ci-dessous, dans les conditions opératoires suivantes : température de 850 °C, ratio SB de 1,7.

Tableau 31. Résultats expérimentaux de l'influence de l'excès d'air sur la composition du syngas [105]

Excès d'air		0,37	0,28	0,18	0,09	0,00
Proportions en composé [% vol]	H ₂	27,6	34,3	39,1	43,2	46,8
	CO	15,5	15,6	16,8	18,5	20,2
	CH ₄	7,7	7,6	7,4	7,4	8,3
	CO ₂	46,9	40,4	34,7	28,5	22,3
[Nm ³ syngas/kg gisement]	η _{gaz}	0,93	0,92	1,06	1,13	1,43
[g H ₂ /kg gisement]	η _{H₂ réel}	23	28	37	44	60
	η _{H₂ potentiel}	62	66	81	92	128

A la lecture des compositions volumiques données dans le tableau précédent, il semble que la production de dihydrogène soit favorisée par une diminution de l'excès d'air, en atteignant un maximum pour une valeur nulle.

En sachant que la température du réacteur et le ratio SB ont été maintenus constants pour les différentes valeurs de l'excès d'air, il est possible que l'augmentation de la proportion de dihydrogène relevée dans le gaz de synthèse puisse trouver une explication à partir des deux réactions chimiques suivantes :



En effet, une diminution de l'excès d'air a pour effet de favoriser le déroulement de la réaction (4.7) par rapport à la réaction (4.8). Il en résulte que les proportions volumiques en CO et H₂ augmentent en cas de baisse de l'excès d'air au détriment de la proportion de CO₂ qui baisse.

○ *Influence du ratio SB sur la composition du gaz de synthèse*

Les résultats de l'influence du ratio SB sur la qualité du gaz de synthèse sont présentés ci-dessous, dans les conditions opératoires suivantes : température de 800 °C, excès d'air de 0,0.

Tableau 32. Résultats expérimentaux de l'influence de l'ajout de vapeur d'eau sur la composition du gaz de synthèse [105]

SB		1,1	1,4	1,8	2,7	4,7
Proportions en composé [% vol]	H ₂	46,0	48,5	51,3	54,4	57,4
	CO	19,9	18,5	15,9	11,8	7,3
	CH ₄	7,9	6,9	6,1	5,0	4,1
	CO ₂	24,1	24,6	25,1	27,4	30,2
[Nm ³ syngas/kg gisement]	η _{gaz}	1,13	1,34	1,29	1,65	1,63
[g H ₂ /kg gisement]	η _{H₂} réel	47	58	60	81	84
	η _{H₂} potentiel	99	114	106	128	119

Au regard des résultats présentés dans le tableau ci-dessus, l'augmentation du rapport SB se traduit par une hausse de la proportion volumique en dihydrogène du gaz de synthèse. Cette tendance est liée à la conversion shift du CO et au vaporeformage du méthane (et des autres hydrocarbures, notamment les goudrons) qui génèrent des quantités de dihydrogènes supplémentaires.

4.1.3.3 Influence d'autres paramètres

D'autres conditions opératoires n'ont pas été analysées par manque d'éléments de comparaisons :

- Influence de la préparation du combustible (granulométrie, etc.)
- Influence de la technologie,
- Influence du temps de séjour,
- Etc.

Ces éléments pourraient être étudiés pour permettre d'aboutir à une analyse plus approfondie et une sélection des meilleures technologies et modes opératoires associés à la production de dihydrogène.

4.1.3.4 Sélection de conditions opératoires de gazéification pour la production de dihydrogène

Pour un gisement de déchet donné, l'optimisation de la production de dihydrogène par gazéification se fait :

- **En opérant à haute température,**
- **En réduisant l'excès d'air,**
- **En injectant la quantité de vapeur qui permet la conversion du CO et du méthane.**

A noter que l'influence de ces trois paramètres sur la quantité de dihydrogène générée dans le gaz de synthèse est hiérarchisée.

4.1.4 Etude de cas : procédés intégrés de production de dihydrogène à partir de déchets

Est intégré ici un critère de maturité, coté par un indice dénommé TRL (ou Technology Readiness Level. voir Annexe 2).

Une seule application thermochimique de production de dihydrogène à partir de déchets (cf. paragraphe 8) a été répertoriée dans le cadre de cette étude. Les données de fonctionnement ne sont pour autant pas confirmés à ce jour. Par ailleurs, les éléments unitaires d'un potentiel procédé intégré existent et tous indépendamment fonctionnels dans le cadre d'autres applications (TRL 9). Pour cela, le procédé dédié à la production de biohydrogène pourrait être qualifié par un TRL 6-7 : la faisabilité est démontrée mais la réalisation d'un prototype permettant d'en valider le fonctionnement réel n'est pas encore avérée.

Il est proposé ici de caractériser et d'évaluer des procédés qui pourraient être adaptés, à la fois en termes techniques et économiques. L'étude s'attachera à considérer l'ensemble de la filière, depuis le déchet sélectionné à la production de dihydrogène dans les spécifications de l'utilisateur (pureté, volume, etc.).

Il est proposé de présenter quatre cas liant chacun un gisement de déchets, un mode opératoire et un usage. Un cas de référence au charbon est proposé à titre de comparaison.

Tableau 33. Présentation des cas d'étude proposés

Cas	Gisement mobilisé	Mode opératoire	Pureté attendue
0 (référence)	Charbon	Lit fixe à la vapeur	99,95
1	Bois	Lit fluidisé dense à l'air	99,95
2	CSR	Lit fluidisé dense à l'air	99,95
3	Bois	Lit fluidisé dense à l'air enrichi	99,95
4	Bois	Lit fluidisé dense à l'air	99,9997

Note : pour rappel, l'appellation CSR n'est pas associée, en France, à des compositions standardisées et chaque gisement de CSR constitue un cas particulier. Notre cas utilise une composition de CSR caractéristique d'un site industriel français (à partir de déchets ménagers).

Les éléments de composition des syngas pour différents combustibles présentés ci-après sont issus de résultats de campagne de tests réalisés en conditions réelles par une entreprise partenaire. Il faut toutefois noter que ces résultats sont issus de tests dont l'objectif n'était pas la production d'hydrogène. Ce qui implique que les essais ont été réalisés sans optimisation des conditions opératoires en ce sens. Les résultats présentés ci-après tendent donc à être conservateurs car une optimisation des conditions opératoires impliqueraient une modification de la composition du syngas, notamment une baisse des teneurs en CH₄ et CO ce qui se traduirait par une réduction des coûts d'investissement et d'exploitation résultant en un coût de hydrogène vert réduit.

4.1.4.1 Note technique 1

➤ **Ligne process**

La ligne process est composée de :

- Un équipement de broyage du bois pour la mise en condition du gisement,
- Un gazéifieur à lit fluidisé dense,
- Un cyclone, Un reformeur pour la conversion du CH₄,
- Un échangeur de récupération de la chaleur avant le module de shift,
- Un module de shift pour la conversion du CO,
- Une unité de désulfuration,
- Un condenseur,
- Une membrane PSA permettant une pureté de 99,95 %,
- Une chaudière gaz pour la production de vapeur si les échangeurs n'étaient pas suffisants.

Et tous les équipements nécessaires au bon fonctionnement et à la sécurité de l'exploitation (alimentation en utilités, trémie et convoyeurs, électricité, mesures et contrôle commande, etc.).

➤ **Fonctionnement**

Le déchet est introduit dans le broyeur qui permet son conditionnement (granulométrie maximale de 30 mm dans toutes les directions). Ce combustible est ensuite introduit par convoyeur dans le gazéifieur fonctionnant à pression atmosphérique et à 900 °C, où les différentes réactions amenant à la gazéification du bois apparaissent.

Le syngas récupéré en partie haute du gazéifieur est d'abord dépoussiéré par cyclone. Ensuite, selon la teneur en CH₄, un reformeur à la vapeur permet la conversion du CH₄ résiduel du syngaz en H₂ et CO₂ ; puis une étape de shift à la vapeur permet la conversion du CO en H₂ et CO₂.

Cette succession d'équipements permet d'optimiser la production de dihydrogène.

Le syngas reformé est ensuite désulfuré et dévésiculé (condenseur) et finalement dirigé vers une unité de filtration membranaire (PSA) pour l'extraction du dihydrogène seul. En sortie de PSA, le CO₂ écarté doit être stocké, de même que les autres gaz indésirables pour d'autres usages ou pour élimination. A noter que le CO₂ sera utilisé en partie pour l'inertage du procédé de gazéification en cas d'arrêt ou d'incident.

Dans cette étude, l'analyse s'arrête aux brides de sortie de la membrane.

Le procédé requiert de la vapeur, produite à partir d'une alimentation d'eau qui est préchauffée par récupération d'énergie sur le condenseur et sur le gaz de synthèse (afin de contrôler les niveaux de température réactionnels en amont de l'étape de shift) et serait complété au besoin par une chaudière d'appoint.

Il est considéré en première approche que les condensats récupérés (et pollués) ne sont pas recyclés dans le process, ceci engendrant une consommation d'eau alimentaire défavorable.

Un bilan énergétique global est nécessaire d'être réalisé pour dimensionner convenablement l'unité.

Nous indiquerons en synthèse (4.1.5) l'influence de l'optimisation de la consommation d'eau sur le coût de production d'hydrogène.

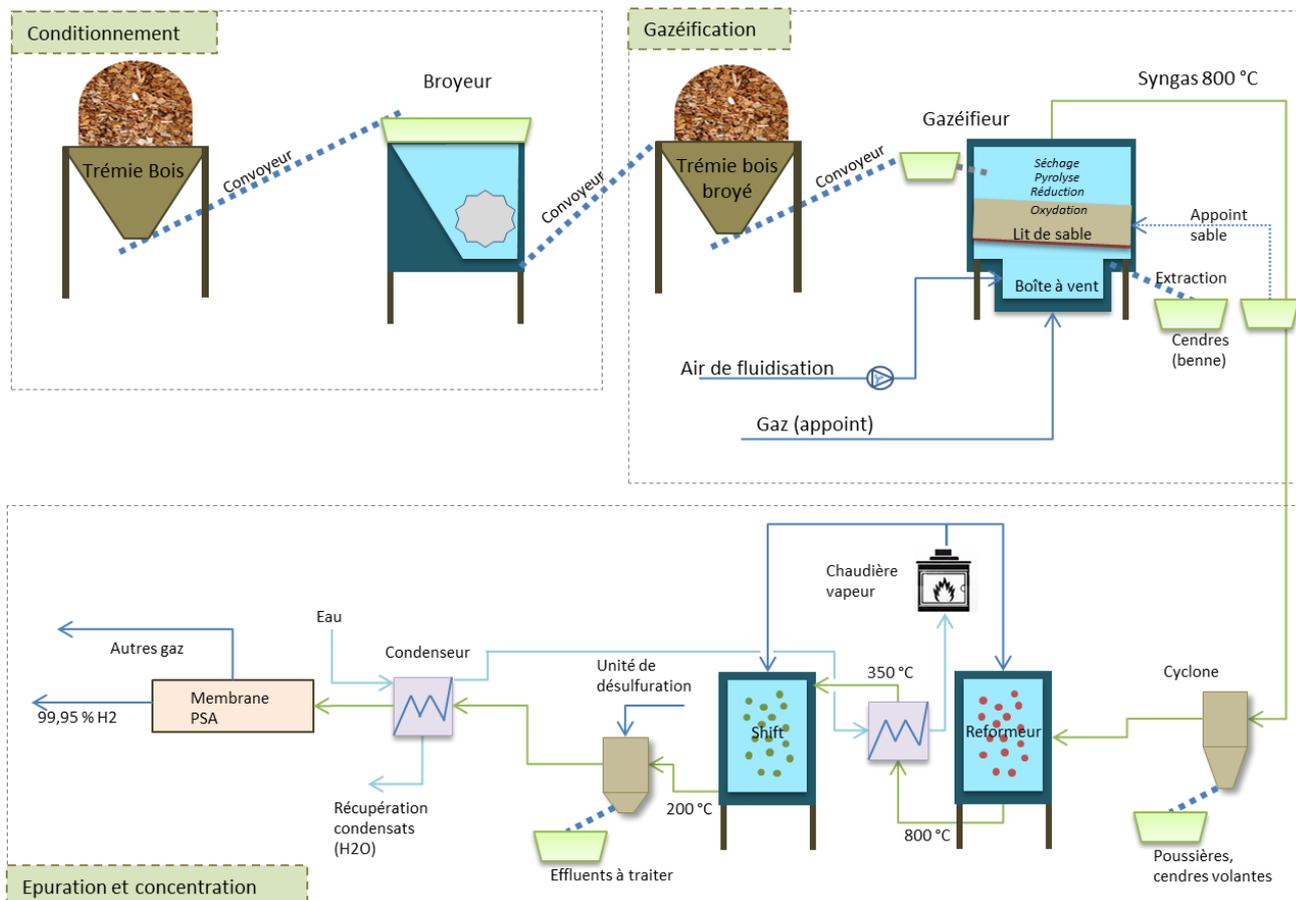


Figure 28. Schéma du procédé de production de dihydrogène dans le cas 1

➤ Production et résultats

A partir du schéma ci-dessous, la production de dihydrogène est estimée pour l'ensemble de la chaîne process.

Le gisement utilisé est présenté dans le tableau suivant. Il s'agit d'une composition typique de plaquettes de bois A.

Tableau 34. Gisement considéré dans le cas 1

Composition du gisement gazéifié		
C	%mass sur sec	48,5
H	%mass sur sec	6,2
O	%mass sur sec	45,2
N	%mass sur sec	0,1
S	%mass sur sec	0,0
Cl	%mass sur sec	0,0
H ₂ O	%mass sur brut	14,5
PCI	kJ/kg sur brut	18100,0

Les hypothèses utilisées pour les calculs sont les suivantes :

Tableau 35. Hypothèse considérée dans le cas 1

Hypothèses principales		
Type de gazéifieur	Lit fluidisé dense	
Comburant	Air	
Puissance	MW	10
Rendement en gaz	Nm ³ /kg	2,3
Rdt de conversion du CH ₄ par reformage		85%
Rdt de conversion du CO par WGS		85%
Rdt de récupération PSA		90%

Les résultats en termes de bilan matières et énergie sont les suivants :

Tableau 36. Caractéristiques du syngas produit dans le cas 1

Composition du syngas produit		
H ₂	%vol	9,8
N ₂	%vol	49,9
CH ₄	%vol	4,3
CO	%vol	14,4
CO ₂	%vol	20,2
Autre C _x H _x	%vol	1,4
H ₂ O	%vol	0,0
PCI	kJ/Nm ³	5391,1

Tableau 37. Caractéristiques du syngas produit dans le cas 1

Résultats		
Débit de carburant	kg/h	1989,0
Débit de syngas	Nm ³ /h	4574,6
Rdt de la gazéification sur PCI		86%
Production d'H ₂ par gazéification	gH ₂ /kg gisement	20,1
Débit de H ₂ produit par reformage	kg/h	44,8
Débit de H ₂ produit par shift	kg/h	63,3
Débit H ₂ total	kg/h	148,1
Débit d'H ₂ récupéré	kg/h	133,3
Rendement H ₂ massique*		65%
Rendement énergétique global**		45%

* défini comme le rapport entre le débit d'hydrogène récupéré et le débit d'hydrogène mis dans le système, comprenant l'hydrogène intrinsèque au carburant et l'hydrogène de l'eau des réactions de reformage et de shift.

** défini comme le rapport de la puissance dihydrogène récupérée sur la somme de la puissance du combustible, de la puissance du réchauffage de la vapeur et la puissance des auxiliaires électriques.

Les coûts d'investissement et d'exploitation prévisionnels sont détaillés ci-dessous.

Tableau 38. Coûts d'investissement prévisionnels dans le cas 1

Coûts d'investissements (hors taxe)		
Broyeur	200 000	€
Enrichisseur d'air	-	€
Gazéifieur et épuration	9 500 000	€
Reformeur	500 000	€
Shift	600 000	€
PSA	1 200 000	€
Condenseur	500 000	€
Echangeur	300 000	
Chaudière	50 000	
Installations générales	2 700 000	€
Aléas et ingénierie	2 740 000	€
Total	18 290 000	€

Les coûts d'investissements ont été définis par consultation auprès des fournisseurs ou par extrapolation sur des équipements similaires.

A noter que plusieurs fournisseurs de membranes et de reformeurs ont été contactés sans réponses de leur part. Les coûts devront donc être validés avec des réponses de constructeurs si une étude plus poussée devait être réalisée.

Tableau 39. Coûts d'exploitation prévisionnels dans le cas 1

Coûts d'exploitation (hors taxe)		
Amortissement (20 ans, 4%)	1 350 000	€
OPEX	5 250 000	€
<i>Catalyseurs</i>	<i>40 000</i>	<i>€</i>
<i>Eau (0,8/m3)</i>	<i>4 624 000</i>	<i>€</i>
<i>Sable (10c€/kg)</i>	<i>318 000</i>	<i>€</i>
<i>Gaz (75/MWh)</i>	<i>73 000</i>	<i>€</i>
<i>Electricité (65€/MWh)</i>	<i>16 000</i>	<i>€</i>
<i>Désulfuration et gestion des effluents</i>	<i>60 000</i>	
<i>Main d'œuvre (2ETP)</i>	<i>120 000</i>	<i>€</i>
Total	6 600 000	€

Il est considéré un fonctionnement de 8000 h en régime nominal.

Il est ensuite possible de calculer le coût de production théorique du dihydrogène dans ces conditions.

Tableau 40. Coûts d'investissement prévisionnels dans le cas 1

Coût de l'hydrogène	0,50	€/Nm3
	5,57 €	€/kg

4.1.4.2 Note technique 2

La ligne process dans le cas de la note technique 2 diffère de celle de la note technique 1 sur les points suivants :

- Le combustible utilisé est du CSR à la place de bois de type bois A, ayant un plus haut PCI et une composition élémentaire différente et en particulier une teneur moindre en C et O ;
- Cela implique une composition du syngas différente et notamment une moindre teneur en CO, CH₄ et CO₂ ; cela a un impact sur le fonctionnement des reformeurs.

Ces deux éléments impactent les estimations des coûts d'investissement et d'exploitation.

Les bilans technico économiques du cas 2 sont présentés dans le tableau bilan synthétique en 4.1.5.

4.1.4.3 Note technique 3

La ligne process dans le cas de la note technique 3 diffère de celle de la note technique 1 sur les points suivants :

- Le comburant utilisé est de l'air enrichi au lieu d'air naturel,
- Cela implique une variation de la composition du syngas et notamment une augmentation de la teneur en H₂ et CO (accompagnée d'une forte augmentation du PCI) ; cela a un impact sur le fonctionnement des reformeurs.

Ces éléments impactent les estimations des coûts d'investissement et d'exploitation.

Les bilans technico économiques du cas 3 sont présentés dans le tableau bilan synthétique en 4.1.5.

4.1.4.4 Note technique 4

La ligne process dans le cas de la note technique 4 diffère de celle de la note technique 1 sur les points suivants :

- La pureté attendue est supérieure est plus élevée,
- Cela induit une augmentation des coûts d'investissement et une réduction du débit d'hydrogène récupéré.

Les bilans technico économiques du cas 4 sont présentés dans le tableau bilan synthétique en 4.1.5.

4.1.5 Synthèse et analyse des résultats

4.1.5.1 Synthèse pour les 4 cas étudiés

Le tableau ci-après présente les bilans énergétiques et économiques pour les 4 cas étudiés. A titre de comparaison, le cas de référence (gazéification de charbon en lit dense à la vapeur, conversion déplacée du CO et récupération du dihydrogène) est présenté en parallèle.

Tableau 41. Synthèse des principaux résultats

		Cas référence	Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4
Type de gazéifieur		Lit fixe	Lit fluidisé dense	Lit fluidisé dense	Lit fluidisé dense	Lit fluidisé dense
Carburant		Charbon	Bois	CSR	Bois	Bois
Comburant		Vapeur	Air	Air	Air enrichi	Air
Puissance du gazéifieur	MW PCI entrant	10	10	10	10	10
PCI du carburant	kJ/kg	26200	18100	19950	18100	18100
Débit de carburant	kg/h	1374	1989	1804	1989	1989
Taux d'H ₂ dans le syngas	%vol	28,8	9,8	7,8	24,2	9,8
Débit de syngas	Nm ³ /h	3160,3	4574,6	4150,4	3430,9	4574,6
Débit d'H ₂ dans le syngaz	kg/h	81,26	39,99	28,83	74,01	39,99
Débit de H ₂ produit par reformage	kg/h	0,00	44,79	37,33	0,00	44,79
Débit de H ₂ produit par shift	kg/h	111,19	63,31	41,85	84,05	63,31
Débit H₂ récupéré PSA	kg/h	192,46	148,08	108,01	158,06	148,08
Consommation d'eau des process	kg/h	2 988	723	481	896	723
Rendement H ₂ massique		44%	65%	58%	64%	55%
Rendement énergétique PCI		65%	50%	36%	53%	50%
Rendement énergétique global		45,6%	45,2%	34,0%	47,2%	44,9%
Coûts d'investissement	€HT	13 355 000	18 290 000	19 060 000	18 740 000	19 240 000
Coûts d'exploitation	€HT	20 800 000	6 600 000	4 710 000	7 790 000	6 700 000
Dont recettes déchets	€HT			- 360 000		
Coût de l'hydrogène sorti PSA	€HT/kg	13,51 €	5,57 €	5,45 €	6,16 €	5,66 €

A noter qu'il a été considéré dans chacun des cas qu'il n'y avait pas de coût d'approvisionnement en combustible, y compris dans le cas du charbon.

4.1.5.2 Coûts estimés des systèmes de production actuels - prix de vente

Les trois tableaux suivants présentent les coûts de production et d'achat de dihydrogène trouvés dans la littérature. Des fournisseurs ont été contactés mais n'ont pas souhaité répondre.

Tableau 42. Coûts de production de dihydrogène selon la filière (données 2008 – 2010) [7] [20] [109]

Coût de production (€HT/kg)	
Reformage de méthane	€/kg 1,6
Oxydation partielle	€/kg 1,7
Electrolyse alcaline	€/kg 3,0
Cycle thermochimique I-S	€/kg 5,3

Les coûts de production/vente du dihydrogène coproduit n'ont pas été identifiés mais il est possible d'imaginer que les coûts sont faibles. Dans une première approche nous considérons que le coût est au moins 50 % inférieur à celui d'une production par vaporeformage.

Tableau 43. Coûts d'achat selon le type d'approvisionnement, base 2010-2011 [6]

Prix d'achat (€HT/kg)		
Prix moyen en France	€/kg	1,3
Livraison par pipeline	€/kg	0,9-1,2
Livraison par trailer	€/kg	5,3-21,9
Livraison par bouteilles	€/kg	11-55
Bouteille haute pureté	€/kg	54

Ce tableau montre que le coût à l'achat est fortement dépendant du mode d'approvisionnement.

Il n'est pas fait ici état des distances moyennes d'approvisionnement. L'étude de marché réalisée par Delphis pour le producteur alternatif d'hydrogène N-GHy en 2009 indique des coûts de transport pouvant dépasser 50 % du prix de l'hydrogène (cf. figure ci-dessous). Les sources de cette étude n'ont pas été précisées donc les chiffres doivent être pris avec prudence mais permettent d'avoir une idée de l'impact de la distance sur le coût de l'hydrogène.

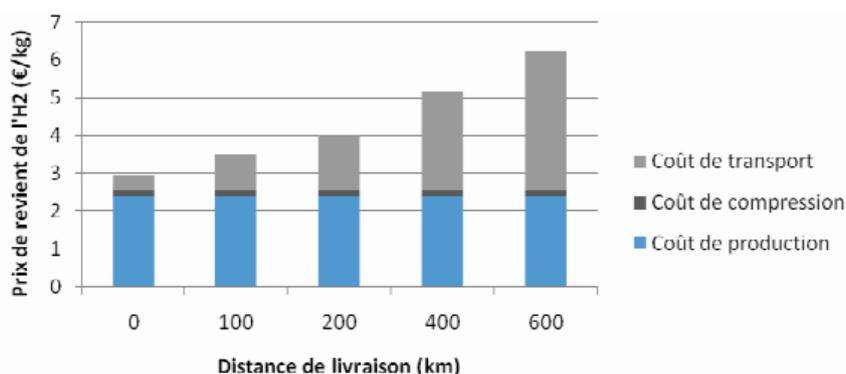


Figure 29. Impact du coût de transport sur le coût global de l'hydrogène en fonction de la distance

L'impact de la pureté de l'hydrogène sur son prix n'a pas non plus été clairement identifié, même si les données Alphéa [6] montrent que, pour les bouteilles, les prix les plus hauts semblent correspondre aux hautes puretés. Enfin, le rapport Alphéa fait également état de fortes disparités territoriales (en France) pour un même besoin (pureté, quantité).

Il s'agira donc de conserver à l'esprit que ces chiffres constituent des ordres de grandeurs dépendant fortement des spécificités propres de l'approvisionnement.

Par ailleurs, l'étude de Delphis confirme les niveaux de coût identifiés. Leur rapport propose également deux cartes intéressantes qui sont présentées ci-après :

- Une carte représentant l'éloignement des départements par rapport aux quatre sites de production les plus importants (> 10 000 m³/h),
- Une carte représentant le coût moyen de l'hydrogène par département.

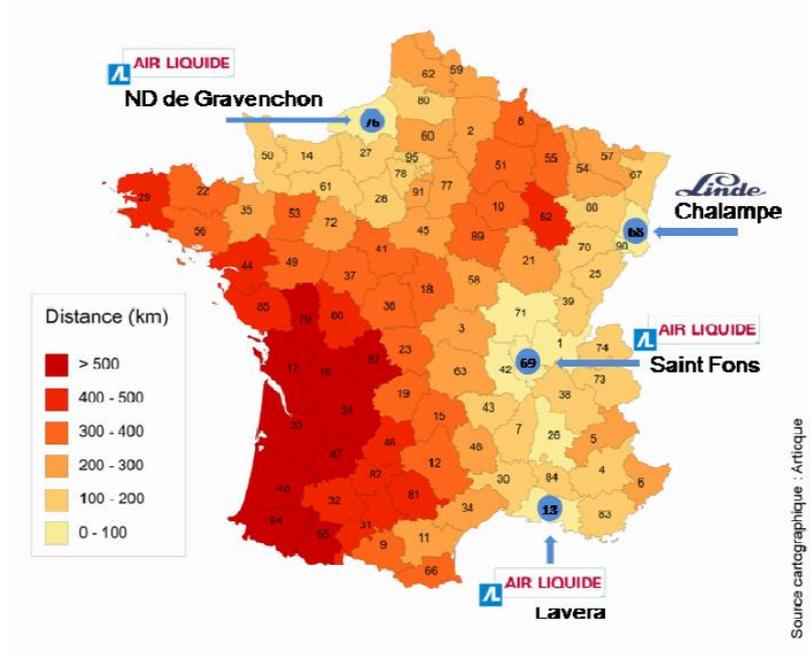


Figure 30. Eloignement des départements aux quatre grands sites de production d'hydrogène marchand

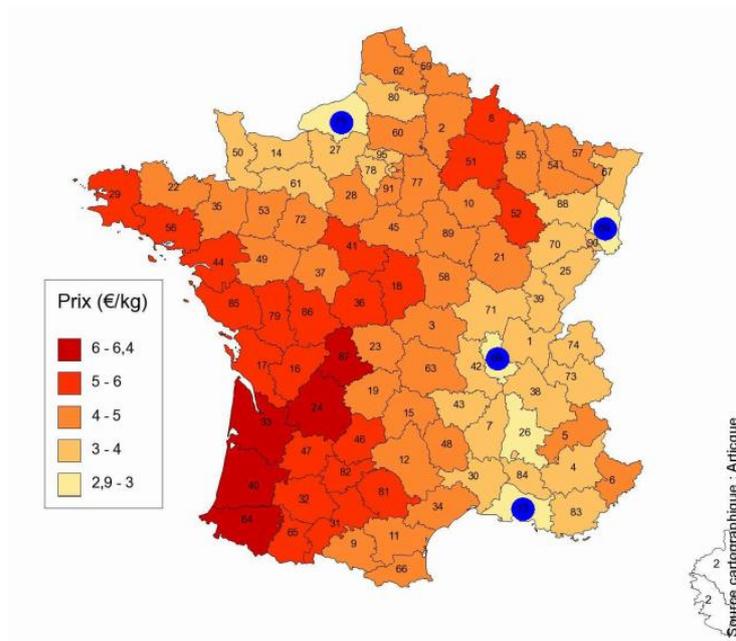


Figure 31. Coût moyen de l'hydrogène par département

Cette carte indique clairement que les départements de l'Ouest de la France sont mal desservis et payent à prix fort leur hydrogène.

4.1.5.3 Analyse de l'étude de cas

Il ressort de l'analyse de l'étude de cas que la production de dihydrogène plusieurs éléments :

- Le coût de l'hydrogène produit par transformation thermochimique des déchets est **moins compétitif que les procédés de production traditionnels présentés dans le Tableau 42,**

d'un facteur estimé entre 2 et 3. Il serait par contre du même ordre de grandeur que la production d'hydrogène par cycle thermochimique type iode-soufre.

- **L'utilisation d'air enrichi ne permet pas d'augmenter la rentabilité du procédé** de par les coûts d'investissements et de fonctionnement de l'unité d'enrichissement. Cela implique un surcoût de plus de 10 %.
- Une grande partie du coût du dihydrogène est due au **frais d'exploitation liés à la consommation d'eau de process** : plus de 70 % du coût dans les hypothèses utilisées (pas de réutilisation des condensats, prix de 80 c€HT/m³). C'est aussi ce qui explique le coût élevé de l'hydrogène dans l'hypothèse du cas de référence (gazéification à la vapeur d'eau du charbon) pour laquelle l'eau de process représente 85 % du prix (du fait de l'utilisation de vapeur dans le gazéifieur).

Si l'on considère que 50 % de l'eau peut être récupérée ou que le coût de cette utilité soit réduit de moitié (recyclage des condensats après épuration, coût de l'eau réduit type eau de forage...) le coût de production du dihydrogène est **réduit de 30 à 35 %** et devient pour chacun des cas :

Tableau 44. Coût de production du biohydrogène dans le cas d'une optimisation du coût de l'eau de process

	Cas référence	Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4
Coût de l'hydrogène sorti PSA	7,30 €	3,62 €	3,67 €	3,90 €	3,71 €

Le coût de l'hydrogène devient, dans ces conditions, intéressant vis-à-vis des productions actuelles notamment l'électrolyse. En conséquence, la compétitivité est fortement dépendante de l'optimisation des consommables d'exploitation.

- Il est intéressant également de remarquer que l'utilisation de CSR comme combustible peut s'avérer intéressante car elle permet d'obtenir une source économique complémentaire (Tableau 43). Par contre, les technologies de gazéification sur CSR sont encore en phase de développement (l'offre de marché pour ce combustible n'est pas encore industrielle).
- Les hypothèses utilisées montrent également que l'augmentation de la pureté en hydrogène ne semble pas augmenter significativement les coûts du dihydrogène.

Les coûts liés au transport et au stockage devront être pris en compte dans le coût à l'utilisateur mais devraient ne pas être considérablement différents des coûts de transports des procédés traditionnels.

S'appuyant sur les cartographies de coût-distance producteur-consommateur présentées ci-avant, il conviendrait donc, dans une optique de développement de tel projet (même en conservant les hypothèses initiales de prix de l'eau de process), de privilégier une stratégie de substitution et de cibler des consommateurs :

- **Eloignés des gazoducs** à hydrogène existants et des **sites de production en masse** (vaporeformage du méthane) existants : il s'agit de cibler les clients payants le prix le plus fort pour leur approvisionnement en hydrogène,
- Nécessitant des **puretés d'hydrogène plutôt élevées** : payant à priori un prix en base haute pour leur approvisionnement :
- Consommant des **quantités d'hydrogène à minima de l'ordre du gisement** ; ce dernier point sera à corrélérer en fonction de la technologie choisie et du contexte local pour optimiser les coûts d'approvisionnement.

Une étude plus ciblée du potentiel d'émergence de ces technologies est présentée dans la partie 9.

4.2 Production de dihydrogène par reformage de biogaz

4.2.1 Principe

Le principe de production de dihydrogène est le même que celui utilisé traditionnellement pour le reformage du méthane. Il s'agit donc de :

- Reforme le méthane par un réacteur de vaporeformage,
- Convertir le CO par une conversion déplacée à la vapeur d'eau (WGS).

Les deux réactions peuvent avoir lieu dans le même réacteur qui sera étagé et possèdera différents catalyseurs.

4.2.1.1 Réactions impliquées

Les réactions globales et apparentes qui entrent en jeu sont les suivantes :

Réaction de vaporeformage du méthane :

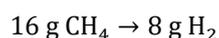


Si le monoxyde de carbone est converti par la réaction de *Water Gas Shift*, l'équation globale de vaporeformage devient :



Donc 1 mole de méthane permet d'obtenir 4 moles de dihydrogène.

La multiplication par la masse molaire respective de chaque côté de l'implication permet d'accéder à la correspondance massique :



Soit une masse de dihydrogène produite par unité de masse de méthane, notée $m_{\text{H}_2/\text{CH}_4}$, qui vaut :

$$m_{\text{H}_2/\text{CH}_4} = 500 \text{ g H}_2/\text{kg CH}_4$$

4.2.1.2 Procédé intégré de vaporeformage du biogaz

La difficulté particulière du vaporeformage du biogaz réside dans le prétraitement du biogaz qui est chargé en composés soufrés, siloxanes et composés organochlorés.

Il est donc prévu un traitement d'épuration en amont du reformeur, par adsorption sur charbon actif. Cela permettra de protéger les catalyseurs, sensibles à ces composés.

Un réchauffage par chaudière gaz permettra ensuite de monter la température du biogaz autour de 850 °C, pour la réaction de vaporeformage. Une optimisation énergétique par récupération de la chaleur du condenseur pourrait être opportunément réalisée ; elle n'est cependant pas prise en compte ici.

A noter qu'il n'est pas prévu d'assécher le biogaz, saturé, en amont du procédé. En effet, l'eau contenue dans le biogaz sera consommée par la réaction de reformage.

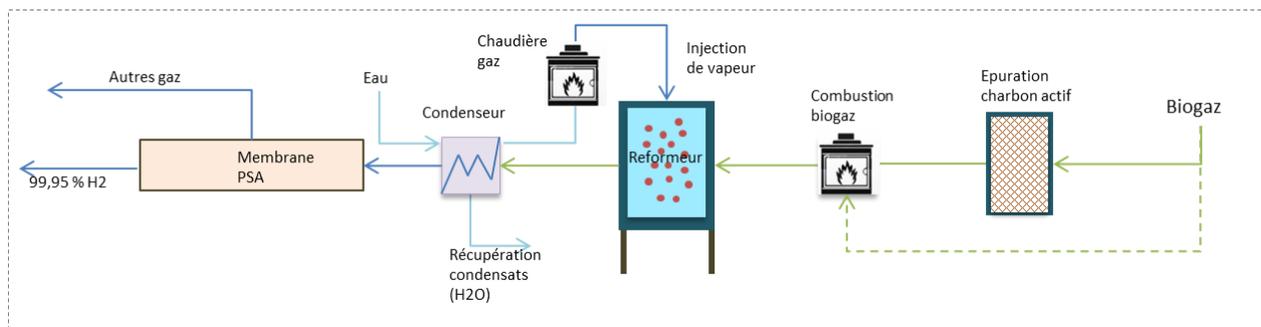


Figure 32. Schéma du procédé de production de dihydrogène dans le cas 5 – reformage de biogaz

4.2.2 Note technique 5 : reformage de biogaz

L'étude est réalisée en prenant deux biogaz différents :

- Un biogaz d'installation de stockage des déchets ménagers non dangereux (ISDND),
- Un biogaz de méthanisation de boues de station d'épuration (STEP).

➤ Production et résultats

A partir du schéma ci-dessous, la production de dihydrogène est estimée pour l'ensemble de la chaîne process.

Les compositions des biogaz utilisés dans cette étude de cas sont montrées dans le Tableau 45. Pour rappel, il s'agit de deux biogaz typiques correspondant à des sites précis. Chaque biogaz rencontré sera en revanche différent en fonction de la composition des déchets et des boues dégradées.

Tableau 45. Biogaz considérés dans l'étude de cas

Composition du gisement biogaz		Biogaz d'ISDND	Biogaz de STEP
N ₂	%vol sur sec	16,2	1,0
CH ₄	%vol sur sec	48,3	66,5
CO ₂	%vol sur sec	35,5	32,5
H ₂ O	%vol sur brut	6,0	6,0
PCI (kJ/Nm ³)	kJ/nm ³	16306,1	22444,2

Les hypothèses utilisées pour les calculs sont les suivantes :

Tableau 46. Hypothèse considérée pour les cas de vaporeformage de biogaz

	Biogaz d'ISDND/STEP	
Débit de biogaz	Nm ³ /h	750,0
Rdt de conversion du CH ₄ par reformage		85%
Rdt de conversion du CO par WGS		85%
Rdt de récupération PSA		90%
Température du biogaz à traiter	°C	40

Les résultats en termes de bilan matières et énergie sont les suivants :

Tableau 47. Caractéristiques du syngas produit dans les cas de vaporeformage de biogaz

		Résultats	
		Biogaz d'ISDND	Biogaz de STEP
Débit de H dans le déchet	kg/h	82,5	113,1
Débit de H dans la vapeur	kg/h	86,3	118,7
Débit de H ₂ produit par vaporeformage	kg/h	146,63	201,72
Rendement H ₂ massique*		78,2%	78,3%
Rendement énergétique global**		80,4%	81,7%

* défini comme le rapport entre le débit d'hydrogène récupéré et le débit d'hydrogène mis dans le système, comprenant l'hydrogène intrinsèque au carburant et l'hydrogène de l'eau des réactions de reformage et de shift.

** défini comme le rapport de la puissance dihydrogène récupérée sur la somme de la puissance du combustible, de la puissance du réchauffage de la vapeur et la puissance des auxiliaires électriques.

Les coûts d'investissement et d'exploitation prévisionnels sont détaillés ci-dessous.

Tableau 48. Coûts d'investissement prévisionnels dans les cas de vaporeformage de biogaz

	Biogaz d'ISDND/STEP	
Epuration du biogaz	200 000	€
Reformeur	1 000 000	€
Shift	-	€
PSA	1 200 000	€
Condenseur	500 000	€
Chaudière	50 000	€
Installations générales	300 000	€
Aléas et ingénierie	570 000	€
Total	3 820 000	€

Les coûts d'investissements ont été définis par consultation auprès des fournisseurs ou par extrapolation sur des équipements similaires.

A noter que plusieurs fournisseurs de membranes et de reformeurs ont été contactés dans réponses de leur part. Les coûts devront donc être validés avec des réponses de constructeurs si une étude plus poussée devait être réalisée.

Tableau 49. Coûts d'exploitation prévisionnels dans les cas de vaporeformage de biogaz

Hypothèses principales			
	Biogaz d'ISDND	Biogaz de STEP	
Amortissement (20 ans, 4%)	280 000	280 000	€
OPEX	5 300 000	7 210 000	€
<i>Catalyseurs</i>	30 000	30 000	€
<i>Eau (0,9 €/m³)</i>	4 720 000	6 493 000	€
<i>Sable (10c€/kg)</i>	.	.	€
<i>Gaz (80 % de l'énergie de chauffage à 70€/MWh)</i>	183 000	252 000	€
<i>Electricité (70€/MWh)</i>	10 000	10 000	€
<i>Gestion effluents</i>	60 000	60 000	€
<i>Main d'œuvre (2ETP)</i>	120 000	120 000	€
Total	5 650 000	7 590 000	€

Il est considéré un fonctionnement de 8000 h en régime nominal.

Il est ensuite possible de calculer le coût de production théorique du dihydrogène dans ces conditions.

Tableau 50. Coûts de revient du biohydrogène dans les cas de vaporeformage de biogaz

Coût de l'hydrogène	Biogaz d'ISDND	Biogaz de STEP	
	0,43	0,42	€/Nm³
	4,82	4,70	€/kg

4.2.3 Analyse de l'étude de cas

L'analyse de l'étude de cas est réalisée par rapport aux éléments présentés précédemment sur les coûts actuels et prévisionnels par gazéification (Tableau 41, Tableau 42, Tableau 43).

Ainsi il ressort que :

- Le coût de l'hydrogène produit par vaporeformage du biogaz est de 10 à 13 % **plus compétitif que les coûts des procédés thermochimiques de valorisation des déchets ligneux.**
- Le coût du biohydrogène reste **plus élevé que les procédés traditionnels** de production d'hydrogène : deux à trois fois plus importants.
- De manière plus importante que pour les procédés thermochimiques, **la consommation d'eau de process semble un élément décisif du coût de revient du dihydrogène** : de l'ordre de 80 % du coût global. Une optimisation du coût d'approvisionnement de 50 % implique une réduction du coût de 40 %, ce qui permet d'obtenir des coûts de revient particulièrement intéressants :

Tableau 51. Coûts de revient de l'hydrogène de biogaz par optimisation des coûts de fourniture en eau de process de 50 %

Coût de l'hydrogène	Biogaz d'ISDND	Biogaz de STEP	
	0,24	0,23	€/Nm³
	2,70	2,58	€/kg

Cette technologie semble donc prometteuse, notamment en ciblant des consommateurs éloignés des sites de production ou de distribution en masse traditionnels.

A l'instar des technologies thermochimiques, la technologie de reformage de biogaz a actuellement un degré de maturité correspondant au **TRL 6** : le prototype du Trifyl (cf. chapitre 8) doit permettre de valider un fonctionnement dans l'environnement futur réel. Les validations des essais permettront d'asseoir le TRL 7.

4.3 Procédés microbiologiques

4.3.1 Les Photobioprocédés

4.3.1.1 Généralités

Utiliser les propriétés de la photosynthèse présente un fort intérêt, car elle convertit l'énergie solaire abondante et des nutriments inorganiques autrement non utilisables en biomasse. Les voies de transformation de cette énergie en biomasse primaire sont dépendantes des métabolismes des organismes concernés. Lorsque la photosynthèse s'opère dans des conditions contrôlées, elle peut être dirigée vers la production de produits d'intérêt industriel, comme des biolipides et des pigments, mais également le biohydrogène. Le métabolisme de production de biohydrogène à partir de microalgues a été mis en évidence dès les années 40 que ce soit sur des microalgues photosynthétiques ou des microorganismes photofermentaires. Le métabolisme de l'hydrogène a depuis été observé chez de nombreux microorganismes photosynthétiques, l'hydrogène étant un vecteur principal d'électrons au sein des écosystèmes naturels.

Plusieurs métabolismes microbiens sont susceptibles d'être mis en œuvre, en présence de lumière donc excluant les activités microbiennes fermentaires :

- (i) la **biophotolyse directe** de l'eau par des micro-algues et des cyanobactéries,
- (ii) la **biophotolyse indirecte** de l'eau ou les activités de production d'hydrogène et de photosynthèse sont spatialement et/ou temporellement séparés,
- (iii) et la **photofermentation** où des bactéries photosynthétiques, du groupe des cyanobactéries, dérivent leur métabolisme de fixation de l'azote pour produire du biohydrogène.

Il est à noter que les substrats couramment utilisés dans la littérature correspondent soit à des milieux synthétiques (pour les microalgues), soit à des milieux simplifiés pour les cyanobactéries photofermentaires, les compositions variables de milieu et les contaminations bactériennes inhérentes à l'utilisation de déchets pouvant poser des problèmes de stabilité de ces bioprocédés. Dans le cas de la photofermentation, la plupart des études s'intéressent soit à utiliser des milieux issus d'une phase de fermentation, riches en acides organiques, ou à des effluents de type mélasses, riches en hydrates de carbone et avec un déséquilibre fort en C/N [74]. Néanmoins, la production de biohydrogène par voie photosynthétique présente des avantages forts, les ressources naturelles pour réaliser cette réaction étant très abondantes. Un autre inconvénient concerne les rendements, notamment surfaciques, liés à l'accessibilité à la lumière, qui demandent encore de nos jours à être améliorés afin d'atteindre des performances compatibles avec une exploitation commerciale de ces microorganismes photosynthétiques. Afin de mieux comprendre les limitations physiologiques auquel font face les microorganismes producteurs de biohydrogène, il est indispensable de connaître le mode de fonctionnement des enzymes support de l'activité microbienne : les hydrogénases et nitrogénases.

4.3.1.2 Le support de l'activité : les enzymes hydrogénases et nitrogénases

- **Les hydrogénases**

Support de la transformation biologique, les enzymes hydrogénases sont ubiquistes et sont retrouvées dans tous les microorganismes producteurs d'hydrogène, que ce soient les microalgues, les cyanobactéries, les bactéries pourpres non sulfureuses et les bactéries fermentaires. Les hydrogénases peuvent être soit unidirectionnelles vers la production d'hydrogène, soit bidirectionnelles avec une activité de production et consommation en H₂. Sensibles à l'oxygène, elles restent le verrou principale de l'optimisation d'H₂ lors de la photosynthèse où de l'O₂ cellulaire est généré.

Il existe plusieurs types d'hydrogénases:

- (i) des consommatrices d'H₂ unidirectionnelle comportant un centre actif Ni-Fe (gènes hup),
- (ii) des hydrogénases également Ni-Fe mais bidirectionnelles (gènes Hox),
- (iii) des productrices d'H₂, [FeFe]-hydrogénases, les plus efficaces
- (iv) plus récemment des [NiFeSe]-hydrogénases ont été décrites mais à l'activité incertaine,
- (v) enfin des [Fe]-hydrogénases à l'activité de fixation d'H₂.

Les [NiFe]-hydrogénases et [FeFe]-hydrogénases sont les deux catégories d'hydrogénases ayant été les plus étudiées [110]. Les hydrogénases [Fe] seul, sont structurellement différentes des hydrogénases [FeFe], car elles ne contiennent pas de centres Fe-S, mais ne présentent qu'un atome de fer au sein du centre actif. Ces [Fe]-hydrogénases sont essentiellement retrouvés chez les archées méthanogènes hydrogéntrophes fixant l'H₂ pour leur croissance cellulaire [110].

Au sein des microalgues, les [FeFe]-hydrogénases sont des enzymes localisées dans le chloroplaste et servent à se débarrasser du surplus des électrons lorsque les cellules sont placées dans des conditions limitantes de photosynthèse [111]. Toutefois, les [FeFe] hydrogénases sont des enzymes très sensibles à l'oxygène. Leur activité catalytique est irréversiblement inhibée en présence d'oxygène même en de petites quantités (< 2% d'O₂ v/v) [112]. Cette propriété empêche la production d'H₂ dans des conditions de photosynthèse intense au sein des microalgues. Les [FeFe] hydrogénases des microalgues présentent globalement une activité spécifique beaucoup plus élevée que les [NiFe]-hydrogénases des cyanobactéries.

D'autre part, les hydrogénases [NiFe] sont retrouvées au sein de beaucoup de bactéries pourpres non sulfureuses et des cyanobactéries fixatrices d'azote. En effet, ces hydrogénases présentent la propriété de récupérer efficacement les électrons en suppléments libérés suite à l'activité des nitrogénases. Ces hydrogénases bidirectionnelles peuvent produire ou consommer l'hydrogène en fonction des conditions cellulaires, et servent à réguler le pouvoir réducteur de la cellule. Au sein des microalgues, il a été observé que l'activité de production d'H₂ par ces enzymes se maintenait transitoirement dans l'obscurité et un éclairage succinct provoque une surproduction d'H₂ vraisemblablement suite à une sursaturation des photosystèmes qui induit la réduction des éléments réducteurs de la cellule. Ces enzymes servent alors à réoxyder ces éléments (NAD, Ferredoxine) en évacuant le pouvoir réducteur sous forme d'H₂. Ces enzymes étant bidirectionnelles, l'H₂ produit peut également être reconsommé pour réduire de nouveau les éléments cellulaires si nécessaire.

- **Les nitrogénases**

Les enzymes support de l'activité de production d'hydrogène dans les hétérocystes des cyanobactéries (biophotolyse indirecte) et chez les bactéries sulfureuses pourpres (photofermentation) sont les nitrogénases. Elles sont composées de deux sous-unités distinctes, l'une étant une réductase, protéine Fe-S codé par le gène nifH, sous unité responsable du transfert des électrons vers l'enzyme et l'autre

sous-unité servant à fixer l'azote moléculaire vers la production de molécules d'ammoniaque (NH₃). Dans un même temps, la nitrogénase catalyse la réaction de réduction des protons en H₂.

De même que pour les hydrogénases, les nitrogénases présentent une classification en fonction du cofacteur métallique présent au sein du site catalytique de l'enzyme : soit un cofacteur molybdène, soit du fer soit du vanadium.

En fonction du type de cofacteur, la production d'hydrogène diffère, même si pour une mole de N₂ fixé, elles forment toutes 2 moles de NH₃ : pour les Mo-nitrogénases, elles produisent une mole d'H₂, les Fe-nitrogénases 7,5 moles d'H₂ et les Vanadium-nitrogénases 3 moles d'H₂.

En absence d'azote, l'ensemble des nitrogénases produisent exclusivement de l'H₂ en présence de lumière. En effet, cette voie présente une forte demande énergétique sous forme d'ATP exclusivement synthétisé par les systèmes photosynthétiques.

4.3.1.3 Les cultures microbiennes dépendantes de la lumière.

➤ La biophotolyse 'directe' par des microalgues photoautotrophes

Au cours de la photosynthèse microalgale, les microorganismes photosynthétiques fixent l'énergie lumineuse à travers leurs photosystèmes biologiques pour scinder les molécules d'eau en oxygène, électrons et protons créant un pouvoir réducteur au sein de la cellule. Ce pouvoir sert à réduire les éléments de transport et de synthèse cellulaire que sont les ferredoxines et le NADP. La réduction de ces molécules ainsi que la synthèse d'ATP (énergie cellulaire) via l'accumulation de protons sont les éléments essentiels à la croissance microbienne. Il est nécessaire de bien comprendre que la production de biohydrogène dans ces conditions ne peut se réaliser que lorsque les voies de synthèse sont déficientes, soit suite à une carence dans le milieu de croissance, soit suite à un stress microbien. En effet, dans ces conditions, les produits réduits issus de la photosynthèse que sont les ferredoxines réduites et le NADPH, se retrouvent en excès et la production de H₂ permet à la cellule de rééquilibrer son pouvoir réducteur le plus efficacement possible.

Au cours de la biophotolyse directe, les photosystèmes PS1 et PS2 convertissent l'énergie lumineuse, respectivement à 680 et 700 nm, en niveau de réduction des électrons à partir de l'eau vers la ferredoxine (Figure 33). La réduction de la ferredoxine agit alors comme donneur d'électrons pour une autre enzyme, l'hydrogénase, qui catalyse réversiblement la réduction des protons (H⁺) vers l'hydrogène (H₂). En présence d'un éclairage faible, les microalgues vertes présentent alors une activité hydrogénase importante avec un taux de conversion relativement élevé de 12% à 14% de l'énergie solaire directement converti en H₂ [113]. Toutefois, l'oxygène généré au cours de cette réaction de photosynthèse est très fortement inhibiteur de la production d'hydrogène en bloquant irréversiblement l'activité des Fe-Fe hydrogénases (< 2% d'O₂ v/v) [112]. Ainsi, la production de bioH₂ par biophotolyse directe ne peut fonctionner que pendant de courtes périodes de temps sur un temps d'exposition de quelques minutes seulement avant que l'oxygène ne s'accumule dans les cellules. Une option envisagée peut être de purger cet oxygène à l'aide d'un gaz inerte, comme il se pratique en réacteur anaérobie stricte. Récemment, il a été montré que certaines microalgues vertes possédaient des hydrogénases moins sensibles à l'oxygène, notamment chez des genres de *Chlamydomonas reinhardtii*, *Chlorella fusca*, *Scenedesmus obliquus*, *Chlorococcum littorale*, *subcordiformis* *Platymonas*, entre autres [65]. Néanmoins toute trace d'oxygène constitue un frein majeur à l'exploitation de ces microorganismes.

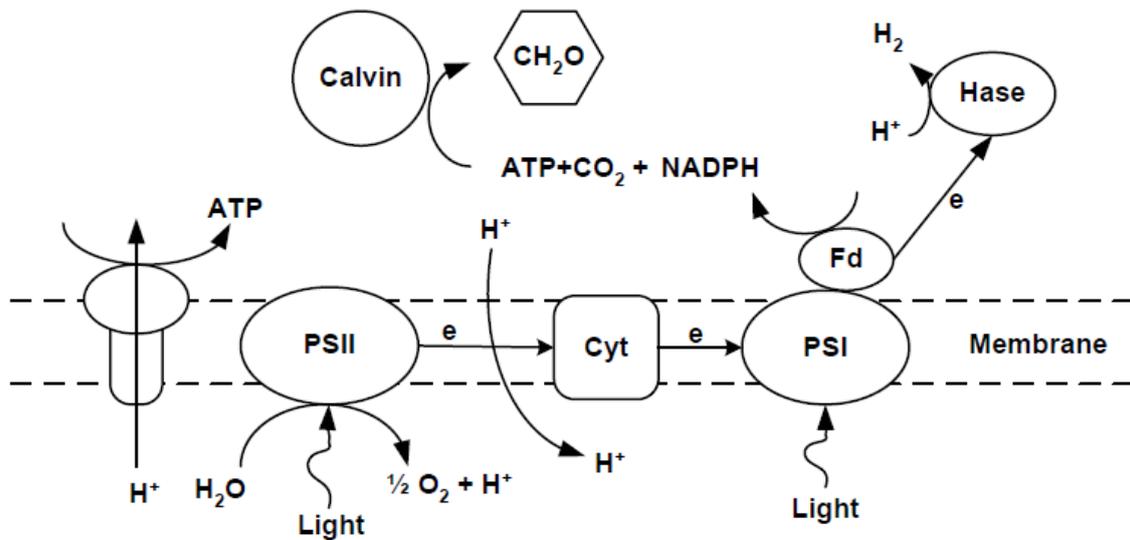


Figure 33. Mécanismes de biophotolyse chez des microorganismes photoautotrophes, d'après Yu & Takahashi [112]

➤ **La biophotolyse 'indirecte' par des cyanobactéries**

Alors que les études se contredisent sur la définition de la biophotolyse indirecte, nous prendrons comme définition le fait de produire de l'hydrogène à partir de formes de réserve cellulaire séparés temporellement ou spatialement de la phase de croissance cellulaire. Notamment, certaines cyanobactéries possèdent cette capacité. Les cyanobactéries constituent un groupe diversifié de microorganismes photo-autotrophes issus d'environnements divers et variés. Dans ce groupe, les cyanobactéries qui produisent de l'hydrogène sont pour la plupart filamenteuses et fixatrices d'azote. Cette propriété de fixation d'azote est réalisée dans des cellules spécialisées appelées hétérocystes, c'est à dire qu'il existe une spatialisation des activités métaboliques au sein de cellules spécialisées. En effet, l'activité photosynthétique oxygénique s'effectue en cellules indifférenciées alors que l'activité de fixation d'azote est séparée spatialement au sein de cellules différenciées (hétérocystes). Les enzymes de fixation d'azote, les nitrogénases sont sensibles à l'oxygène et une telle différenciation cellulaire permet l'optimisation des différentes activités métaboliques. Les genres les plus connus de cyanobactéries fixatrices d'azote sont les genres *Nostoc* et *Anabaenae* et pour les non fixatrices d'azote les genres *Synechocystis* et *Synechococcus* [65] (Figure 34).

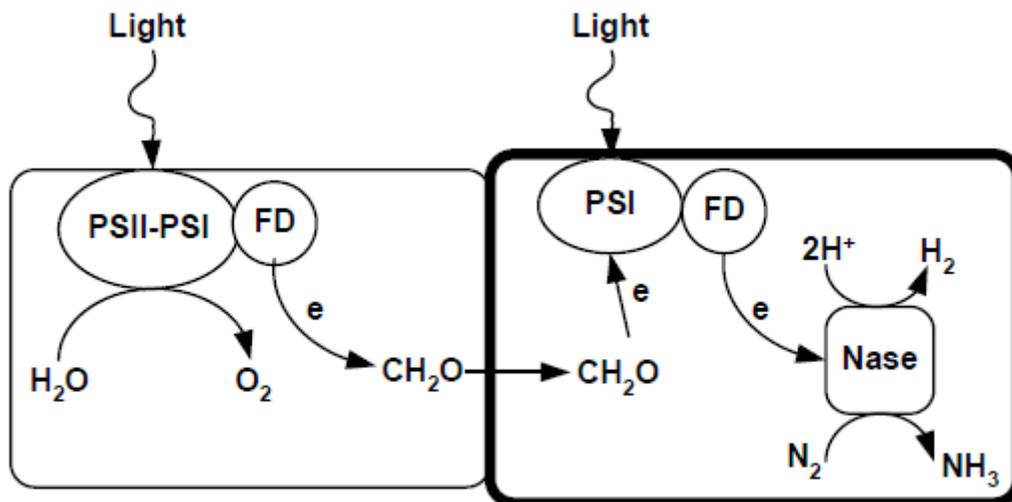


Figure 34. Mécanismes de biophotolyse indirecte chez des microorganismes fixateurs d'azote ayant des cellules différenciées, appelées hétérocystes (d'après Yu et Takahashi [112]).

La biophotolyse indirecte est possible dans l'environnement anaérobie existant au sein des hétérocystes. Au cours de cette réaction, les microorganismes consomment leurs formes de stockage du carbone (hydrates de carbone). Lors de la fixation d'azote, catalysée par une nitrogénase, l'H₂ est également généré suivant la réaction suivante :



Toutefois, cette réaction requiert une quantité d'énergie importante avec la consommation de 16 moles d'ATP par mole de H₂ produit. Ces ATP sont générés au sein des membranes cellulaires des cellules spécialisées en présence de lumière.

D'autre part, certaines cyanobactéries productrices d'hydrogène ne sont pas fixatrices d'azote. A la place de nitrogénase et de la présence de cellules spécialisées, ce type de cyanobactéries possède une [NiFe] hydrogénase spécifique avec des propriétés et des fonctions différentes. Elles possèdent une [NiFe] hydrogénase composée de plusieurs sous-unités et bidirectionnelle, avec la capacité de produire ou consommer de l'hydrogène [114]. Ces enzymes bidirectionnelles permettent une régulation fine du pouvoir réducteur au sein des cellules, mais leur efficacité de production d'H₂ est alors limitée. La biosynthèse / maturation des [NiFe]-hydrogénases ainsi que leur origine phylogénétique et l'évolution ont été récemment décrites [115].

➤ La photofermentation par des bactéries photohétérotrophes

Dans des conditions anaérobies et en présence de donneurs d'électrons et de carbone, certaines bactéries photosynthétiques hétérotrophes utilisent la lumière comme source d'énergie pour faciliter l'assimilation de petites molécules organiques, le plus souvent des acides organiques. Lors de la synthèse de biomasse, de l'H₂ et du CO₂ peuvent être produits par un processus similaire aux cyanobactéries fixatrices d'azote, c'est à dire à l'aide de nitrogénases, ou directement en présence d'hydrogénases mais avec des rendements bien plus faibles. Le succinate et le malate ainsi que le lactate ou l'acétate sont les principaux substrats utilisés dans la littérature. Lors de l'utilisation d'effluents, ils peuvent être générés lors d'une phase de fermentation anaérobie à partir de matière organique (traitement d'effluents).

Les espèces appartenant au groupe des bactéries pourpres non sulfureuses sont les microorganismes les plus prometteurs en raison de leur capacité à :

- (i) réaliser des rendements élevés de conversion des substrats organiques et de présenter une flexibilité métabolique permettant d'utiliser un grand nombre de substrats organiques différentes,
- (ii) à présenter une croissance en milieu anaérobie permettant de s'affranchir de la question de sensibilité des hydrogénases à la présence d'O₂,
- (iii) à présenter un spectre d'adsorption de lumière plus large que les microalgues car permettant d'utiliser des longueurs d'onde proches de l'infrarouge visible et au-delà (400-950 nm)

Le groupe des bactéries pourpres non sulfureuses regroupent des microorganismes Gram négatives essentiellement des genres *Rhodospirillum*, *Rhodopseudomonas* et *Rhodobacter*. Les bactéries du genre *Rhodobacter* sp. ont été très largement étudiées pour leur propriété de production d'H₂. De manière similaire aux cyanobactéries, l'énergie requise pour produire de l'H₂ est importante et nécessite une activité cellulaire significative [116]. La production d'hydrogène par ces bactéries est le sous-produit de l'activité de la nitrogénase lorsque ces micro-organismes se retrouvent dans des conditions de carence en azote, et en présence de lumière comme source d'énergie et de petites molécules organiques en tant que substrat de carbone. L'appareil photosynthétique de ces bactéries phototrophes

convertit l'énergie lumineuse en force proton motrice pour produire de l'ATP nécessaire au fonctionnement de la nitrogénase. [117]

4.3.1.4 Mise en œuvre en bioprocédés et optimisation des performances :

D'une manière générale, les taux de production en hydrogène, ou productivités, sont toujours exprimés par unité de temps et unité de volume de réacteur ou de surface réactionnelle pour rendre compte soit du volume de réacteur à installer, soit de la surface à dédier à l'installation. Pour cela, les productivités sont exprimées en $\text{mLH}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ou en $\text{mLH}_2\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-2}$. Les rendements en microorganismes étant relativement faibles, les performances peuvent également être exprimées en $\text{mLH}_2\cdot\text{g}_{\text{DW}}^{-1}$ de biomasse microbienne sèche (Dry Weight).

Il est relativement difficile de tirer des tendances pour obtenir des performances optimales de production tant les procédés décrits dans la littérature diffèrent de par les microorganismes mis en jeu, la géométrie des procédés (réacteurs plans, tubulaires, axiaux) et donc l'accessibilité à la lumière incidente ainsi que les compositions en milieu réactionnel.

Globalement, les bioprocédés de photofermentation présentent des productivités volumiques plus élevées car sont moins soumis à un effet de dissipation de la lumière dans le milieu, et peuvent donc être réalisés en fermenteurs « classiques » éclairés. Les meilleures productivités observées ont été pour une culture de *Rhodobacter rubrum* avec près de $180 \text{ mLH}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, en réacteur continu sur substrat simple et milieu contrôlé. En travaillant sur des mutants déficients sur les hydrogénases reconstitutives d' H_2 , certains auteurs ont montré la possibilité d'obtenir des rendements stables chez *Rhodobacter capsulatus* de l'ordre de $100 \text{ mLH}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, alors même que les souches sauvages ne sont capables de produire au maximum que 15 à $25 \text{ mLH}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

En comparaison, les meilleures productivités volumiques des photobioprocédés répertoriés dans la littérature sont de l'ordre d'env. $25 \text{ mLH}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ en biophotolyse indirecte avec *Anabaena* sp. et de 2 à $4 \text{ mLH}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ en biophotolyse directe avec *Chlamydomonas* sp., après optimisation du procédé.

Afin d'améliorer les performances des procédés, certains critères d'optimisation ont été répertoriés dans la littérature :

- **Conditions de culture**

Le critère le plus important lors de la mise en culture des microorganismes photosynthétiques est l'accessibilité à la lumière qui constitue un des aspects les plus influents sur l'efficacité, donc la productivité du procédé et le rendement global de la réaction. Dans un contexte de production d'hydrogène, il est absolument nécessaire d'éviter une surexposition des cellules à la lumière et de limiter l'effet de dissipation due à une surconcentration en biomasse cellulaire. En effet, il existe une corrélation inverse entre l'intensité lumineuse et l'efficacité du système photosynthétique et le rendement en hydrogène. Ainsi le mode d'éclairage constitue un paramètre critique dans la détermination de l'efficacité et le rendement des photobioprocédés. Il est donc indispensable d'être en conditions contrôlées, ie. en **photobioréacteurs**, contrairement aux technologies retrouvées dans le traitement des eaux ou la production de biomasse algale où des réacteurs de plein air, eg. « open ponds », sont classiquement utilisés.

Plusieurs paramètres doivent impérativement être contrôlés pour garantir un fonctionnement optimal du photobioréacteur, dont le pH (autour de la neutralité), la température (autour le plus souvent de 30°C), l'oxygène dissous *a minima* ainsi que la composition du milieu de croissance (limitation soufre ou azote).

Un facteur clé de la production d'hydrogène par voie photobiologique est l'apport de lumière et son taux de conversion en hydrogène. Dans ce cadre, il est possible de calculer un rendement de conversion de l'énergie apportée au système directement convertie en hydrogène. Ces rendements sont dépendre de l'intensité lumineuse apportée, de la zone irradiée et donc de la conception du réacteur, mais également du temps de production en H_2 et de son mode de collecte. En photofermentation, le rendement théorique maximal est de l'ordre de 10 % [66]. En laboratoire, certains auteurs ont pu atteindre jusqu'à 8% de

rendement avec *Rhodobacter* sp. Certaines études ont montré que l'alternance de phases d'éclairage et d'obscurité permettait d'obtenir des rendements en production un peu plus élevés [118]. Contrairement aux systèmes de photofermentation, encore peu de données sont disponibles sur les procédés de biophotolyse directe ou indirecte. Il a été établi que l'efficacité de conversion théorique était de l'ordre de 12 % chez les microalgues en biophotolyse directe [113]. Certains travaux ont montré des rendements de conversion de l'ordre de 7 à 10 % chez *Scenedesmus* sp., de 3 à 9 % chez *Chlamydomonas reinhardtii* et de 6 à 11 % chez *Chlamydomonas* sp. La biophotolyse indirecte requiert une forte demande énergétique (8 ATP par mole d'H₂ formée), les rendements cellulaires de conversion de l'énergie lumineuse sont alors faibles, de l'ordre du 1 % [112].

Plusieurs géométries de réacteurs sont considérés pour la production d'hydrogène comme les réacteurs tubulaires verticaux ou horizontaux, les panneaux ou, plus récemment, les réacteurs hélicoïdaux qui sont sur la base d'une structure tubulaire mais avec un taux de mélange contrôlé, et donc un temps d'exposition plus important. Une des caractéristiques les plus importantes en photobioréacteur est le mélange qui va conditionner non seulement l'accessibilité à la lumière, mais également va permettre de récupérer l'hydrogène gazeux avant qu'il ne soit reconstitué par les cellules. Le mélange contribue également à limiter les gradients que ce soit de température ou de lumière incidente au sein des cultures. Au regard de la géométrie des photobioprocédés considérés (tubulaires ou plans), le mélange mécanique « classique » ne peut être utilisé, et il est fortement recommandé d'utiliser un mélange fluide, par gaz. De plus les cultures sont essentiellement conduites en mode continu afin de garantir une croissance exponentielle des cellules et donc un rendement maximum de productivité tout en évitant sa reconstituration par l'activité cellulaire.

- L'utilisation de panneaux (« flat panels ») requiert des épaisseurs maximales de 2 à 6 cm afin d'optimiser la pénétration de la lumière. Au stade laboratoire il s'agit de panneau ayant une entrée de gaz en bas de panneau. Pour créer une turbulence minimal, près de 3-4 L.L⁻¹.min⁻¹ de gaz doivent être apportée [Show et al., 2012]. Alors que le gaz entrant peut être finement contrôlé, le principal inconvénient de ces panneaux est l'énergie totale à apporter au système. Des systèmes à bases de LED ont été développés à l'échelle laboratoire afin d'optimiser la croissance cellulaire (voir Figure 35).

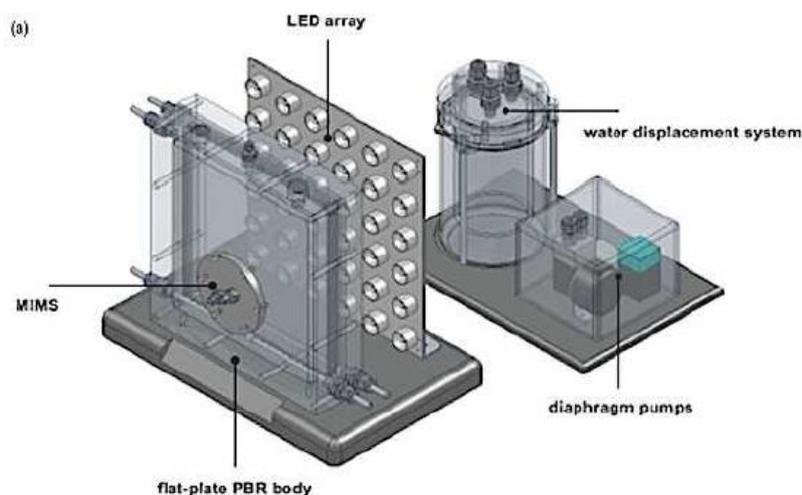


Figure 35. Exemples de développement de réacteurs de croissance de microorganismes photosynthétiques pour la production d'hydrogène en laboratoire design Université de Cambridge [74]

- En réacteur tubulaire, les diamètres sont du même ordre de grandeur, entre 3 et 6 cm, pour des longueurs pouvant aller de 10m à 100m [Show et al., 2012]. Dans ce cas de nombreuses

configurations sont possibles, en U ou droit, horizontaux ou inclinés. Dans tous les cas, la limitation par le mélange reste identique et est réalisée de manière fluide. Le gaz est récupéré à l'aide de collecteurs. Des photobioréacteurs toriques permettent un contrôle fin de la croissance cellulaire et ont été récemment développés [119].

✓ **Biophotolyse directe :**

Dans le cas de la **biophotolyse directe**, les [Fe-Fe] hydrogénases sont très sensibles à l'oxygène issu de la phase de photosynthèse et cela nécessite des conditions de culture limitant sa production ou son effet afin d'optimiser la production d'H₂. Pour cela, l'utilisation d'un gaz inerte (Ar, N₂, CO₂) pour buller en continu le réacteur permet non seulement d'éliminer l'O₂ produit et d'établir des conditions anoxiques de culture, mais également de favoriser la production d'H₂. Afin de contraindre au maximum l'activité des systèmes photosynthétiques, il a été montré qu'une carence en soufre dans le milieu provoquait l'inactivation partielle du photosystème 2 (PS2) et abaissait ainsi la production d'O₂ dans le milieu intracellulaire, favorisant alors la production d'H₂ [120]. Certains auteurs ont ainsi pu rapporter une production continue jusqu'à 4 jours après la phase de croissance en biomasse [120].

Les meilleures performances rapportées dans la littérature sont de près de 12 mLH₂.L⁻¹.h⁻¹ (Tableau 52 ci-après).

Tableau 52. Production de biohydrogène par des microalgues. Echelle laboratoire [112]

Microorganisme	Productivité maximale (mL.L ⁻¹ .h ⁻¹)	Phase de croissance		Phase de production d'H ₂	
		Gaz	lumière (W/m ²)	Milieu	lumière (W/m ²)
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> cc124	2,3	97 % Air + 3% CO ₂	43	gaz Argon + limitation Soufre –acétate (17mM)	65
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> cc1036	11,7	Air	22	Air + limitation Soufre –acétate (17mM)	26
<i>Platymonas subcordiformis</i>	0,1	Air	22(Jour/nuit)	N ₂ + limitation Soufre	35

✓ **Biophotolyse indirecte :**

Dans le cas des cyanobactéries fixatrices d'azote possédant des hétérocystes, il est également nécessaire de dissocier la phase de croissance, permettant de stocker des éléments de réserve cellulaire, de la phase de production d'hydrogène. Pour cela, la première étape est oxygénique alors que la deuxième étape est anoxique avec un fort éclaircissement. Les meilleures performances rapportées dans la littérature sont de près de 25 mLH₂.L⁻¹.h⁻¹

Tableau 53 ci-après).

Tableau 53. Production de biohydrogène par des cyanobactéries. Echelle laboratoire [112]

Microorganisme	Productivité maximale (mL.L ⁻¹ .h ⁻¹)	Phase de croissance		Phase de production d'H ₂	
		Gaz	lumière (W/m ²)	Gaz	lumière (W/m ²)
<i>Anabaena cylindrica</i>	22,7	99,7 % Air + 0,3% CO ₂	20	97% Argon + 3% CO ₂	60
<i>Anabaena variabilis</i>	2,1	25%N ₂ + 2%CO ₂ + 73%Ar	20	5%N ₂ + 2%CO ₂ + 93%Ar	20
<i>Anabaena variabilis mutant PK84</i>	8,6	25%N ₂ + 2%CO ₂ + 73%Ar	20	5%N ₂ + 2%CO ₂ + 93%Ar	20
<i>Anabaena variabilis mutant PK84</i>	6,4	98 % Air + 2% CO ₂	72 (Jour/nuit)	98 % Air + 2% CO ₂	72 (Jour/nuit)

Dans le cas de la fixation de ces microorganismes sur des supports, il a été récemment montré des performances atteignant jusqu'à 172 mLH₂.m².h⁻¹, 160 mLH₂.m².h⁻¹, 41 mLH₂.m².h⁻¹ avec respectivement *Synechococcus* PCC7002, *Synechocystis* PCC6308 et *Anabaena* PCC7120.

Au-delà des microorganismes fixateurs d'azote, les microalgues réalisant la biophotolyse directe sont également capables d'utiliser des formes de réserves pour produire de l'hydrogène. Dans ce cas, il s'agira de réaliser une phase de fermentation des formes de réserves cellulaires, en absence d'oxygène et de lumière. Dans ce cas, les meilleures performances obtenues ont été de **25 mLH₂.L⁻¹.h⁻¹** (Tableau 54 ci-après).

Tableau 54. Production de biohydrogène par des microalgues après une étape de stockage de formes de réserves [113]

Microorganisme	Productivité maximale (mL.L ⁻¹ .h ⁻¹)	Phase de croissance			Phase de production d'H ₂		
		Gaz	Source de C	lumière (W/m ²)	Gaz	Forme stockage	Temps (noir)
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	3,2	Air	Acétate	0.6	N ₂	Amidon 0,77 g/L	5h
<i>Chlamydomonas MGA161</i>	4,9	95% Air	5% CO ₂	25	N ₂	Amidon 0,22 g/L	12h
<i>Spirulina platensis</i>	4,4	Air	-	8	N ₂	Glycogène 0,81 g/L	12h-24h
<i>Gloeocapsa alpicola</i>	39,1	98% Air	2% CO ₂	36	Ar	Glycogène 1,4 g/L	24h
<i>Synechocystis PCC6803</i>	0,12	96% Air	4% CO ₂	5	Ar	Glycogène 0,02 g/L	12h

Certaines cyanobactéries fixatrices d'azote ne possèdent pas d'hétérocyste. Il est alors possible de dissocier temporellement la phase diurne aérobie de photosynthèse et fixatrice d'azote, de la phase nocturne (ou de faibles éclaircissement) aux faibles pressions en O₂ et productrices d'H₂ [121]. Cette séparation temporelle des activités photosynthétiques aérobies et de fixation d'azote productrices d'H₂ en anoxie sont à rapprocher de la séparation spatiale naturellement retrouvée chez les cyanobactéries possédant des hétérocystes. Néanmoins les mécanismes d'accumulation de l'énergie lumineuse afin de réaliser l'activité non éclairée sont encore peu maîtrisés [2]. Ainsi, la production d'hydrogène demande des conditions de croissance différente de la phase de croissance algale (plus faible éclaircissement, limitation en soufre dans le milieu). Il est le plus souvent rapporté une production en deux

étapes, distinctes dans le temps, avec un premier réacteur fonctionnant sous conditions non limitées en activité photosynthétique, puis un réacteur de production d'H₂ sous des conditions de limitation en lumière incidente et en sulfate dans le milieu. Un chémostat en deux étapes peut donc être réalisé : dans le premier les microalgues sont cultivées en aérobie, sous conditions photosynthétiques optimales. En se plaçant dans des conditions de limitation en S et en conditions anoxiques dans le second réacteur permet de produire de manière continue de l'H₂. Néanmoins, les performances sont encore relativement peu élevés par rapport aux autres bioprocédés avec une productivité maximale de seulement **0,58 ml H₂.L⁻¹.h⁻¹**.

✓ **Photofermentation :**

Dans le cas de la photofermentation, il va s'agir de limiter en azote les microorganismes photosynthétiques afin d'orienter leur métabolisme vers la production d'hydrogène. La présence d'ions ammonium dans le milieu peut s'avérer être même inhibiteur de cette production [122] [123]. Ainsi un paramètre clé de la production d'hydrogène concerne le rapport C/N, aussi classiquement utilisé pour la croissance bactérienne. Chez *Rhodobacter* sp poussant sur du glutamate et du malate, il a été montré qu'un rapport C/N de 7.5 était optimal et permettait d'obtenir des productivités optimales de l'ordre de **12 ml H₂ L⁻¹ h⁻¹** (pour quelques mL en conditions moins favorables).

D'autres éléments nutritifs du milieu peuvent avoir un impact important sur la productivité du bioprocédé, notamment pour la photofermentation qui requiert les éléments essentiels au bon fonctionnement des nitrogénases. Une absence d'ions molybdène ou fer dans le milieu provoque une carence et une diminution significative des performances de production [124]. A l'inverse, de nombreuses enzymes et cofacteurs intracellulaires sont susceptibles d'incorporer du fer, ainsi toute supplémentation des milieux de culture avec ces micronutriments apportés sous forme de sels permet d'améliorer significativement les performances de production de biohydrogène chez les espèces de *Rhodobacter* sp. [125] [126] [124]. L'un des paramètres principal est la nature de l'acide organique avec des rendements de conversion plus importants, dans l'ordre, sur le malate, l'acetate, le propionate, le lactate puis le butyrate [125]. Le malate est également un substrat favori en termes de vitesse de conversion, même s'il est peu produit en fermentation sombre, permettant d'atteindre des productivités de l'ordre de 25 mLH₂.L⁻¹.h⁻¹. Un bon compromis serait l'acide lactique, qui est produit en fermentation sombre et qui présente de bonnes productivités de conversion, jusqu'à **20 mLH₂.L⁻¹.h⁻¹** [125].

L'un des paramètres à prendre en compte lors d'un changement d'échelle est également les fluctuations de température et les alternances jour/nuit que subissent les photobioprocédés. Or en photofermentation, les alternances sont préjudiciables au bon fonctionnement du procédé. A titre d'exemple, Ozgur et al. [126] ont étudié les effets de ces fluctuations sur les rendements de conversion de l'acétate en H₂ par photofermentation en présence de *Rhodobacter capsulatus* (pour des températures alternant entre 15 et 40 °C). Les rendements rapportés chutent de 73 % (témoin) à 36 % (température fluctuante) jusqu'à 15 % (température fluctuante et alternance jour/nuit). Les productivités passent alors de **17 à 5 mLH₂.L⁻¹.h⁻¹**.

• **Amélioration de la productivité par immobilisation de la biomasse microbienne :**

Expérimentalement, les rendements de conversion observés sont proches des maximum théoriques. Dans un but d'optimisation des procédés, leur conception pour accroître la biomasse cellulaire (et donc leur productivité) constitue un point crucial du développement de cette filière. Une possibilité rapporté dans la littérature serait d'immobiliser la biomasse afin d'accroître sa concentration artificiellement. Outre l'amélioration des performances en productivité attendue par minimisation du volume réactionnel, la récupération des cellules est également favorisée et permet donc de modifier plus facilement la composition du milieu réactionnel. A titre d'exemple, Hahn et al (2007) [127] ont utilisé l'immobilisation de *C. reinhardtii* sur silice pour contrôler les modes de croissance successifs en photosynthèse (croissance) puis en carence de soufre et anoxique (production d'H₂) par simple changement du milieu. Des stratégies d'immobilisation de cellules sur support solide ont été mises en œuvre, notamment sur verre poreux, sur des matrices organiques de type carraghénane ou billes d'agar, et sur des surfaces

minérales (argile) (Chen & Chang 2006). Récemment, certains auteurs ont rapporté des améliorations significatives de procédés de production d'H₂ suite à l'immobilisation de *Chlamydomonas reinhardtii* en milieu carencé en S. Les productivités ont été améliorées de **2,5 à 4,3 mLH₂.L⁻¹.h⁻¹** en immobilisant *C. reinhardtii* sur support de verre poreux [128]. Plus récemment, de nombreux auteurs ont suggéré l'utilisation de matrice poreuse et organique, notamment de billes d'aginate. Des souches de *C. reinhardtii* ont ainsi été immobilisées dans des billes d'aginate avec des concentrations en cellules montrant des densités élevées et donc des productivités atteignant près de 12.5 µmol.mg support.h⁻¹. L'environnement anoxique est de plus localement favorisé au sein de la matrice, ce qui favorise la production d'H₂.

En photofermentation, les bactéries de *Rhodobacter sphaeroides* immobilisées dans un support d'alginate ont montré une productivité de près de **2,1 LH₂.m⁻².h⁻¹**, ce qui est environ 2 à 3 fois plus important qu'en cellules libres [129]. Récemment, Chen & Chang (2006) ont rapporté une amélioration des performances de production sur plusieurs types de support avec *Rhodobacter palustris*. Les productivités obtenues ont été meilleurs sur gel de silice atteignant près de 28,5 ml.L⁻¹.h⁻¹, contre environ 20 ml.L⁻¹.h⁻¹ sans support, soit une amélioration des performances de près de 30%. Dans ce cas l'accessibilité à la lumière devient un facteur limitant, avec un taux de pénétration amoindrie due à la densité cellulaire. En incorporant des fibres optiques internes afin de diffuser la lumière au sein même du milieu réactionnel, les productivités atteintes sont de l'ordre de 44 ml.L⁻¹.h⁻¹. Récemment il a été également rapporté l'utilisation de lentilles transparentes pour immobiliser des biofilms photosynthétiques (technologie LentiKat®). Même pour de faibles temps de rétention hydraulique dans les réacteurs (eg. 18 h), des taux de 17 mlH₂.L⁻¹.h⁻¹ ont été mesuré [74].

- **Une voie longtemps explorée : l'amélioration génétique des souches (microalgues, cyanobactéries)**

L'amélioration des performances des photobioréacteurs passe dans un premier temps par la possibilité d'accroître l'activité de croissance des microorganismes, c'est à dire quand l'activité de conversion de l'énergie lumineuse est à son maximum tout en produisant de l'H₂ de manière continue. Toutefois, outre les recherches portant sur le limitation de l'inhibition des hydrogénases par la présence d'oxygène en modifiant spécifiquement l'hydrogénase (mais le plus souvent conduisant à des rendements de conversion plus faibles), l'efficacité de conversion de l'énergie lumineuse est limitée par la taille des récepteurs captant la lumière pour les systèmes photosynthétiques. Il existe pour cela une relation inverse entre la taille de ces capteurs et le rendement de conversion. Afin d'optimisation la conversion de l'énergie lumineuse, de nombreuses recherches se sont intéressées à modifier ces capteurs, en éliminant les structures non indispensables à leur fonctionnement et limitant le rendement de conversion. En modifiant la taille de ces capteurs, il a été montré des vitesses de croissance et un rendement de conversion de près de deux fois supérieurs que chez une souche sauvage, vraisemblablement par une minimisation du processus de fluorescence et de dissipation de l'énergie sous forme de chaleur du rayonnement incident, ceci limitant l'énergie totale absorbée.

En photofermentation, des approches génétiques ont également été menées afin d'améliorer le rendement de conversion de l'énergie lumineuse incidente vers la production d'H₂. De la même manière, la taille du capteur de la bactériochlorophylle a été sujet de nombreuses recherches. Une réduction significative de la taille du capteur a également permis d'améliorer les performances de production d'H₂ chez des mutants de *Rhodobacter* sp. [130]. Il semblerait qu'une réduction de la taille des capteurs permette d'éviter une saturation précoce des récepteurs, et d'atténuer les effets d'ombrage par les capteurs cellulaires.

De plus, il a été montré que chez les bactéries pourpres non sulfureuses, produisant de l'H₂ en photofermentation, des enzymes hydrogénases consomment directement l'H₂ produit pour une réutilisation dans le métabolisme cellulaire (recyclage du pouvoir réducteur). La suppression de ces enzymes a donc été réalisée (suppression du gène hup codant pour cette enzyme) [131]. Ces derniers auteurs ont appliqué des techniques de mutagénèse dirigée qui ont permis une amélioration de près de

30% chez un mutant de l'hydrogénase chez *Rhodobacter sphaeroides* présentant des productivités de l'ordre de 9,2 ml L⁻¹ h⁻¹ contre 6,9 ml L⁻¹ h⁻¹ chez la souche sauvage.

D'autre part, certains auteurs se sont intéressés à limiter l'inhibition des nitrogénases par la présence d'ions ammonium dans le milieu. Il existe plusieurs mécanismes qui permettent de limiter cet effet, et des taux de près de 80 ml L⁻¹ h⁻¹ ont été obtenus avec des mutants de *Rhodobacter capsulatus* en présence d'ammoniac dans le milieu [132] [133].

4.3.1.5 Exemples de réalisations Techniques :

Alors que de nombreux groupes de recherche s'intéressent à la production de biohydrogène par voie photobiologique, les exemples de changement d'échelle sont encore peu nombreux. A ce jour, les photobioprocédés sont estimés à une échelle de développement autour d'un TRL 3. 4 (cf. Annexe 2), ie. la preuve de concept ayant été établie (TRL3), la réalisation à l'échelle laboratoire/petit pilote de prototype étant en cours de développement (TRL 4) [74].

- **Notes techniques pour la biophotolyse directe et indirecte**

Dans le cas des procédés de biophotolyse directe et indirecte, l'échelle pilote/semi-industrielle de production (quelques centaines de litres de réacteur) n'a pas encore été reporté à ce jour. Des projections ont cependant été réalisées sur la production massive de biomasse en bassins ouverts pour accumuler des formes de stockage et ensuite les utiliser pour produire du biohydrogène (Benneman, 1998). Il ne s'agit que d'estimations mais qui reflètent les difficultés de l'utilisation de biophotoprocédés auquel des verrous notamment techniques afin de réduire les coûts, doivent encore être levés pour une production à plus grande échelle. La biomasse résiduelle était méthanisée pour produire de l'énergie supplémentaire. Dans le cadre de cette étude (Benneman, 1998), les principaux coûts estimés d'une production d'H₂ à grande échelle étaient principalement dus à l'installation de biophotoprocédés (1/4 de l'installation totale, avec un coût de bioprocédés autour de 75-80€ le m²), pour un prix de revient de l'ordre d'environ 8 € le GJ produit, soit 1,1 € par kgH₂ en équivalent PCS, et environ 0,1 € le m³ d'H₂ (NB : étude datée de 1998).

- **Notes techniques (exemple de la photofermentation)**

Dans le cas des procédés photofermentaires, l'un des programmes les plus avancés à ce jour à l'échelle européenne a été le projet HYVOLUTION du 7^{ème} PCRD. Ce programme visait à utiliser des effluents en jus épais, des mélasses riches en hydrates de carbone, des pelures de pommes de terre et de l'orge (plante) [77]. L'objectif de ce projet était de produire de l'hydrogène dans le cadre de la combinaison d'un procédé thermophile de transformation de la biomasse par fermentation sombre suivi d'un procédé de photofermentation traitant les effluents riches en acides organiques microbiens (principalement acides acétique et lactique). L'efficacité théorique globale de conversion était satisfaisante (de l'ordre de 53 %). L'une des conclusions principales du projet a été le surcoût lié à l'installation des biophotoprocédés (échelle pilote cf. ci-dessous). Dans ce cadre, il a été estimé un coût total de production de près de 55. 60 € / kgH₂ dans le cadre d'une installation tubulaire jusqu'à près de 390 € le kgH₂ pour une installation en panneaux. La grande majorité du coût (> 80 %) est dû à l'installation de photofermentation elle-même avec près de 47 €/ kgH₂ pour les photoréacteurs tubulaires [77].

Sur le couplage de la fermentation sombre et de la photofermentation à échelle pilote, des résultats ont été obtenus sur le traitement de mélasses et de jus épais issus de l'industrie sucrière. Afin de s'affranchir des problèmes liés à la présence d'ammonium (nécessaire à la fermentation sombre, mais au détriment de la photofermentation), l'ammonium résiduel a été absorbé sur zéolite naturel (rendement de 60% suffisant pour être envoyé en photofermentation). Les performances et rendements de conversion suivants ont été obtenus, ce qui donne une bonne idée des possibilités de couplage des procédés [77] :

Tableau 55. Performances de couplage à l'échelle pilote de production d'H₂ en phase fermentaire sombre (60L) par *Clostridium saccharolyticus* suivi d'une photofermentation en conditions réelles (extérieur) par *Rhodobacter capsulatus* (réacteur de 4x25L en panneau).

Substrat	Phase fermentaire thermophile			Phase Photofermentaire			Rendement total de conversion
	Concentration initiale en sucres	Rendement de conversion	Productivité	Concentration équivalent acétate	Rendement de conversion	Productivité	
Mélasses	10 g/L	61%	480 mLH ₂ .L ⁻¹ .h ⁻¹	env. 2,4 g/L	53%	13 mLH ₂ .L ⁻¹ .h ⁻¹	56%
Jus épais agroindustriel	15 g/L	75%	820 mLH ₂ .L ⁻¹ .h ⁻¹	env. 2,4 g/L	46%	27 mLH ₂ .L ⁻¹ .h ⁻¹	56%

Les photobioréacteurs utilisés lors de ce projet étaient de deux types : soit des panneaux (4x25L), soit des réacteurs tubulaires (100L) (Figure 36). Il s'avère que la géométrie en panneau était plus appropriée à des régions à faible ensoleillement, une trop forte exposition étant problématique pour la culture cellulaire, alors que les photobioprocédés tubulaires étaient plus adaptés aux forts ensoleillement [77]. La production en réacteur pilote a été effective sur près de 50 jours, dans des conditions réelles d'ensoleillement.



Figure 36. Photobioprocédés à l'échelle pilote de photofermentation installés pour la production d'H₂ dans le cadre du programme Hyvolution, soit en panneau (4x25L) à Aachen, Allemagne ou tubulaire (80L) à Ankara, Turquie [77]

- **Spécificités techniques de l'unité pilote de photofermentation d'Ankara (Turquie)**

Dans le cadre du projet Hyvolution, un réacteur de photofermentation a été installé en zone à fort ensoleillement (Ankara, Turquie). L'objectif du projet étant de convertir de la biomasse et effluents d'origine agroindustrielle en biohydrogène, l'installation a été initialement utilisée sur des jus épais ('thick juice') après traitement en fermentation sombre, donc sur des effluents riches en métabolites microbiens.

Ce pilote est développé par l'équipe d'Inci Eroglu de l'Université Technique du Moyen Orient. Middle East Technical University [134] [135]. Il s'agit à ce jour d'un des projets les plus avancés en photofermentation avec celui d'Aachen (Allemagne) atteignant un TRL de l'ordre de 4 où des essais sont encore réalisés en laboratoire dans un objectif de test des paramètres de base (et de certains points techniques), proche d'un TRL 5 (environnement simulé).

Structure :

- Structure tubulaire sous éclairage solaire (2 m²)
- Composée de 9 tubes de 6 cm de diamètre sur 2,35 m de long, Structure inclinée de 10°
- Volume de 80 L utile
- Contrôle de la température par insertion d'une boucle de circulation d'eau fraîche refroidie (water cooler) maintenue entre 5°C et 10°C, dans le circuit de recirculation du milieu
- Flux de recirculation du milieu de culture : 920 L/h.

Caractéristiques de la culture:

- Culture pure de *Rhodobacter capsulatus* DSM 1710
- Stérilisation préalable du réacteur avec une solution d'H₂O₂ (50 ppm)
- Mise sous conditions anaérobies avec un gaz Argon (flush du milieu liquide)
- Alimentation : milieu synthétique riche en acétate (20 mM pour un C/N de 45) ou milieu autoclavé issu d'un réacteur de fermentation sombre opéré avec des jus épais riches en hydrates de carbone (47 mM. C/N de 36)
- Alimentation, après croissance microbienne, de 10 L/jour de milieu en mode Fed-Batch
- Durée de fonctionnement : 30 j
- Rendement moyen de production d'H₂ :
 - sur substrat simple : 0.6 mole H₂/mole acétate (max. théorique de 4) avec env. 75% de conversion
 - sur substrat complexe : 0.3 mole H₂/mole acétate, avec env. 50% de conversion
- Productivité maximale :
 - sur substrat simple : 17,4 mL.L⁻¹.h⁻¹ ou 110 mL.m⁻².h⁻¹
 - sur substrat complexe : 6,5 mL.L⁻¹.h⁻¹ ou 40,1 mL.m⁻².h⁻¹
- Niveau d'industrialisation estimé (TRL) : 4 (Composants basiques produits à échelle de laboratoire)

Ainsi, il a pu être démontré la faisabilité de coupler la fermentation sombre avec une phase de photofermentation. Les caractéristiques remarquables de ce couplage sont de produire un gaz à haute teneur en hydrogène (>95%) sous une productivité moyenne de 3,6 mL.L⁻¹.h⁻¹ avec un rendement d'épuration de 50% de l'effluent. Toutefois près de 40% de l'acétate est utilisé pour la croissance cellulaire et seulement 11% est dédié à la production d'H₂, ce qui explique les rendements limités de production. Des développements sont en cours sur l'optimisation des rendements de conversion (utilisation de mutants de *Rhodobacter capsulatus* sans hydrogénases reconsumant l'H₂).

4.3.2 La Fermentation Sombre

4.3.2.1 Généralités

La production anaérobie d'hydrogène par voie fermentaire est une étape intermédiaire du processus de méthanisation (ou digestion anaérobie). La digestion anaérobie est composée de réactions microbiennes successives de conversion de la matière organique. Lors des deux premières étapes, les substrats complexes sont hydrolysés pour être convertis en sous-produits du métabolisme microbiens (biomolécules et hydrogène) qui sont ensuite convertis en un biogaz composé de méthane et de dioxyde de carbone [136] (cf. Figure 37).

Plus spécifiquement, le processus complet de méthanisation est composé de :

- (i) une étape d'HYDROLYSE de la matière organique, essentiellement enzymatique. La matière organique complexe est dégradée en composés plus simples (sucres simples, acides gras, acides aminés).
- (ii) une phase d'ACIDOGENESE, où des microorganismes fermentaires vont convertir les monomères en différents sous-produits métaboliques, comme les acides gras volatils (AGVs), allant de l'acide acétique (C2) jusqu'à l'acide caproïque (C6), l'acide lactique, et des alcools comme l'éthanol. Parmi l'ensemble de ces voies, le biohydrogène est uniquement synthétisé par les voies « acétate, butyrate et formate ». Les procédés de fermentation sombre consistent donc à favoriser ces voies métaboliques parmi les autres et inhiber les étapes suivantes.
- (iii) Une étape d'ACETOGENESE où les différents sous-produits métaboliques sont convertis en acide acétique, en hydrogène et dioxyde de carbone. Au regard des inhibitions thermodynamiques, ces réactions ne se produisent que pour des pressions partielles en H_2 inférieures à 10^{-4} ppm [137].
- (iv) Enfin, si non inhibée, une étape de méthanogénèse se produit par consommation de l'acétate (voie acétotrophe, lente), ou consommation de l' H_2 et du dioxyde de carbone (voie hydrogénotrophe, rapide).

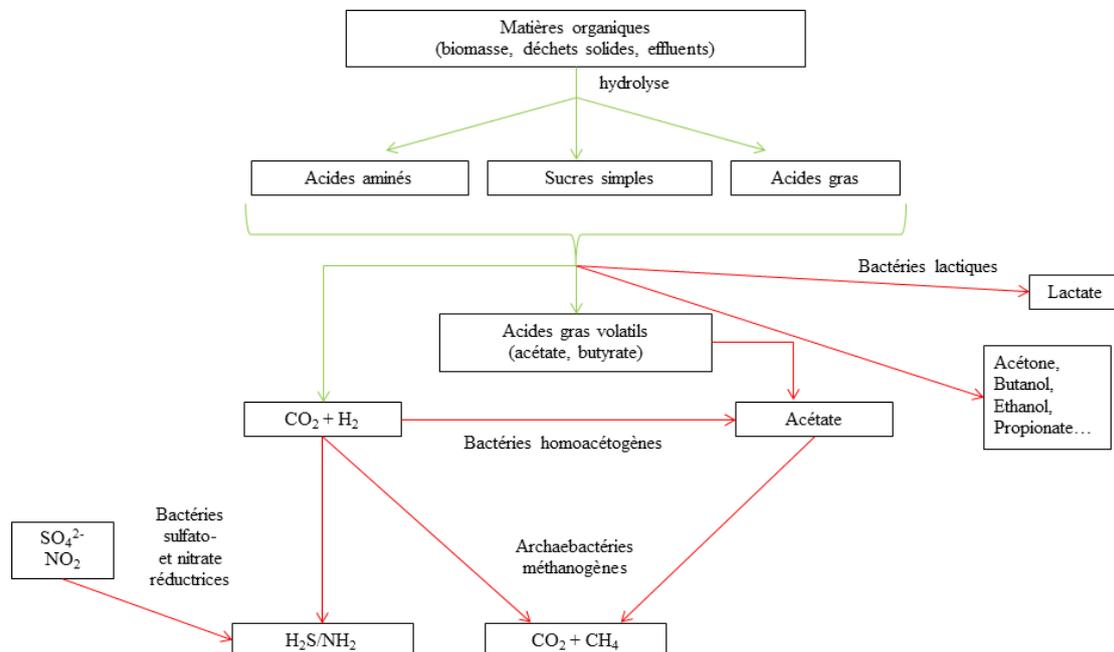


Figure 37 - Schéma réactionnel général de la digestion anaérobie. Les flèches en vert indiquent les voies de production d'hydrogène alors que les flèches en rouge indiquent les voies de consommation d'hydrogène ou disséminatrices du potentiel d'hydrogène (bilan H_2 neutre), adapté de Latrille et al. [67] et Rafrafi [30]

4.3.2.2 Fonctionnement des procédés biologiques

➤ Métabolismes microbiens liés à la production d'hydrogène par fermentation sombre

Lors de la phase d'acidogénèse, seules les voies métaboliques de l'acétate et du butyrate produisent de l'hydrogène en tant que métabolite secondaire [138]. La Figure 38 ci-dessous illustre les voies cellulaires liées à cette production d'H₂. En effet, au cours de la dégradation des sucres, celle-ci génère de l'énergie cellulaire sous forme d'ATP (Adenosine Tri-Phosphate) et des éléments réduits, vecteurs d'électrons et de protons, sous forme de NADH + H⁺ (nicotinamide adénine nucléotide) ou de ferredoxines réduites (FdH₂). En cas de surplus de ces derniers éléments liés à une forte concentration en intrants, l'hydrogénase rééquilibre la cellule en les réoxydant et en éliminant ainsi le surplus d'électrons et de protons sous forme de H₂. Il existe également une voie alternative, plus rarement rencontrée, dite voie formate (retrouvée chez les entérobactéries essentiellement), où le formate est scindé en CO₂ et H₂ via la formate lyase (Tableau 37).

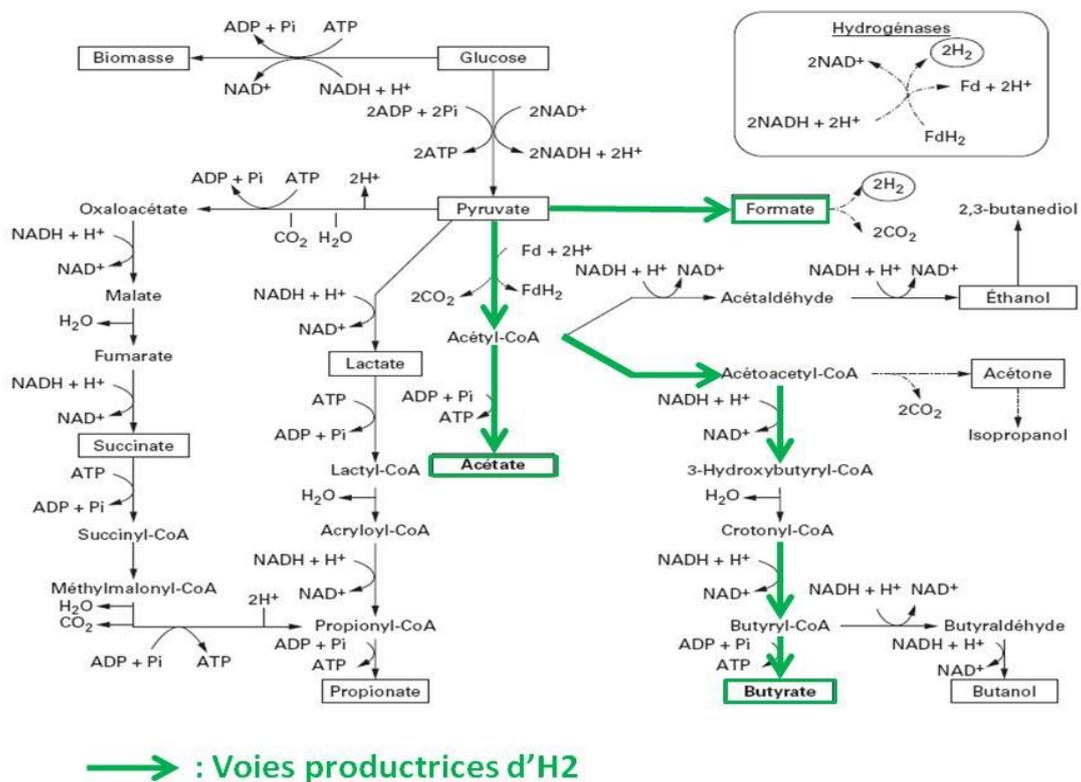
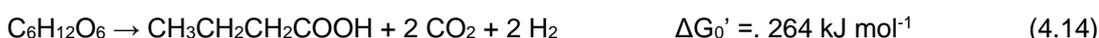
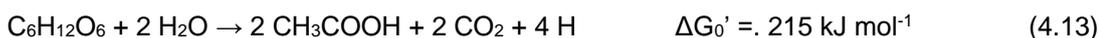


Figure 38 - Voies métaboliques liées à la production de biohydrogène par voie fermentaire, adapté de Latrille et al. [67], Rafrafi [30]

D'un point de vue purement stœchiométrique, il est théoriquement possible de produire 12 moles d'hydrogène par mole de glucose (Equation ci-dessous). Cependant, cette réaction reste théorique et est biologiquement limitée par l'activité cellulaire [139] [2]. A ce jour, elle n'a pu être réalisée que par voie enzymatique, la réaction étant globalement thermodynamiquement défavorable [140].



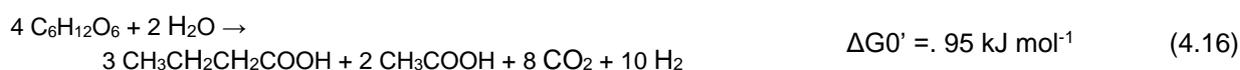
En considérant les voies majoritaires de production (acétate et butyrate), les équations stœchiométriques montrent qu'il est possible de produire jusqu'à 4 moles d'hydrogène par mole d'hexose via la voie acétate, alors que le rendement de la voie butyrate n'est que de deux moles d'hydrogène par mole d'hexose consommé [3]. Ces voies de production en hydrogène sont thermodynamiquement très favorables.



D'un point de vue thermodynamique, la réaction de production en hydrogène via une voie formate est moins favorable, et portée majoritairement par des microorganismes anaérobies facultatifs ((entérobactéries).



En cultures mixtes, même si l'acétate et le butyrate sont les principaux métabolites produits, une réaction intermédiaire moyenne a été proposée par Hawkes et al. (2007) [141]. Favorable thermodynamiquement, cette réaction conduit à un rendement maximal de 2,5 moles d'hydrogène par mole d'hexose :



➤ Métabolismes microbiens concurrents à la production d'H₂

Le principal désavantage de la production d'H₂ par voie fermentaire est qu'il existe d'autres voies métaboliques qui peuvent consommer soit directement l'hydrogène (méthanisation, sulfato-réduction), soit une partie du substrat sans produire d'H₂, eg. voies lactate, propionate, éthanol, etc. (voir Figure 38).

La voie principale de consommation en hydrogène, sous conditions anaérobies strictes, est la méthanogénèse, via des archaebactéries hydrogénotrophes, suivant l'équation 4.19. Cette réaction est thermodynamiquement très favorable et constitue la voie principale de consommation en bioréacteur fonctionnant en cultures mixtes. Afin d'éviter la méthanogénèse, des pH faibles ainsi qu'un traitement thermique de l'inoculum microbien de départ est nécessaire.



En présence de sulfates (déchets, micro et macroalgues, etc.), les bactéries sulfatoréductrices consomment directement l'hydrogène selon l'équation 4.20. Thermodynamiquement très favorable, elle peut se produire pour des pressions partielles très faibles en hydrogène (10⁻⁶ atm). Les performances de production en hydrogène sont réduites à partir de concentration en sulfates dans le milieu de l'ordre de 500 mg/L.



Enfin, les bactéries homoacétogènes, comme *Clostridium aceticum* ou *Clostridium thermoaceticum*, consomment le CO₂ et l'H₂ pour former de l'acétate selon la réaction d'homoacétogénèse suivante (Equation 4.21). Cette voie de consommation directe est la voie la plus problématique pour la production d'H₂ puisque les microorganismes sont très proches de ceux mêmes qui produisent l'H₂ (genre *Clostridium* sp.) et cette réaction se met en place pour toute accumulation d'H₂ au sein du réacteur.



La principale voie disséminatrice du potentiel H₂ et commune à tous les micro-organismes correspond à la consommation d'une partie du glucose pour la production de biomasse cellulaire. Chez certaines espèces hyperthermophiles productrices d'hydrogène, ex. *Thermotoga* sp., le rendement en biomasse est relativement faible ce qui permet d'obtenir des rendements de production d'hydrogène proches du

maximum théorique, c'est à dire 4 moles d'hydrogène par mole d'hexose [142] [92]. A l'opposé, les espèces anaérobies facultatives de la famille des entérobactéries présentent un rendement en biomasse plus important, et donc des rendements en hydrogène plus faibles (entre 0,8 et 1 mol H₂.mol hexose⁻¹) [138].

Outre la production, des voies métaboliques concurrentes peuvent apparaître en fonction des conditions opératoires. Notamment, les bactéries du genre *Clostridium* peuvent produire de l'éthanol, de l'acétone, du butanol, du lactate ou du propionate. La production d'alcools par ces voies alternatives se dénomme la « solvantogénèse ». La solvantogénèse est étroitement liée au phénomène de stress cellulaire qui conduit également à la sporulation chez les espèces de *Clostridium* sp. [143]. Les conditions de stress correspondent à un choc thermique, une baisse brutale du pH (une ou deux unités), la présence d'oxygène dans le milieu (trace), un excès ou une carence d'un élément nutritif dans le milieu (substrat, azote, fer, etc.). La solvantogénèse peut également apparaître lors de l'accumulation des sous-produits de fermentation hydrogène (concentrations en acétate et/ou butyrate supérieures à 60mM) ou la sécrétion de bactériocines dans le milieu par d'autres espèces fermentaires retrouvées en cultures mixtes tel que *Lactobacillus* [144]. Afin d'éviter la solvantogénèse, il est préférable d'opérer les réacteurs à faible concentration en substrats, en mode continu, et sans stress cellulaire (conditions stables de fermentation).

Enfin, en cultures mixtes, d'autres microorganismes entrent en compétition directe pour le substrat (sucres), c'est notamment le cas des bactéries lactique, eg. *Lactobacillus* sp., qui réalisent les voies de fermentation lactiques (homo/hétérolactique). La fermentation propionique peut également être présente, en fonction du substrat et des conditions opératoires utilisées.

➤ **Microorganismes utilisés en cultures pures pour produire de l'hydrogène**

Il existe deux grands modes de production d'H₂ à partir de substrats carbonés : soit en culture pures (substrat défini, pas de contamination microbienne, performances élevées de conversion), soit en cultures mixtes (substrat complexe indéfini, contaminants microbiens, performances légèrement moins élevées mais traitant des déchets).

De nombreux microorganismes isolés et cultivés en cultures pures ont la capacité de produire de l'hydrogène par voie fermentaires, que ce soit par la voie acétate, butyrate ou formate. Ces microorganismes sont soit anaérobies strictes, majoritairement des genres *Clostridium* sp. et *Ruminococcus* sp., ou des anaérobies facultatives des genres *Escherichia coli*, *Enterobacter* sp, *Citrobacter* sp. [138].

En Annexe se trouve un tableau récapitulatif des espèces principales utilisées pour produire de l'H₂ en conditions fermentaires. Les rendements de conversion varient fortement en fonction de la souche et du substrat utilisés (d'après Rafrafi [30]).

✓ **Espèces mésophiles anaérobies strictes : *Clostridium* sp.**

Les espèces du genre *Clostridium* représentent les micro-organismes les plus performants vis-à-vis de la production d'hydrogène et sont généralement favorisés dans ce cas, même si leur culture, anaérobie stricte, est plus difficile. Les principaux micro-organismes utilisés sont *Clostridium butyricum*, *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium beijerinckii*. [145] [146]. Sur sucres simples, les rendements les plus couramment rapportés sont de l'ordre de 1,8 à 2 mol H₂.mol glucose⁻¹ même si pour *Clostridium butyricum* des rendements proches de 3 mol H₂.mol glucose⁻¹ ont déjà été observés. Généralement, les productivités avoisinent 25 mmol.L⁻¹.h⁻¹ [147].

✓ **Espèces mésophiles anaérobies facultatives : *Enterobacter* sp. et *Escherichia coli***

Enterobacter aerogenes et *Enterobacter cloacae* sont des deux espèces anaérobies facultatives très étudiées [148]. Les rendements observés de conversion du glucose en hydrogène sont faibles avec en

moyenne 0,2 à 1 mol H₂. mol_{glucose}⁻¹, mais avec de fortes productivités (25 mmol H₂.L-1.h-1 en cellules libres et jusqu'à 180 mmol H₂.L-1.h-1 en systèmes immobilisés) [149]. *E.coli* est le micro-organisme le plus connu. Largement décrit dans la littérature, son métabolisme fermentaire lié à l'hydrogène a été bien déterminé. De manière plus générale, les bactéries anaérobies facultatives, présentent la particularité de détourner une partie de leur métabolisme pour produire de l'hydrogène via la voie de synthèse du formiate. Les rendements atteints par les souches sauvages sont proches de 1 mol H₂. mol glucose-1 [150]. Néanmoins, certaines souches atteignent des rendements de l'ordre de 2 mol H₂. mol glucose⁻¹ [151]. Les productivités mesurées en réacteur et sur glucose approchent les 30 mmol H₂.L-1.h-1 en cellules libres et 50 mmol H₂.L-1.h-1 avec des micro-organismes immobilisés.

✓ **Autres espèces microbiennes mésophiles**

Certaines espèces du genre *Ruminococcus* sp. ont montré la possibilité de produire de l'hydrogène à partir de glucose avec des rendements proches de 2,5 mol H₂. mol glucose-1 et des productivités de l'ordre de 5 mmol H₂.L-1.h-1. Moins référencées que les autres microorganismes, elles constituent un domaine d'investigation intéressant en culture pure.

Des souches de *Bacillus* sp. ont également été rapportées dans la littérature comme produisant de l'H₂, mais avec des rendements faibles de l'ordre de 0,5 mol H₂. mol glucose-1. Des souches de *Citrobacter freundii* ont, quant à elles, montré des performances similaires à celles *E. coli* avec un rendement de 0,8 mol H₂. mol glucose-1 et une productivité maximale de 33 mmol H₂.L-1.h-1.

✓ **Espèces thermophiles et hyperthermophiles**

Certaines espèces du genre *Clostridium*, eg. *Clostridium thermocellum*, *Clostridium thermolacticum*, sont capables de produire de l'hydrogène en conditions thermophiles avec des rendements compris entre 2 et 3 mol H₂.mol_{glucose}⁻¹ [152] [153].

Dans le cas de bactéries extrêmophiles (> 70°C), tel que *Caldicellulosiruptor saccharolyticus* et *Caldicellulosiruptor owenensis*, des rendements proches du maximum théorique via la voie acétate avec 3,8 mol H₂.mol_{glucose}⁻¹ ont été rapporté [154]. Toutefois, les productivités observées restent faibles (environ 10 mmol H₂.L-1.h-1), au regard de leur faible taux de croissance (entre 0,1 et 0,2 h-1 à comparer à 1 h-1 de *Clostridium* sp.).

Enfin, un autre genre d'intérêt industriel est *Thermotoga* sp., bactéries poussant à des températures extrêmes (> 80°C). En dépit du faible taux de productivité (< 5 mmol H₂.L-1.h-1), les rendements rapportés vont de 2,5 jusqu'à 3,6 mol H₂. mol glucose-1, rendement les plus élevés rapportés à ce jour, pour les espèces de *Thermotoga elfii*, *Thermotoga maritima* et *Thermotoga neapolitana*.

➤ **Utilisation de co-cultures pour la production d'hydrogène par voie fermentaire**

Une co-culture consiste à construire un consortium microbien en mélangeant deux ou plusieurs souches pures préalablement isolées. L'intérêt de l'utilisation de co-cultures par rapport aux cultures mixtes réside dans le fait que leur faible diversité microbienne permette un meilleur contrôle de l'association de leurs métabolismes. En effet, Bader et al. (2010) [155] ont prouvé que l'association de certains micro-organismes pouvait mener à de meilleurs rendements dans les bioprocédés et permettait notamment d'utiliser des substrats plus complexes.

En ce qui concerne la production de biohydrogène, des rendements stables proches de 2,5 mol H₂. mol glucose-1 ont ainsi été obtenus sur une co-culture de *Clostridium butyricum* et *Enterobacter aerogenes*, ce dernier permettant d'utiliser l'oxygène résiduel du milieu, toxique pour les espèces du genre *Clostridium* [156]. En y associant une bactérie du genre *Rhodobacter* sp, dont la particularité est de produire de l'hydrogène par photofermentation à partir d'acides organiques (butyrique, acétique, lactique) dans des milieux carencés en azote ammoniacal, les rendements cumulés observés en hydrogène peuvent atteindre jusqu'à 6 mol H₂. mol glucose-1 [156].

Par ailleurs, Liu et al. [157] ont étudié la production d'hydrogène à partir de cellulose microcristalline à l'aide d'une co-culture de *Clostridium thermocellum* JN4 et *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* GD17. Lorsqu'elle est cultivée seule, le rendement en hydrogène est de 0,8 mol. mol glucose⁻¹ avec le lactate comme produit principal. Lorsque les auteurs rajoutent la souche *T. thermosaccharolyticum* GD17 à la culture, la production d'hydrogène est multipliée par 2 et le rendement passe à 1,8 mol. mol glucose⁻¹ avec le butyrate comme produit principal et le lactate n'est plus détecté en fin de batch. Ainsi, *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* GD17 utilise le lactate produit par *Clostridium thermocellum* JN4 et le transforme en hydrogène et en butyrate. Les deux bactéries utilisent donc des mécanismes métaboliques complémentaires.

De la même manière, Geng et al. (2010) [158] ont utilisé une co-culture de *Clostridium thermocellum* et *Clostridium thermopalmarium* pour produire de l'hydrogène à partir de cellulose. *C. thermocellum* est capable de dégrader la cellulose et de produire de l'hydrogène mais en faible quantité, alors que *C. thermopalmarium* n'est pas capable de dégrader la cellulose mais produit beaucoup d'hydrogène à partir des produits de dégradation de cette dernière. Ainsi, la co-culture de ces deux espèces bactériennes permet d'augmenter la production d'hydrogène à partir de cellulose de près d'un facteur huit.

Quelles que soient les études, l'utilisation de co-cultures, judicieusement choisies, augmente les performances de production d'hydrogène. Cependant, l'association de ces différentes cultures pures, nécessitent des milieux adaptés, et reste sensible aux contaminations bactériennes extérieures.

➤ **Utilisation de cultures mixtes pour la production d'hydrogène par voie fermentaire**

L'intérêt d'utiliser des cultures mixtes dans la production de biohydrogène par voie fermentaire réside dans le fait que les communautés microbiennes complexes sont susceptibles de fournir des combinaisons utiles de voies métaboliques pour la transformation de substrats complexes tels que les déchets [30]. Elles présentent comme principal avantage une plus grande faculté d'adaptation, liée à une flexibilité métabolique plus importante. La robustesse des procédés face aux variations d'intrants ou d'opération est donc plus grande puisque la communauté s'adaptera aux nouvelles conditions environnementales. De plus, ces communautés microbiennes sont moins sensibles aux contaminations liées aux intrants non stériles, ce qui permet d'envisager d'utiliser des substrats plus complexes que pour les cultures pures, comme les ordures ménagères ou les résidus agricoles [3].

Les performances de production en H₂ sont très variables et vont dépendre très largement du substrat utilisé, des réacteurs de production et de la source en microorganismes (voir Tableau 21). Les rendements de conversion présentent donc une forte variabilité allant de moins de 0,1 jusqu'à près de 2,5 mole H₂.mole glucose⁻¹ [141] [159].

En tant que source de microorganismes de départ, une gamme étendue de sources microbiennes a déjà été utilisée afin d'obtenir des inocula pour la production de biohydrogène (boues, sols, compost...) [30]. Même si dans leur ensemble il est possible de produire de l'H₂ à partir d'une grande variété d'inoculum, et contrairement aux autres procédés environnementaux tels que la méthanisation ou le traitement des eaux, l'origine de l'inoculum de départ (historique, substrats traités, conditions,..) présente une influence importante sur les performances finales de production [160]. En effet, les performances globales de production vont dépendre non seulement des microorganismes majoritaires producteurs d'H₂, mais également des espèces co-existantes et pouvant consommer directement l'H₂ ou une partie du substrat par compétition [30] [159].

Les conditions opératoires vont influencer fortement sur les différentes espèces présentes au sein des procédés de production. D'une manière générale, les principales espèces retrouvées en culture mixte vont être similaires à celles utilisées en culture pure avec une dominance forte de *Clostridium* sp. ou d'*Enterobacter* sp. pour des conditions de culture mésophile (35-37 °C) et un pH compris entre 5,5 et 6 [138]. Dans la littérature, les conditions de culture utilisées vont plutôt favoriser l'émergence de ces microorganismes, et plus spécifiquement les membres du genre *Clostridium* sp. qui présentent non seulement des rendements de conversion les plus favorables vers l'H₂ mais également un potentiel d'hydrolyse et dégradation de la matière organique très large.

➤ **Conditions opératoires de procédés de production d'H₂ en cultures mixtes**

• **Origine et traitement de l'inoculum microbien de départ**

Comme indiqué précédemment, un grand nombre d'inoculum microbien peut être utilisé pour démarrer un procédé de production d'H₂ par voie fermentaire. À titre d'exemple, de nombreuses sources ont déjà été répertoriées dans la littérature que ce soit des sorties de digesteurs de boues issues du traitement des eaux usées urbaines, des composts de déchets d'élevage, des boues de décanteurs ou de déchets municipaux, des boues anaérobies d'effluents, des sols, et toutes autres sortes de lixiviats [138] [160]. Afin de favoriser l'émergence de microorganismes anaérobies strictes du genre *Clostridium* sp., des environnements anaérobies strictes sont préférés. Néanmoins, dans la nature, ces environnements présentent le plus souvent une activité méthanogène importante, l'hydrogène étant reconsumé pour produire du méthane. Il s'avère donc nécessaire de traiter l'inoculum de départ pour éviter toute implantation des archées méthanogènes.

L'une des différences majeures et naturelle entre les clostridies et les archées méthanogènes est leur capacité à sporuler. Ainsi, des conditions fortement stressantes et permettant une lyse des méthanogènes sont appliquées sur les inocula de départ. Le plus souvent, il s'agira de réaliser un prétraitement thermique de l'inoculum, avec un traitement sous une température de 90 °C pendant 10 à 20 min. [161] [160]. Des chocs de pH sont également utilisées, soit acide avec un pH inférieur à 4, soit basique avec un pH supérieur à 10 [162] [163]. Les chocs thermiques et pH, des phases de gel/dégel, des techniques de micro-aération ou la combinaison de ces techniques ont également été proposées [161].

D'autres traitements chimiques peuvent également être mis en œuvre en inhibant spécifiquement les archées méthanogènes. Il s'agira alors d'utiliser des composés comme le chloroforme (30 mg.L⁻¹), le sodium 2-bromoethanesulfonate ou l'acide 2-bromoethanesulfonique et l'iodopropane [138] [163]. Néanmoins ces composés sont fortement déconseillés d'utilisation au regard de leur dangerosité environnementale et donc sont à proscrire à grande échelle.

• **Temps de séjour hydraulique**

Les méthanogènes présentent des taux de croissance 500 fois moins élevés que les organismes du genre *Clostridium* (0,002 h⁻¹ contre 1h⁻¹, respectivement) [30]. Ainsi il est possible d'utiliser cette propriété de croissance faible en réacteur continu (chemostat) pour lessiver les archées méthanogènes en se plaçant à des temps de séjour en réacteur plus faible que leur taux de croissance.

En effet, en réacteur continu, seuls les microorganismes dont le taux de croissance maximal est supérieur au taux de dilution (D) peuvent de maintenir au sein du réacteur. Le temps de séjour hydraulique correspond à l'inverse du taux de dilution. Or, les bactéries productrices d'hydrogène ont généralement un taux de croissance supérieur aux bactéries consommatrices, à l'exception des bactéries homoacétogènes et de certaines bactéries lactiques. L'utilisation d'un temps de séjour relativement court permet donc une première sélection des microorganismes les plus producteurs.

A titre d'exemple, Chen et al. (2001) ont rapporté qu'après adaptation de leurs boues mixtes, un TSH de 6 h était recommandé sur substrat de type saccharose. Ces résultats ont été confirmés de nombreuses fois sur substrats simples, les temps de séjour de l'ordre de quelques heures étant les plus favorables à la production d'H₂ [1] [164]. Dans le cadre d'une étude spécifique, Valdez-Vazquez & Poggi-Varaldo [164] ont également montré que jusqu'à environ 4-5 h de TSH, les performances de production d'H₂ étaient favorisées, car vraisemblablement ces conditions étaient les plus favorables aux productrices d'H₂ et non aux consommatrices.

Pour des substrats plus complexes, l'étape d'hydrolyse devient alors rapidement limitante. Les temps de séjour sont alors très dépendants des substrats utilisés mais sont de l'ordre de grandeur de 12 h à

2j maximum. Au-delà, les réactions de reconsommation d'H₂ et de méthanogénèse s'installent au sein du procédé.

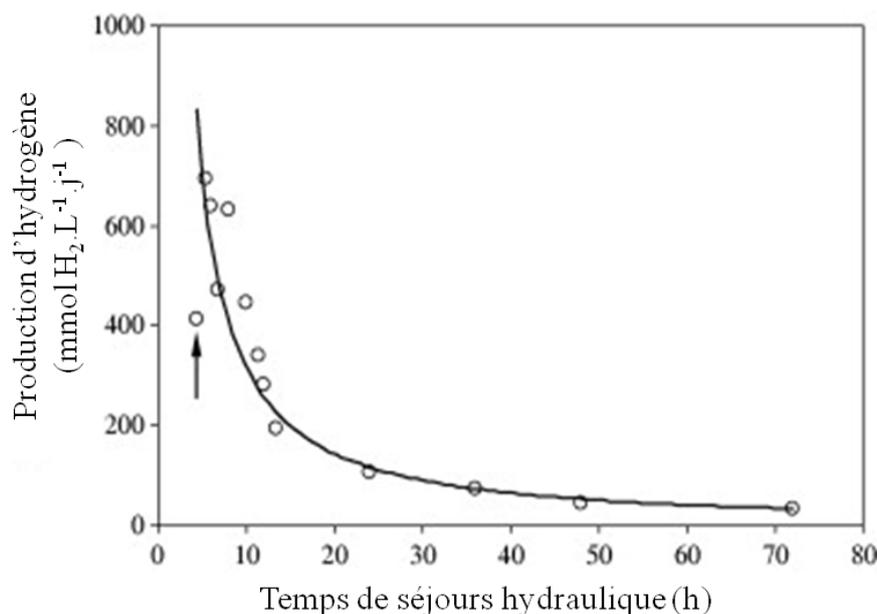


Figure 39. Production d'hydrogène en fonction du temps de séjour hydraulique. La flèche indique un lessivage probable du réacteur lors de l'application d'un temps de séjour hydraulique trop faible, d'après Valdez-Vazquez & Poggi-Varaldo [164]

- **Le pH**

Un des facteurs les plus importants dans la production d'H₂ par voie fermentaire est le pH. En effet, à faible pH, les méthanogènes sont inhibées dans leur croissance alors que les bactéries du genre *Clostridium* sont favorisés. Ainsi des pH inférieurs à 6 sont favorables à la croissance des bactéries productrices d'H₂ tout en inhibant les méthanogènes, notamment hydrogénotrophes [141]. De plus, un pH autour de 6 favorise spécifiquement la production d'hydrogène via les voies acétate et butyrate [165].

Un changement de pH peut conduire à un changement substantiel de composition de la communauté microbienne, et le pH optimum va non seulement fixer les bactéries dominantes de la communauté mais également dépendre de leur nature. Or en présence de substrats complexes (déchets), il est rarement possible de réguler finement le pH, et celui-ci va évoluer en fonction des conditions opératoires. Ainsi, sur des pH faibles (5-6), les espèces du genre *Clostridium* seront favorisés, avec des performances les plus élevées de production, alors qu'à pH 6-7, des souches d'*Enterobacter*, *Thermoanaerobacterium* ou *Klebsiella* seront préférentiellement sélectionnées, alors même que les méthanogènes peuvent également s'implanter [139]. De plus, un pH supérieur à 7 est plus favorable aux réactions de consommation d'homoacétogénèse [166].

Le pH possède non seulement un effet sur les communautés microbiennes mais va également influencer finement sur les voies métaboliques. Toute variation de pH, même mineure, peut avoir des effets significatifs sur la production d'H₂. Ainsi pour la production d'acétate est plutôt favorisée à un pH autour de 6-6,5 alors que celle de butyrate est favorisée à un pH autour de 5,5-6,0 [165].

Toutefois, une baisse du pH, en deçà de 5, due à l'accumulation d'acides organiques dans le milieu, peut conduire aux voies de solvantogénèse et donc une diminution de la production d'hydrogène [164].

De manière générale, Fang et Liu (2002) [165] ont testé différents pH pour la production d'H₂ à partir de glucose en cultures mixtes (réacteur continu, TSH = 6h) (voir Figure 40). Les rendements et productivités les plus élevées ont été obtenus pour des pH variant entre 5 et 6, la valeur de 5,5 étant considérée comme optimale. Il s'agit des valeurs de pH les plus couramment utilisées lors de la valorisation de déchets.

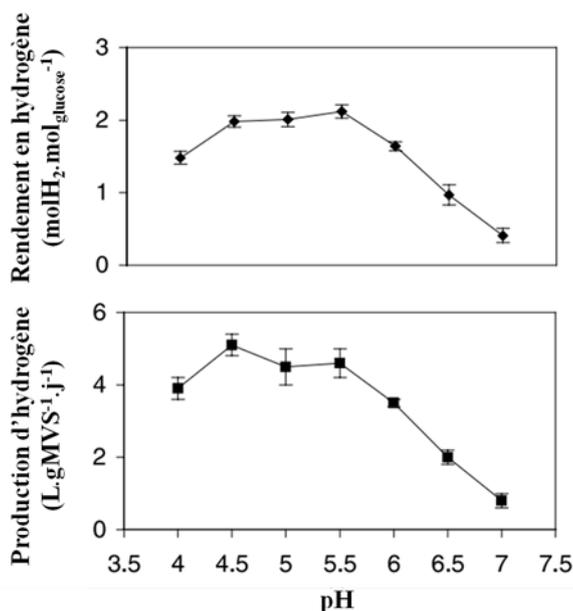


Figure 40. Influence du pH sur les performances de production d'hydrogène en culture mixte [165].

- **La température**

Par définition, les procédés de production d'H₂ existent en quatre grandes familles de procédés : soit psychrophiles, ou température ambiante (15-30 °C) ; mésophiles (32-39 °C) ; thermophiles (50-64 °C) et hyperthermophiles (> 65 °C). Des températures inférieures à 35 °C requièrent toutefois des temps de séjour plus longs au regard des taux de croissance plus faibles des microorganismes [167]. A ce jour il n'a pas été rapporté de production significative d'H₂ en deçà de 15 °C, même si des milieux naturels méthanogènes existent, ce qui laisse à penser que le potentiel naturel n'est pas encore pleinement exploité.

De manière générale, les performances de production d'H₂ augmentent avec la température, notamment sur des substrats complexes de type déchets où les températures thermophiles sont plutôt favorisées. En effet dans ce cas l'hydrolyse de la matière est accélérée ce qui est très favorable à la production d'H₂. Toutefois, sur sucres simples, seules des températures ambiantes sont moins favorables à la production d'H₂, les performances en mésophilie et thermophilie étant sensiblement identiques [138].

De même que le pH, la température peut avoir des effets sur les voies métaboliques. En effet, pour une augmentation de température de 33 °C à 41 °C, il s'avère que le métabolisme de production d'éthanol est alors orienté vers une voie butyrate donc productrice d'H₂.

Néanmoins, ces effets sont très dépendants de l'inoculum de départ. Wang et Wan (2008b) ont rapporté, pour un inoculum mésophile une parfaite courbe de température optimale, mais ne serait être appliqué à des cultures thermophiles (Figure 41).

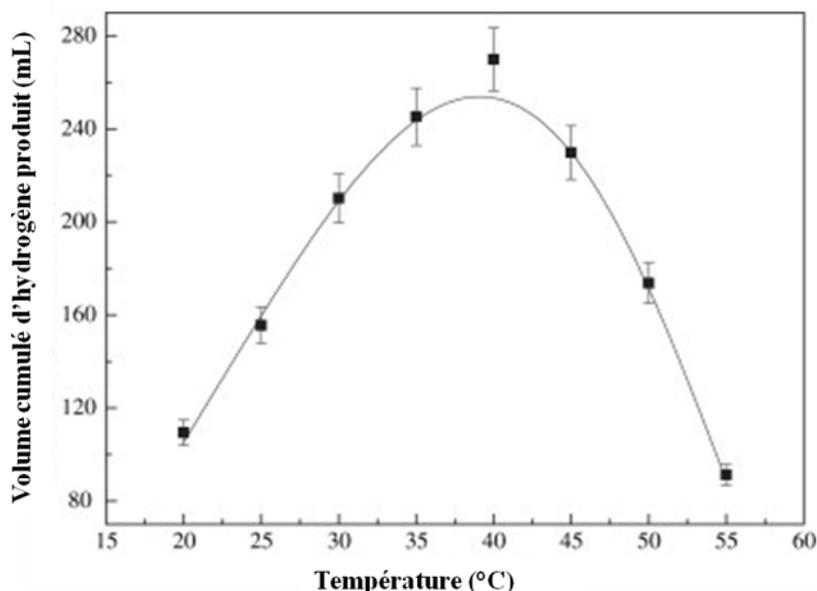


Figure 41. Effet de la température sur la production d'hydrogène en cultures mixtes mésophile, d'après Wang & Wan, [168]

- **Charge organique et milieu de culture**

Une grande variété de substrats ont déjà été testés dans la littérature pour produire de l'hydrogène par voie fermentaire (voir Tableau 21). Quel que soit le substrat considéré, sa caractéristique majeure doit présenter des concentrations en sucres facilement disponibles élevées afin de favoriser les voies de production d'H₂ [100] [169]. A l'échelle laboratoire, les substrats les plus utilisés sont des sucres simples tel que le glucose, le saccharose (et la cellulose).

De récents travaux ont rapporté des modèles simples de prédiction de la production d'H₂ à partir d'une caractérisation de la matière, notamment la teneur en sucres simples [169]. Les teneurs en protéines et lipides sont peu favorables à la production d'H₂ ainsi que les matériaux trop cellulosiques. Lay et al. [170] ont montré que le potentiel de production d'hydrogène d'un substrat riche en carbohydrates (riz, pomme de terre) était vingt fois supérieur à celui d'un substrat riche en lipides (viande grasse et peau de poulet) et en protéines (œuf et viande maigre) [30]. Dans ce cas, des procédés de prétraitements doivent être mis en œuvre pour libérer les sucres disponibles, une étape d'hydrolyse biologique trop longue n'étant pas favorable aux bactéries productrices d'H₂. Quémeneur et al. [171] ont par ailleurs montré que plus le nombre d'unités de sucres étaient importantes, plus les performances de production d'H₂ étaient réduites, le type de liaison entre sucres simples ayant également une influence.

En termes de concentration, il est globalement admis qu'une augmentation brutale de la charge organique appliquée favorise la production d'H₂ et inhiberait la méthanogénèse [136] [163].

Toutefois, afin d'éviter des effets de solvantogénèse liée à une suraccumulation de métabolites microbiens, une concentration optimale de l'ordre de 10 g.L⁻¹ maximum en sucres simples équivalents paraît la plus appropriée [2] [172]. Dans ce cadre, Tenca et al. [173] rapportèrent une courbe de rendement en fonction de la concentration en glucose pour des données expérimentales et issues de la littérature, montrant clairement une baisse des performances au-delà de 10 g L⁻¹ de sucres simples, quel que soit l'inoculum utilisé (voir Figure 42).

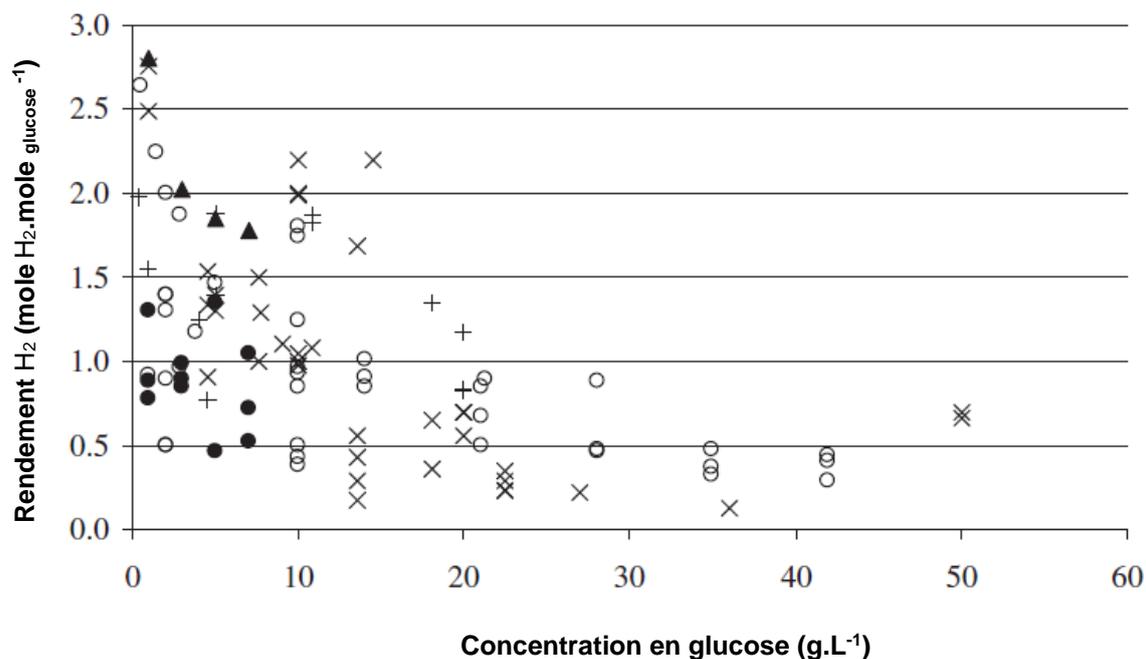


Figure 42. Effet de la concentration initiale en glucose sur le rendement hydrogène. Les différentes formes de points représentent les points issus de différentes sources de la littérature, d'après Tenca et al [173]

De plus, l'utilisation de certaines sources en substrat peuvent être déficientes tant en macroéléments (azote, phosphore...) qu'en microéléments tels que les éléments métalliques comme le fer, le magnésium, le sodium, le cobalt, le nickel ou le zinc, nécessaires à la croissance microbienne.

L'un des éléments primordial est l'azote, qui est le second constituant de la biomasse cellulaire après le carbone. Il intervient dans de nombreuses voies de synthèse cellulaires (acides aminés, acides nucléiques, protéines, etc.). Une concentration optimale varie entre 0,01 et 2 gN.L-1 [160]. Au-delà des inhibitions des voies de production d'H₂ ont été rapportées, notamment sous sa forme d'ions ammonium. Comme pour d'autres procédés biologiques, le rapport carbone su azote est également à considérer. Le rapport C/N optimal peut varier entre 3,3 et 130 [138] en fonction du substrat considéré. A titre de référence, un rapport C/N de 45 sur sucres simples (saccharose) est optimal pour la production d'H₂ [174]. Si ce ratio est trop faible, les voies métaboliques de production d'H₂ sont alors défavorisés et une production d'éthanol est plutôt observé (conditions de stress cellulaire).

Autre composé majoritaire, le phosphate est un élément clé de la composition du milieu. Un ratio C/P de l'ordre de 130 est recommandé par plusieurs études [175] [176].

Enfin, parmi l'ensemble des micronutriments nécessaires à la croissance microbienne, la concentration en Fer dans le milieu a été le plus étudié au regard que les hydrogénases possèdent des sites actifs riches en Fer [177] [168]. Toutefois, l'optimum est très dépendant du substrat utilisés, et vraisemblablement des microorganismes en cultures mixtes, donc même si la plupart des auteurs s'accordent sur le rôle limitant du Fer, aucun consensus sur la concentration optimale n'a été rapporté, celle-ci variant de 10 à 1 760 mg.L-1 [164] [30].

- **Pression partielle en H₂**

Un autre facteur important est la pression partielle en H₂ dans l'espace de tête du réacteur. En effet, des nombreuses réactions métaboliques sont rapidement défavorablement impactées par l'accumulation d'H₂. Au sein des procédés, il existe un phénomène de sursaturation avec une augmentation significative de la concentration en H₂ dissout, ce qui entraîne rapidement une diminution

de l'activité des hydrogénases. Les voies métaboliques microbiennes productrices deviennent alors défavorables thermodynamiquement.

Il est donc préférable de maintenir des pressions partielles en H₂ faible au sein des bioprocédés. Pour cela, des gaz inertes tels que l'argon ou l'azote peuvent être utilisés pour diluer l'H₂ du milieu liquide/gazeux par injection d'un flux continu. Mizuno et al.(2000) [178] ont montré une amélioration du rendement de production de 0,85 à 1,43 mol H₂.mol hexose-1, en bullant continuellement de l'azote dans leur milieu. L'inconvénient majeur de cette technique est une forte dilution de l'hydrogène qui nécessite une énergie importante pour sa purification ultérieure [67].

D'autres auteurs proposent l'utilisation de membrane de séparation afin de séparer l'hydrogène des autres gaz. Il s'agit alors de submerger directement la membrane dans le milieu liquide mais les risques de colmatage sont importants [164].

Enfin, il est possible de diminuer la pression partielle d'hydrogène en augmentant la vitesse d'agitation du mélange ce qui a pour effet d'augmenter le coefficient de transfert gaz / liquide et donc de réduire la surconcentration en hydrogène dans la phase liquide [30]. Aceves-Lara et al. (2008) [1] ont fait augmenter la vitesse d'agitation de 150 à 300 rpm, et une production d'hydrogène optimale a été obtenue pour une vitesse d'agitation de 300 rpm dans le cas de mélasses d'industries sucrières. De même Lay (2000) [179] a montré que le fait de passer de 100 rpm à 500 rpm permettait d'augmenter le rendement en hydrogène d'un facteur 100 %.

4.3.2.3 Exemples de réalisations Techniques

De nombreux groupes de recherche s'intéressent à la production de biohydrogène par voie fermentaire, et les expérimentations à l'échelle pilote en vue de démonstration (environnement réel) ont été installés et sont en cours d'étude. Un certain nombre de réacteurs à l'échelle semi-pilote (quelques dizaines de litres) à pilote (quelques m³) ont été construits spécifiquement et des tests ont été menés. Ces expérimentations, de l'ordre de la démonstration, sont le plus souvent menées dans le cadre d'un couplage entre fermentation sombre pour produire de l'H₂ et d'autres procédés valorisant les coproduits.

A ce jour, les procédés fermentaires sont estimés à une échelle de développement autour d'un TRL 7 à 8, ie. sous forme de prototype opérationnel dans son environnement final fonctionnant sous des conditions de tests et démonstrations (voir Annexe pour la définition des TRL) alors même que la taille des procédés n'excèdent pas quelques m³ [74].

Deux grands types de procédés existent, que ce soit pour le traitement/valorisation d'effluents, ou de déchets solides [180]) : (i) dans ce dernier cas (déchets), les procédés sont essentiellement basés sur des systèmes de type infiniment mélangé (CSTR) ; alors que (ii) différents cas de figures existent pour le traitement des effluents :

Plusieurs designs de réacteurs et de mode de fonctionnement en continu peuvent être utilisés dans le cas de traitement d'effluents liquides couplés à la production d'H₂. Ils peuvent être classifiés en :

- (1) en réacteurs à biomasse libre : réacteurs infiniment mélangés (CSTR. *Continuous Stirred Tank Reactor*) ; réacteurs anaérobies batch fonctionnant en mode séquentiel (ASBR. *Anaerobic Sequencing Batch Reactor*) et les bioréacteurs anaérobies à membrane (AnMBR. *Anaerobic Membrane RBioReactor*).

CSTR : Historiquement, la production d'H₂ a été étudiée en réacteurs CSTR et restent utilisés pour la fermentation à forte teneur en solides, comme pour les déchets. Il s'agit alors plus de réacteurs 'brassés' que réellement infiniment mélangés, induisant ainsi des limitations par le transfert des gaz au sein de la matière (et donc des limitations thermodynamiques). Essentiellement utilisée à l'échelle laboratoire, la forme de ces réacteurs est le plus souvent cylindrique avec une agitation mécanique (technique de fermentation classique). Néanmoins les microorganismes ont rapidement tendance à former des floccs dans ces réacteurs, notamment en présence d'ions divalent de type Ca²⁺/Mg²⁺/Fe²⁺ [180]. La présence

de flocculation permet d'augmenter la concentration cellulaire et donc la productivité du procédé, atteignant alors près de 3,2 LH₂/L/h au maximum [181].

Sur déchets solides, des productivités maximales de l'ordre de 0.2 LH₂/L/h ont été observées (voir Tableau 56).

ASBR : Dans le cas où le temps de rétention des solides et le temps de séjour hydraulique sont découplés, par simple sédimentation de la biomasse, il est possible d'augmenter non seulement la biomasse bactérienne mais également la charge appliquée au réacteur. Le rapport temps de réaction/temps de sédimentation est important pour éviter tout développement de bactéries consommatrices d'H₂ (notamment les méthanogènes). Pour cela, certains auteurs rapportent un ratio d'environ 1.5 permettant de doubler la croissance cellulaire. Des productivités de l'ordre de 0.1 LH₂/L/j ont été obtenues en comparaison avec un CSTR à 0.04 LH₂/L/h [180]. Toutefois les propriétés de sédimentation paraissent dissociées de la présence d'espèces productrices d'H₂, et certains auteurs rapportent des rendements plus faibles en ASBR qu'en CSTR avec, respectivement 0.2 et 0.5 mole H₂.mole⁻¹ hexose⁻¹.

AnMBR : Enfin, de récents travaux ont montré tout l'intérêt d'utiliser des réacteurs à membrane afin de retenir et concentrer la biomasse bactérienne au sein du réacteur (Jung et al., 2011). Une amélioration des performances est rapportée jusqu'à 0.32 LH₂/L/h au lieu de 0.25 LH₂/L/h en CSTR. Même si des performances de productivité maximale intéressantes sont rapportées dans la littérature (entre 1.5 et 2.75 LH₂/L/h sur sucres simples), les activités spécifiques des microorganismes décroissent fortement indiquant que la biomasse retenue n'est plus forcément active en terme de production d'H₂, à terme ceci faisant décroître les performances du procédé [180].

- (2) en réacteurs à biomasse fixée : réacteurs à boues granulaires (UASBr. *UpFlow Anaerobic Sludge Blanket*) ; réacteurs à lit de boues granulaires expansé (EGSBr. *Expanded Granular sludge Bed Reactor*) ; et les réacteurs à lit fluidisé (AFBR. *Anaerobic Fluidized Bed Reactor*).

UASBr : Ce procédé est classiquement utilisé pour la production de méthane à partir du traitement d'effluents. Il consiste en une autogranulation des espèces microbiennes (le plus souvent méthanogènes) avec un séparateur gaz/liquide/solide en haut de réacteur et un flux ascensionnel d'effluent à traiter. Dans la plupart des cas, les réacteurs sont inoculés avec des boues granulaires anaérobies traitées thermiquement. La plus grande difficulté étant alors de garantir des performances de production d'H₂ sur le long terme, l'activité de méthanogénèse s'installant au cours du temps. Ce procédé permet toutefois d'intensifier les réactions de production. Certains auteurs rapportent des productivités de l'ordre de 0.25 LH₂/L/h pour un temps de séjour de 8h [167]. L'un des désavantages est le temps de démarrage d'un tel système pouvant varier entre 150 et 300 j, ce qui exclut toute utilisation à plus grande échelle [180]. Afin de favoriser la granulation, des supports fixes peuvent être ajoutés (carriers), les performances rapportées atteignant alors près de 7.3 LH₂/L [182] jusqu'à près de 15 LH₂/L/h, productivité la plus élevée rapportée à ce jour dans la littérature [183], sur sucres simples. Des études ont depuis été menées sur eaux usées (voir Tableau 56).

EGSBr : ces procédés ont été développés pour limiter les effets hydrodynamiques de volume mort, de court-circuit pouvant exister au sein des UASBr, ceci en augmentant les vitesses ascensionnelles d'effluent à traiter (jusqu'à 4m/h) [180]. Ces procédés sont particulièrement adaptés à des effluents riches en hydrates de carbone, eg. les mélasses sucrières diluées. Guo et al. (2008) rapportèrent des performances de l'ordre de 0.7 LH₂/L/h à partir de mélasses d'origine industrielle pour un temps de séjour hydraulique de 2h et une concentration de 10 g/L. Des études ont également été menées sur substrats plus complexes, comme des lixiviats de centre de stockage de déchets municipaux avec des productivités de l'ordre de 0.1 LH₂/L/h (voir Tableau 56).

AFBR : Afin d'augmenter au maximum le taux de biomasse bactérienne fixée, des supports de cellule peuvent être ajoutés ou les microorganismes producteurs d'H₂, pas forcément retrouvée sous une forme fixée) peuvent être encapsulés dans des billes d'alginate. Ces procédés, dénommés AFBR, permettent

d'obtenir les productivités les plus élevées, jusqu'à près des valeurs de près de 7.6 LH₂/L/h pour des temps de séjours très court, de l'ordre de 0.25 h, sur sucre simple [180]. Toutefois, rapidement des phénomènes de dégradation du support ou de limitation par la transfert de matière peuvent en limiter les performances. Ces procédés montrent des performances tant en productivité qu'en rendement des plus intéressantes, mais ne sont encore étudiés qu'à l'échelle du laboratoire (voir Tableau 56).

Tableau 56. Performances de production d'H₂ rapportées dans la littérature en fonction de la technologie de réacteur utilisée, d'après Jung et al., 2011 [180])

Configuration de réacteur	Effluents/Déchets (Ef/De)	Temps de séjour hydraulique (h)	pH	Température	Performances de production d'H ₂		
					Productivité (LH ₂ /L.h)	Rendement	(unité)
CSTR	Ordures Ménagères et cartons (De)	29	5,8 à 6	60	0,2	46	[mLH ₂ /g _{COB}]
	Déchets agro-industriels (De)	6 à 18	5,5	35 à 37	0,05 à 0,1	24 à 38	[mLH ₂ /g _{VS}]
	Déchets restauration (De)	24 à 120	5 à 5.5	55	0,04 à 1,6	26 à 125	[mLH ₂ /g _{VS}]
	Glucose (Ef)	0.5 à 12	5,5 à 7	35 à 37	0,34 à 3,2 (-> 15,1)	0,3 à 2,2	[moleH ₂ /moleHexose]
	Amidon (Ef)	18	5,3	35	-	0,5	[moleH ₂ /moleHexose]
	Eaux usées agroindustrielles (Ef)	0,5 à 24	5,2 à 5,3	35	0,12 à 0,17	0,8 à 2,5	[moleH ₂ /moleHexose]
ASBR	Saccharose (Ef)	4 à 12	6,7	35	-	1,5	[moleH ₂ /moleHexose]
	Amidon (Ef)	18	5,3	35	-	0,2	[moleH ₂ /moleHexose]
	Déchets restauration (De)	24 à 42	5,5	-	0,11	81	[mLH ₂ /g _{VS}]
AnMBR	Glucose (Ef)	1 à 10	5,5 à 6,8	25 à 35	0,17 à 2,75	1 à 1,7	[moleH ₂ /moleHexose]
	Saccharose (Ef)	1 à 4	6,2 à 6,8	35	2,07	1,39	[moleH ₂ /moleHexose]
UASBr	Glucose (Ef)	5 à 24	-	70	0,5	2,47	[moleH ₂ /moleHexose]
	Saccharose (Ef)	2 à 30	4,4 à 6,7	25 à 40	0,1 à 7,3	0,75 à 1,7	[moleH ₂ /moleHexose]
	Eaux usées agroindustrielles (Ef)	2 à 24	4,5 à 6	20 à 55	0,16 à 2,76	1,78 à 2,14	[moleH ₂ /moleHexose]
EGSBr	Mélasses industrie sucrière (Ef)	1 à 6	-	-	0,71	1,95	[moleH ₂ /moleHexose]
	Eaux usées amidon (Ef)	4 à 24	3,9	30	0,07	-	[moleH ₂ /moleHexose]
	Lixiviat OMs (Ef)	6 à 24	5 à 5,5	35	0,09	-	[moleH ₂ /moleHexose]

Configuration de réacteur	Effluents/Déchets (Ef/De)	Temps de séjour hydraulique (h)	pH	Température	Performances de production d'H ₂		
					Productivité (LH ₂ /L.h)	Rendement	(unité)
AFBR	Glucose (Ef)	1 à 20	5,5	30 à 70	0,125 à 7,6	1,24 à 2,76	[moleH ₂ /moleHexose]
	Saccharose (Ef)	1 à 9	-	-	0,71 à 2,27	1,95 à 2,79	[moleH ₂ /moleHexose]

Plusieurs cas de procédés, de l'échelle semi-pilote à l'échelle pilote ont été rapportés dans la littérature. Fonctionnant dans des conditions les plus réelles possibles, les notes techniques suivantes permettent d'envisager les voies techniques d'investigation possibles pour de futurs démonstrateurs.

- **Note technique 1 : Semi-pilote hyperthermophile. culture pure, basé à Université de Wageningen, Pays-Bas (projet HYVOLUTION)**

Dans le cadre du projet Hyvolution, un procédé pilote de fermentation hyperthermophile a été construit et était destiné à être couplé à une étape de photofermentation (cf. chapitre précédent). Le procédé a été utilisé pour produire de l'hydrogène à partir de mélasses et jus concentré issus de l'industrie sucrière, de peaux de pommes de terre, de maïs et orge (plante entière) après traitement alcalin. L'unité a été installée dans les locaux de l'Université de Wageningen pour le compte d'A&F Business Unit [184].

L'utilisation de conditions hyperthermophiles ($> 70\text{ °C}$) se justifie par l'abandon d'une étape de stérilisation des substrats entrants, ces derniers pouvant contaminer la culture microbienne. Sous haute température, peu de microorganismes sont capables de résister et croître de manière compétitive.

Cette installation correspond à TRL que l'on peut estimer entre 4 et 5, sortant du laboratoire et fonctionnant en conditions simulées.

Caractéristiques du procédé :

- *Volume : 30L. En cours de projet, une unité pilote de 600L a été installée mais n'a fonctionné que transitoirement suite à des problèmes mécaniques (voir Figure 43).*
- *Type de procédé : Bioreacteur à lit fluidisé inverse (CFTB. Combined Fluidized and Trickling Bed Reactor)*
- *Alimentation : substrats bruts et prétraités (effluents)*
- *Température : 70°C*
- *Durée de fonctionnement : 25 j par essai (en mode continu)*
- *Temps de séjour hydraulique : 10 h*
- *Inoculé avec une souche extrêmophile de *Caldicellulosiruptor saccharolyticus*, son génome étant entièrement séquencé et ses voies métaboliques bien déterminées.*
- *Initialement complétement en nutriments (sources en azote et acides aminés. ammonium et extrait de levure), le milieu a été réduit à son strict minimum (substrat) sans perte de performances, même sur mélasses sucrières.*

Performances obtenues :

- *Sur mélasses (10 g.L^{-1}), les rendements moyens obtenus sont d'environ $2,8\text{ mole H}_2.\text{mole glucose équivalent}^{-1}$. Les productivités moyennes mesurées sont de l'ordre de $0,45\text{ LH}_2.\text{L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, les rendements de conversion en saccharose (sur mélasses) sont de l'ordre de 94 %.*
- *Sur jus épais issus de l'industrie sucrière (15 g.L^{-1}), 75% de conversion ont été obtenus avec une productivité de près de $0,7\text{ LH}_2.\text{L}^{-1}.\text{h}^{-1}$,*
- *Sur pelures de pommes de terre (10 g.L^{-1}), environ 85% de conversion ont été observés pour une productivité de près de $0,45\text{ LH}_2.\text{L}^{-1}.\text{h}^{-1}$.*
- *Enfin sur hydrolysats de tige d'orge prétraité en milieu alcalin ($12,5\text{ g.L}^{-1}$), 68% de conversion ont été observés, pour une productivité de près de $0,2\text{ LH}_2.\text{L}^{-1}.\text{h}^{-1}$.*

Dans ce procédé, quel que soit le substrat utilisé, la concentration en sucres entrante était particulièrement importante, notamment pour les hydrolysats. En effet, au-delà de 30 g.L^{-1} de sucres pour les mélasses, les performances de conversion de la biomasse était très fortement réduits. Dans les jus épais, une concentration maximale de $17,5\text{ g.L}^{-1}$ a été observée conduisant à un lessivage de la biomasse (TSH de 10 h).

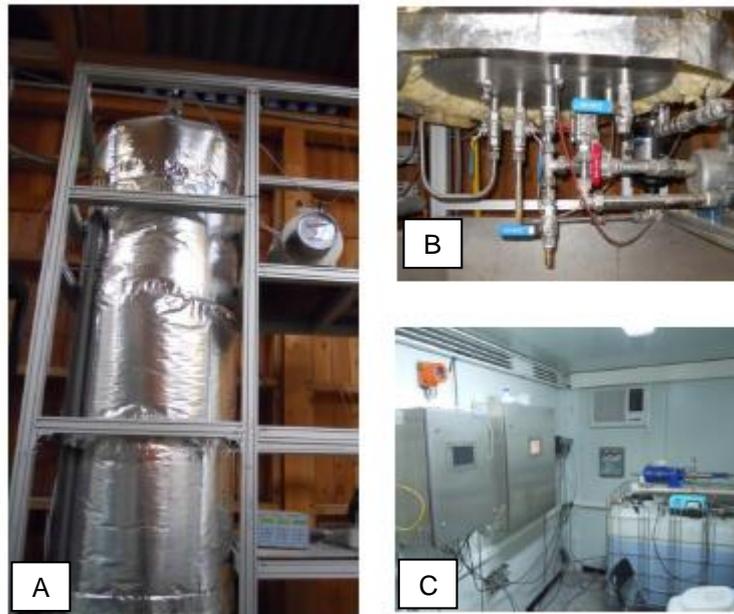


Figure 43. Pilote de fermentation sombre de 600L (CFTB, combined fluidized and trickling bed reactor) pour la production d'hydrogène à partir d'eaux usées issus de l'industrie sucrière. A. bioreacteur. B. Connexions techniques pour alimentation/soutirage. C. Analyseur de gaz en ligne et stock de substrats (mélasses)

- **Note technique 2 : Unité pilote mésophile. culture mixte sur résidus lignocellulosiques, basé à l'Université de l'Université Pays-de-Galles Sud, Glamorgan, UK**

Pionnier dans la production de biohydrogène couplé à la méthanisation, l'université de Glamorgan a récemment installé une unité pilote de production. Le procédé est actuellement en cours d'utilisation pour produire de l'hydrogène et du méthane en continu à partir de cultures intermédiaires et le principe a été validé sur des coproduits issus de la production de farine de blé.

A ce jour, les résultats rendus publics ont été réalisés dans une unité de laboratoire de 10L associé à des méthaniseurs de 25 L. Néanmoins, le pilote est installé et en cours de fonctionnement. Cette installation correspond à TRL que l'on peut estimer entre 6 et 7, en cours de validation à échelle réelle.

Caractéristiques du procédé pilote installé :

- *Volume du fermenteur : 1,25 m³. En cours d'exploitation, il est associé à un méthaniseur de 10 m³ (voir Figure 44).*
- *Type de procédé : Bioreacteur déchets solides*
- *Alimentation : Cultures intermédiaires*
- *Température : 35°C*
- *Inoculé avec des cultures mixtes (traitées thermiquement).*

Performances obtenues en réacteur de 10 L à l'échelle laboratoire :

- *En phase de prévalidation du pilote, le volume du fermenteur était de 10L pour 25L de méthaniseur. Les réacteurs ont été alimentés avec des co-produits issus de l'industrie de production de farine de blé.*
- *Le pH du fermenteur était de 5,5 et celui du méthaniseur de 7. La température était de 35°C. Le substrat utilisé est prétraité 24h à pH 11 pour une concentration entrante de 48 g/L.*
- *Le couplage H₂+CH₄ et CH₄ ont été comparé pour un temps de séjour total de 20j (18h+19,25j et 20j, respectivement).*
- *La productivité mesurée a été de 0,024 LH₂.L⁻¹.h⁻¹ pour un rendement de 10 mLH₂.gvs⁻¹, dans l'ordre de grandeur des essais laboratoire à plus petite échelle.*

Dans le cadre de ce couplage H₂ + CH₄, opéré sur substrat réel, la proportion d'H₂ au sein du biogaz total varie entre 15 et 20% du mélange H₂/CH₄ (hors CO₂), en continu, ce qui constitue une composition idéale d'Hythane® biologique (entre 5 et 20% d'H₂ dans le méthane). De plus, le gain énergétique mesuré (pour un même temps total de séjour) a été d'environ 38%. De plus la stabilité du procédé de méthanisation est fortement améliorée même en abaissant le temps de séjour à 12j. En effet, le fermenteur, plus robuste que le méthaniseur est moins sensible aux variations de charge en entrée. Pour un temps de séjour total de 12j, le couplage permet d'améliorer le gain énergétique de près de 18%.

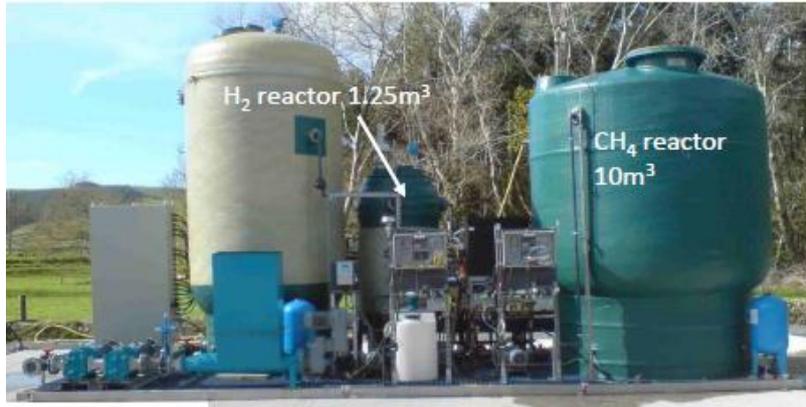


Figure 44. *Pilote de fermentation couplé à un méthaniseur fonctionnant sur cultures intermédiaires.*

- **Note technique 3 : Unité pilote thermophile. culture mixte. sur déchets de restauration + résidus alimentaires + papier/cartons. basé à Trévise, Italie**

Dans le cadre du projet VALORGAS « Valorisation of food waste to biogas » (EU FP7 2010-2013), une unité pilote $H_2 + CH_4$ a été installée à l'usine de traitement des eaux de la ville de Trévise (Italie) par l'université de Vérone, les substrats utilisés étant un mélange de déchets de restauration, de résidus alimentaires (fruits, légumes) et de papiers cartons. Cette installation correspond à TRL que l'on peut estimer entre 6 et 7, étant un prototype opéré dans un environnement quasi-final.

Caractéristiques du procédé :

- *Le dispositif pilote est composé de quatre parties (voir Figure 45) [53]:*
 - *un système de mélange des déchets et ajustement de la teneur en eau*
 - *un premier fermenteur de 200 L utiles, avec un temps de séjour de 3,3 j, relativement long pour un réacteur dédié à la production d'hydrogène*
 - *un second méthaniseur de 760 litres utiles, avec un temps de séjour de 12,6 j dédié à la production de méthane*
 - *Un séparateur de phase permettant de recycler les 'jus' et ré-inoculer le fermenteur de tête*
- *Alimentation : mélange de déchets de restauration, de résidus alimentaires (fruits, légumes) et de papiers cartons sous une charge de $17 \text{ kg}_{\text{vs}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$, la siccité du mélange est de l'ordre de 8 %*
- *Le pilote a été opérationnel sur plus de 90 jours (49 j avant d'atteindre l'état d'équilibre).*
- *Température des deux procédés : 55°C , $\text{pH} = 5,5-6$ (fermenteur) ; ~ 8 (méthaniseur)*
- *Auto-inoculation du procédé avec le substrat (pas de source extérieure en micro-organismes)*
- *Non complétement en nutriments*

Performances obtenues:

- *Sur le fermenteur, le rendement en hydrogène est de l'ordre de $67 \text{ mLH}_2 \cdot \text{g}_{\text{vs}}^{-1}$, et la productivité de $0,046 \text{ LH}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, correspondant à $1,1 \text{ m}^3 \text{H}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$, sur substrats réels non prétraités (hors broyage).*
- *Le méthaniseur présentait des performances de l'ordre de $0,076 \text{ LCH}_4 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, soit $1,1 \text{ m}^3 \text{CH}_4 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$*
- *Un biohythane (H_2/CH_4) composé de 13 % d' H_2 (hors CO_2) a été produit de manière continue sur presque 90j pour un débit de l'ordre de $1,6 \text{ m}^3 (H_2/CH_4) \cdot \text{j}^{-1}$ (hors CO_2). Le volume de biogaz total incluant le CO_2 est de : $2,6 \text{ m}^3 (H_2/CH_4) \cdot \text{j}^{-1}$ (40% du biogaz total est constitué de CO_2).*

Cette unité a permis également de démontrer la possibilité de produire un biohythane de manière durable. Toutefois, au fil du recyclage des jus issus du méthaniseur, une accumulation linéaire d'ammonium est observée avec des concentrations atteignant près de 2 g/L, devenant inhibitrice, les performances de production chutant de 1,1 à 0,7 $\text{m}^3 \text{H}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$ en fin d'expérimentation.

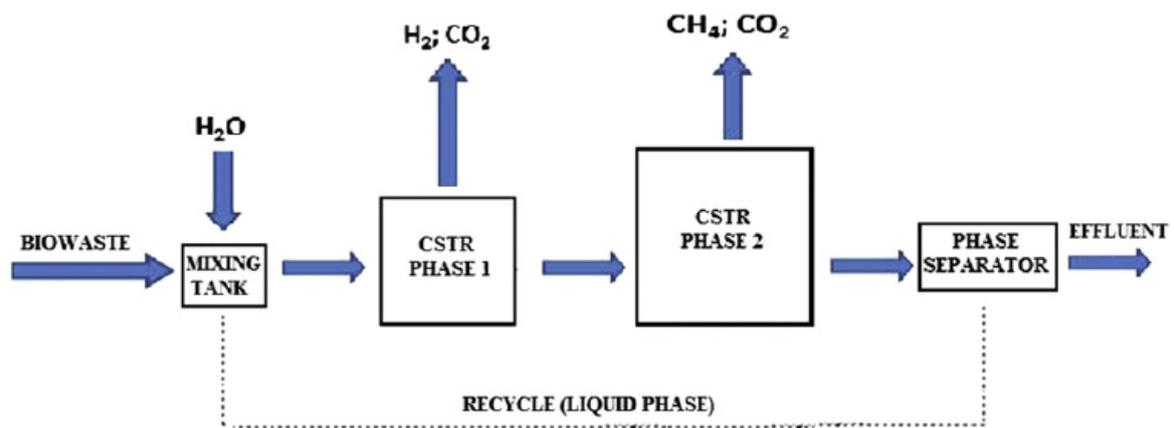


Figure 45. Schéma de principe de l'installation pilote (Site de Trévis) d'après Cavinato et al., 2012 [101]

- **Note technique 4 : Unité semi-pilote mésophile. culture mixte sur FFOMs basée à l'INRA-Narbonne, France**

Dans le cadre du projet PNRB PROMETHEE (2006-2010), « *Compréhension et optimisation de la PROduction par voie biologique en phase fermentaire de METHane et d'Hydrogène à partir de la fraction organique des dEchEts des ménages* », un réacteur semi-pilote de couplage H₂ + CH₄ a été conçu et testé sur substrats réels (fraction fermentescible des ordures ménagères FFOMs). Cette installation correspond à TRL que l'on peut estimer entre 5 et 6, en cours de validation sur substrats réels dans un but de démonstration et évaluation de la filière.

Caractéristiques du procédé :

- *Le dispositif pilote est composé de trois parties :*
 - *un système d'alimentation et de préparation des déchets solides, avec un système d'alimentation pour effluents permettant d'ajuster la teneur en solides et réaliser des co-traitements.*
 - *un premier fermenteur de 22 litres utiles, avec un temps de séjour court (11h), dédié à la production d'hydrogène*
 - *un second méthaniseur de 358 litres utiles, avec un temps de séjour long, pour la production de méthane.*
- *La particularité du procédé est de proposer une alimentation en utilisant la gravité (la sortie du fermenteur « tombe » dans le méthaniseur, ceci permettant de s'affranchir des difficultés de pompage et permettant de travailler à haute teneur en solides (vannes couperet entre chaque réacteur).*
- *Le méthaniseur est composé d'une partie supérieure capable de traiter les effluents à partir de biomasse fixée sur support, et d'une partie inférieure de décantation permettant d'allonger le temps de séjour des solides*
- *Le mode de fonctionnement, automatisé, est de type continu à alimentation séquentielle (temps de séjour de 11h et méthaniseur. découplage temps de séjour hydraulique (7 j) et temps de séjour des solides (60j)).*
- *Type de procédé : Réacteur Infiniment mélangé (agitation magnétique)*
- *Alimentation : Fraction Fermentescible des Ordures Ménagères (FFOMs)*
- *Température : 35°C*
- *Auto-inoculation du procédé avec le substrat (pas de source extérieure en micro-organismes)*
- *Non complétement en nutriments*

Performances obtenues:

- *Le pH du fermenteur était de 5,5 et celui du méthaniseur de 7. La température était de 35°C. Le substrat utilisé est broyé à 1mm mais non prétraité, pour une concentration entrante de 70 g.L⁻¹ (matière brute).*
- *Sur le fermenteur, le rendement en hydrogène est de l'ordre de 3.8 mLH₂.g_{VS}⁻¹, et la productivité de 0,012 LH₂.L⁻¹.h⁻¹, sur substrats réels non prétraités (hors broyage).*
- *Un biohythane (H₂/CH₄) composé de 20% H₂ (hors CO₂) a été produit sous un flux de 65 mLH₂.L⁻¹.h⁻¹ (hors CO₂), et du méthane sous un flux de 36 mLH₂.L⁻¹.h⁻¹ (hors CO₂) pour un rendement de 110 mLCH₄.g_{VS}⁻¹*

Cette unité a permis non seulement de démontrer la faisabilité d'une production continue de biohythane [185], mais également de valider le changement d'échelle de la taille laboratoire, à une taille semi-pilote (observation consistante avec l'ensemble des études rapportées dans la littérature). Dans ce cadre, quel que soit les intrants utilisés, la proportion d'H₂ dans le gaz final correspond à une composition idéale de biohythane (5-20% d'H₂), confirmant le potentiel de la filière de production.

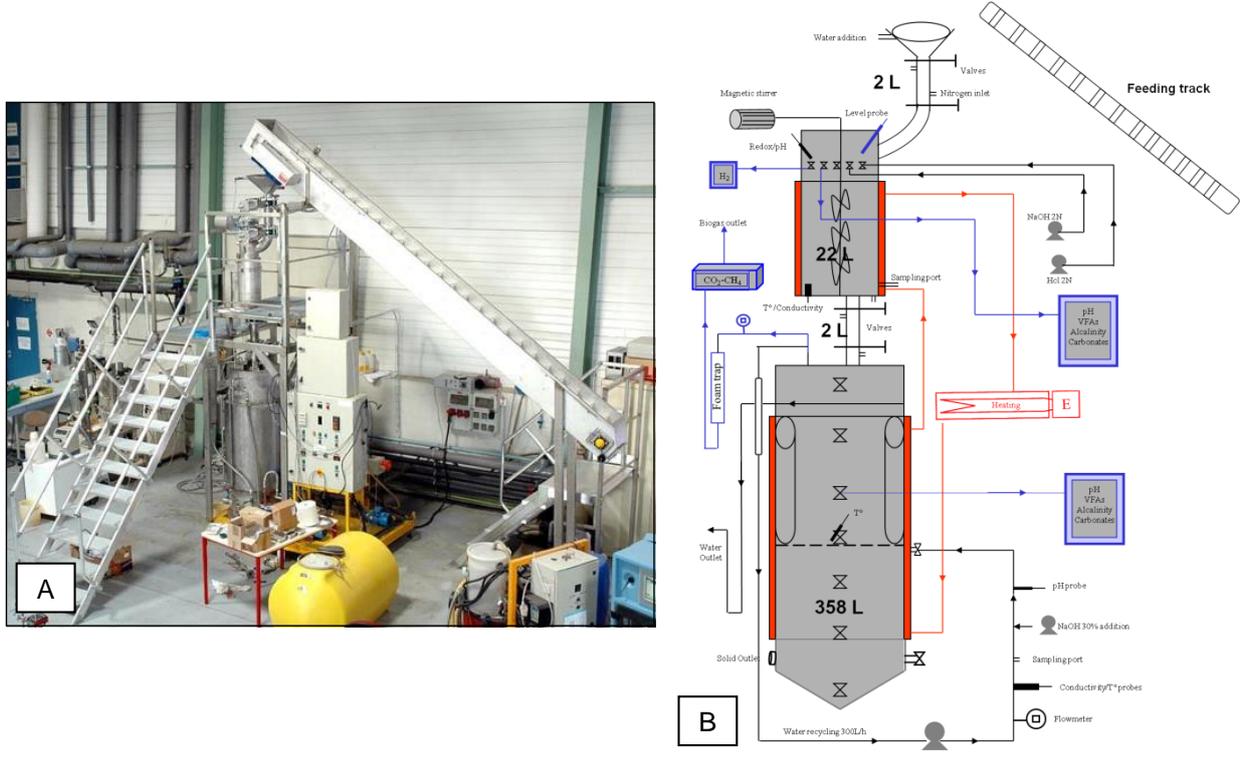


Figure 46. Vue générale du réacteur de production H₂ + CH₄ (digester) (A) et schéma de l'installation (B), composée d'un dispositif d'alimentation en déchets solides et des deux réacteurs en série.

- **Note technique 5 : Unité pilote mésophile. culture mixte. sur mélasses. basé à l'Institut de Technologie d'Harbin, Chine**

Cette unité est l'une des premières références installée à l'échelle pilote [161]. Cette unité s'intéresse à traiter des mélasses pour produire spécifiquement de l' H_2 . Cette installation correspond à TRL que l'on peut estimer entre 6 et 7, voire 8, étant un prototype opéré dans un environnement final.

Caractéristiques du procédé :

- Le dispositif pilote correspond à un réacteur infiniment mélangé de fermentation d'un volume de 2 m^3 pour $1,48\text{ m}^3$ de volume utile (voir Figure 47) [161].
- Alimentation en continu de mélasses, sous-produit de sucrerie, avec une charge variant de 3 à $86\text{ kg}_{\text{DCO}}\cdot\text{m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ avec un optimum obtenu à $35\text{-}55\text{ kg}_{\text{DCO}}\cdot\text{m}^3\cdot\text{j}^{-1}$. La concentration entrante initiale était de $3\text{ g}_{\text{DCO}}\cdot\text{L}^{-1}$ de sucres puis augmenté progressivement.
- Le temps de séjour hydraulique a varié entre 11h et 4h
- Le pilote a été opérationnel sur plus de 200 jours (49 j avant d'atteindre l'état d'équilibre).
- Type de procédé : Réacteur Infiniment mélangé (agitation mécanique)
- Température du procédé : 35°C , pH environ 4-5 (régulation du pH de l'alimentation à > 7)
- Inoculation du procédé avec des boues sans prétraitement
- Complémentation en azote et phosphore pour atteindre un ratio DCO:N:P de 200-300:5:1

Performances obtenues:

- A son régime optimal, les productivités obtenues du fermenteur ont atteint environ $5,6\text{ m}^3\text{H}_2\cdot\text{m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ équivalent à $0,233\text{ LH}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, soit l'une des productivités les plus élevées rapportées dans la littérature, ceci étant vraisemblablement lié à la nature du substrat utilisé (riche en carbohydrates).
- Le taux de dégradation était de 20% de la DCO initiale (pour les charges les plus élevées).

Cette unité pilote présente les résultats les plus performants à cette échelle, sur substrats réels, sur une période de production significative et stable.

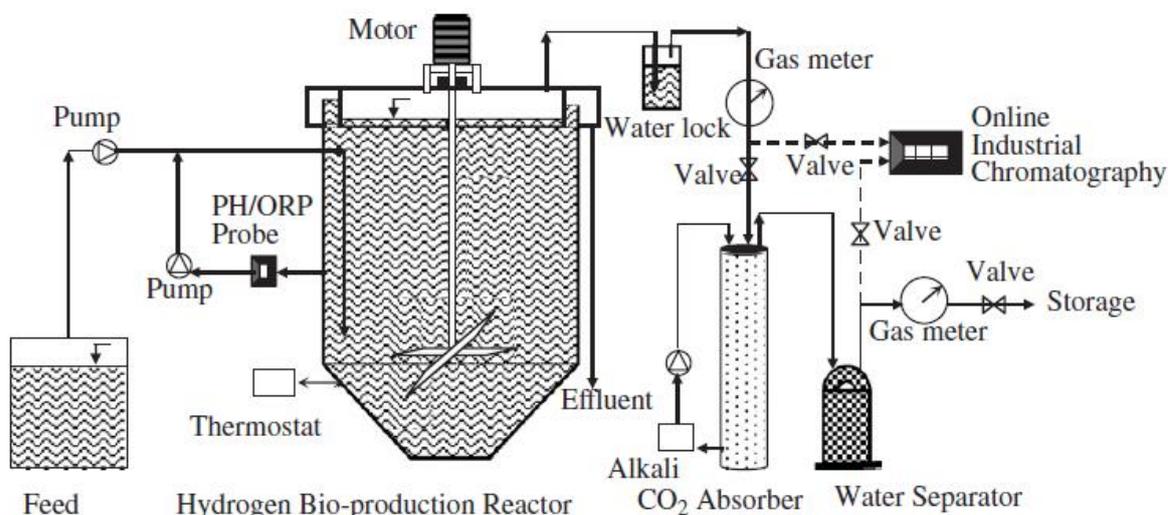


Figure 47. Schéma de principe de l'installation pilote (Institut Technologique d'Harbin), d'après Ren et al., [161]

- **Note technique 6 : Unité pilote mésophile. culture mixte. sur mélasses synthétiques. basé à l'Université de Feng Shia, Taiwan**

Cette unité pilote a été récemment mise en service sur le site de l'université de Feng Shia à Taiwan. Elle s'intéresse à traiter des mélasses synthétiques (saccharose en milieu contrôlé synthétique) pour produire spécifiquement de l'H₂. Cette installation correspond à TRL 4 et 5, sortant du laboratoire et fonctionnant en conditions simulées mais sur substrats synthétiques (et non réels)

Caractéristiques du procédé :

- *Volume du fermenteur: 400 L (Volume utile de 380L).*
- *L'unité est composée d'un tank de préparation de 500L où sont mélangées les solutions de substrat (saccharose) et de milieu synthétique (tampon nutriments).*
- *Type de procédé : CSTR avec un mélange mécanique fixé à 15 rpm*
- *Alimentation : mélasses synthétiques*
- *Température : 35°C*
- *Durée de fonctionnement : >60 j, en mode continu*
- *La charge organique est progressivement augmentée de 40 à 240 kg_{DCO}.m⁻³.j⁻¹ pour un temps de séjour hydraulique passant de 12h à 4 h, et une concentration de 20 à 40 kg_{DCO}.m⁻³.*
- *Inoculé avec une boue anaérobie, traitée thermiquement (100°C, 45 min.)*
- *Ajout de nutriments (N, P) dans un ratio DCO:N:P d'environ 750-1500:34:1*

Performances obtenues :

- *A son régime optimal, les productivités obtenues du fermenteur ont atteint environ 15,6 m³H₂.m⁻³.j⁻¹ (soit trois fois plus importante que le pilote d'Harbin) équivalent à 0,65 LH₂.L⁻¹.h⁻¹, soit la productivité la plus élevée rapportée à ce jour dans la littérature, à cette échelle. Ceci est vraisemblablement lié à la nature du substrat utilisé (saccharose) et à l'utilisation d'un milieu synthétique.*
- *Le taux de dégradation était de 86% de la DCO initiale (pour les charges les plus élevées).*
- *Le rendement de conversion est de 1,74 moleH₂.mole_{saccharose}⁻¹, soit 0,9 moleH₂.mole_{hexose} équivalent⁻¹.*

Cette unité pilote présente les résultats les plus performants à cette échelle, sur substrats synthétiques, et constitue une référence de comparaison, même si le rendement de conversion peut être amélioré. La période de production est également significative et stable.

Dans une étude publiée [186], les concepteurs et auteurs rapportent que l'efficacité énergétique de l'installation (ratio Ef = énergie récupérée sous forme d'H₂ / énergie consommée et nécessaire à sa production) pouvait être estimée à une valeur comprise entre 13,5 et 28,7. Ce ratio serait, selon les auteurs, largement favorable à la production d'H₂ par voie fermentaire par rapport aux procédés de production de bioéthanol (Ef compris entre 1,3 et 8) ou de biodiesel (Ef de 2,5).

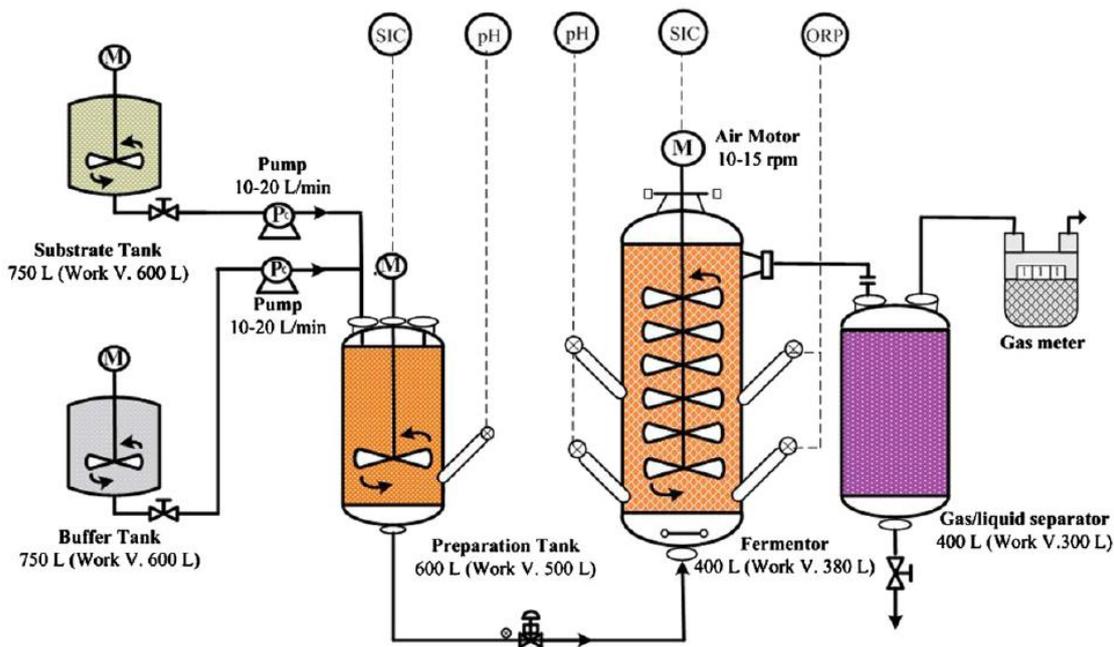


Figure 48. Schéma de principe de l'installation pilote (Université Feng Shia, Taiwan) d'après Lin et al. [186]

4.3.3 Procédés d'électrolyse microbienne

4.3.3.1 Introduction. Principes de fonctionnement

L'électrolyse microbienne est une adaptation du procédé d'électrolyse de l'eau dans lequel l'oxydation de l'eau à l'anode est remplacée par un processus d'oxydation de la matière organique à l'aide de microorganismes électroactifs ou exoélectrogènes. Ces microorganismes ont la capacité d'échanger des électrons avec une électrode. Ils ont été mis en évidence dans les piles à combustibles microbiennes ou MFC (de l'anglais Microbial Fuel Cells) parfois également appelées biopiles. A l'origine ces MFC permettaient de convertir en électricité de la matière organique oxydée à l'anode par ces microorganismes. Dans ce cas la réaction à l'anode correspond à une réduction d'oxygène en eau suivant le même mode de fonctionnement que dans les piles à combustible.

En 1994, Kreysa et al [187]. proposent de coupler un électrolyseur avec une MFC. Il s'agissait d'alimenter l'électrolyseur avec de l'électricité produite dans une pile microbienne par l'oxydation de formate par *Wolinella succinogenes* en présence d'un médiateur chimique, la 2-hydroxy-1,4-naphtoquinone. L'hydrogène est produit par électrolyse de l'eau conventionnelle.

Plus récemment, la production directe d'hydrogène par électrolyse microbienne a été découverte conjointement par deux équipes [55] [188]. Elle permet de convertir la matière organique en hydrogène avec des rendements de conversion de 67% à 100% du potentiel H₂ à partir de substrats organiques divers comme la cellulose, le glucose, le butyrate, le lactate, le propionate, l'éthanol ou l'acétate [182]. Les rendements obtenus sont bien supérieurs à ceux observés en fermentation (<33 %) [189].

Dans un électrolyseur microbien ou MEC (Microbial Electrolysis Cell), l'anode fonctionne comme dans une MFC avec l'oxydation de matière organique par des microorganismes électroactifs qui transfèrent leurs électrons à l'électrode. En revanche, la réaction à la cathode correspond à une réduction des protons en H₂ (cf. Figure 49). Cette réaction, contrairement à la réduction de l'oxygène en eau réalisée à la cathode dans les MFC, se produit à un potentiel rédox inférieur à la réaction à l'anode. Elle n'est donc pas spontanée comme dans une MFC mais nécessite un apport d'énergie électrique. Cet apport

est cependant très inférieur à celui mis en œuvre dans l'électrolyse de l'eau, l'essentiel de l'énergie étant apporté par l'oxydation de matière organique [72].

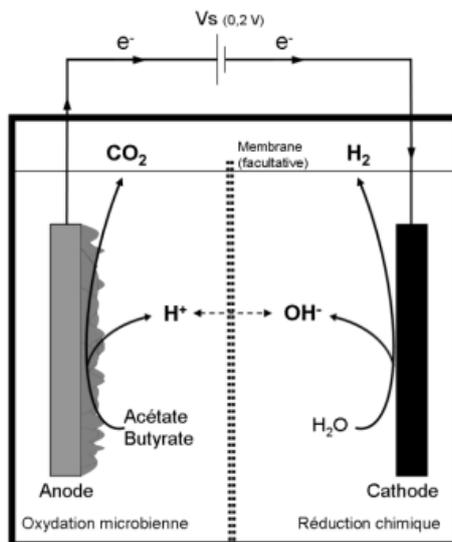


Figure 49. Schéma d'un électrolyseur microbien (MEC : "Microbial Electrolysis Cell") avec membrane échangeuse d'ions. Exemple d'utilisation de métabolites fermentaires (Acétate, Butyrate)

➤ Bases thermodynamiques et électrochimiques de fonctionnement des MEC

Pour qu'une réaction chimique ait lieu, il faut qu'elle soit thermodynamiquement favorable. Ceci est déterminé avec l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) de la réaction (ΔG_r) qui représente la variation des forces, hors pression, s'exerçant sur le système. L'énergie de Gibbs de la réaction doit être négative pour que la réaction se fasse spontanément. L'enthalpie libre de la réaction se calcule comme suit :

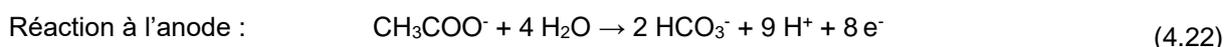
$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln(\Pi) \quad (4.20)$$

- avec :
- ΔG_r (J), l'enthalpie libre de la réaction, dans le sens de la réduction
 - ΔG_r^0 (J), l'enthalpie libre de la réaction dans les conditions standards ($T=298.15$ K, $P=1$ bar, [espèces]=1M)
 - R (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹), la constante des gaz parfaits
 - T (K), la température
 - Π , le rapport entre les activités des produits (oxydants) et des réactifs (réducteurs).

Par exemple, pour la réaction d'oxydation de l'acétate en bicarbonate, dans les conditions standards ($T=25^\circ\text{C}$, $P=1$ bar, $\text{pH}=7$), l'enthalpie libre de la réaction est :



Cette équation résulte des demi-équations d'oxydation et de réduction se réalisant respectivement à l'anode et à la cathode :



L'enthalpie standard de la réaction étant positive, une source d'énergie extérieure doit être apportée au système. Dans une cellule d'électrolyse microbienne, la réaction peut se faire grâce à l'apport d'énergie électrique. Pour que l'électrolyse microbienne se produise, il faut apporter une différence de potentiel supérieure à $\Delta G_r^0/nF$ où n est le nombre d'électrons transférés dans la réaction ($n=8$ ici) et $F=96485$ C/mole (électrons) est la constante de Faraday.

Cette valeur correspond à la tension d'équilibre (c'est-à-dire la différence de potentiels à l'équilibre), qui peut être calculée comme suit :

$$E_{eq} = -\frac{\Delta G_r^0}{nF} = -\frac{104.6 \times 10^3}{8 \times 96485} = -0.14 \text{ V} \quad (4.24)$$

La valeur du potentiel à l'équilibre de l'équation globale d'oxydation de l'acétate en bicarbonate se déduit des potentiels à l'équilibre des demi-équations d'oxydation et de réduction, respectivement à l'anode et à la cathode : $E_{eq} = E_C - E_A$.

Le potentiel à l'équilibre peut alors être calculé en utilisant les tables de potentiels standards des demi-équations d'oxydation et de réduction et en appliquant l'équation de Nernst qui définit pour un couple oxydant-réducteur de demi-équation : $x \text{ Ox} + n e^- = y \text{ Red}$, le potentiel à l'équilibre :

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Ox}^x}{a_{Red}^y} \right) \quad (4.25)$$

- avec :
- E (V), potentiel à l'équilibre du couple redox
 - E^0 (V), potentiel standard du couple redox mis en jeu dans les conditions standards ($T=298.15$ K, $P=1$ bar, [espèces]=1M)
 - R (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹), la constante des gaz parfaits
 - T (K), la température
 - $F=96485$ (C/mole (électrons)), la constante de Faraday
 - a_{Ox} et a_{Red} , les activités chimiques des oxydants et réducteurs de la demi-équation d'oxydo-réduction

D'où le potentiel à l'équilibre dans les conditions standards :

$$E_{eq} = E_C - E_A = (-0.414 \text{ V}) - (-0.279 \text{ V}) = -0.14 \text{ V} \quad (4.26)$$

Dans le cas de l'électrolyse de l'eau par voie purement chimique pour la production d'hydrogène, c'est l'oxydation de l'eau qui est réalisée à l'anode ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$) avec un potentiel standard de $E_A=0,82\text{V}$. Il faut donc fournir à minima :

$$E_{eq} = E_C - E_A = (-0.414 \text{ V}) - (0.82 \text{ V}) = -1.234 \text{ V} \quad (4.27)$$

L'énergie requise en électrolyse microbienne serait donc 8,7 (1,22/0,14) fois plus faible qu'en électrolyse de l'eau pour produire la même quantité d'hydrogène.

Les potentiels à chaque électrode, d'après leurs équations de Nernst, dépendent de la pression partielle de H_2 [190]. Dans les conditions standards, une augmentation de la pression partielle de 1 à 10 bars induit une modification du potentiel d'équilibre à compenser de -0,14 V à -0,17 V. Il en est de même pour une pression partielle en H_2 de 100 bars : $E_{eq} = -0,20$ V. Il apparait donc nécessaire, afin de ne pas limiter la production d'hydrogène et de permettre un meilleur rendement énergétique, de soutirer l'hydrogène à mesure qu'il est produit. De la même façon, il est possible d'augmenter le rendement de production en diminuant la pression partielle de H_2 (dégazage) [190].

En pratique, le potentiel à appliquer pour produire de l'hydrogène à la cathode est supérieur à 0,14V [188]. La première raison est l'utilisation d'une partie de l'énergie par les microorganismes électroactifs pour leur croissance et leurs besoins de maintenance. La seconde raison est la conséquence de la résistance ohmique du système et la présence de surtensions aux électrodes. Les pertes en énergie dans une MEC avec une cathode en tissu de carbone ont été caractérisées [182]. Un des défis à relever est donc de réduire ces pertes pour que le bilan énergétique de la MEC soit positif, ce qui nécessite que le potentiel appliqué soit inférieur à 0,6V [182]. Parmi les solutions possibles, la suppression de la membrane entre les compartiments anodique et cathodique permet de diminuer la chute ohmique mais elle favorise la conversion de l'hydrogène produit en méthane par des microorganismes méthanogènes [190] [72].

Le potentiel de la cathode E_c et donc le potentiel d'équilibre dépend également de la concentration en protons dans la solution, et donc du pH, qui lui-même tend à varier en cours de réaction. Alors qu'ils ne correspondent qu'à des concentrations faibles en protons, des pH autour de la neutralité sont néanmoins privilégiés à l'anode pour favoriser le développement des microorganismes électroactifs.

En pratique, le potentiel à l'anode pour un pH neutre étant généralement autour de -0,2V (ENH) ou inférieur suivant les conditions opératoires, la production d'hydrogène à la cathode sera possible à partir de potentiels appliqués de 0,22V. Dans la plupart des études, les MEC sont opérées à des potentiels entre 0,3 et 1,0 V (Liu et al., 2010). En dessous de 0,3V, la vitesse de production est faible et instable alors qu'au-delà de 1V, la dépense énergétique devient trop élevée. En comparaison, la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau nécessite des voltages appliqués bien supérieurs à 1,6V.

L'énergie récupérée sous la forme d'hydrogène dans une MEC peut être de 2 à 4 fois supérieure à l'énergie électrique fournie [191] [192].

➤ Calcul du rendement faradique du biofilm

Les performances de cellules d'électrolyse microbienne sont généralement exprimées en termes d'efficacité de conversion d'un substrat organique en hydrogène, de densité volumique d'hydrogène ou de productivité en hydrogène. Afin d'estimer un rendement de conversion, une estimation du rendement faradique de l'installation est nécessaire.

Dans un premier temps, le **nombre total théorique de moles produites** est calculé sur la base de l'abattement de DCO, selon [190] :

$$n_{th} = \sum_{substrats} b_{e^-/S} \cdot \Delta n_S \cdot V = \sum_{substrats} \frac{b_{e^-/S} \cdot \Delta S \cdot v_L}{M_S} \quad (4.28)$$

- avec :
- $b_{e^-/S} = 4$ mol/mol la production maximale d'électrons qu'il est possible de produire à partir du substrat (par oxydation totale du substrat),
 - V_L le volume du liquide dans le réacteur,
 - ΔS en g DCO/L le changement de concentration du substrat pendant un cycle batch,
 - $M_S = 82$ g/mol la masse moléculaire du substrat.

Pour convertir la DCO (gDCO/L) en moles d'acétate, un facteur de conversion de 1,067 gDCO/g acétate est utilisé.

Dans un second temps, le calcul du **nombre de moles d'hydrogène pouvant être converties** est basé sur le courant mesuré [190] :

$$n_{CE} = \frac{\int_{t=0}^t I dt}{2F} \quad (4.29)$$

- avec :
- $I=V/R_{ex}$ intensité de courant calculée à partir de la tension passant au travers d'une résistance
 - 2, utilisé pour convertir les moles d'électrons en moles d'hydrogène
 - $F = 96\,485\text{ C/mol }e^-$, la constante de Faraday
 - dt , l'intervalle de temps sur lequel n_{CE} est calculé

Le calcul du **rendement faradique** est alors défini comme suit [190] :

$$r_{CE} = \frac{n_{CE}}{n_{th}} = C_E \quad (4.30)$$

Avec : C_E le rendement faradique en % et n_{CE} : la quantité d'hydrogène potentiellement issue des électrons récupérés au niveau de la cathode.

Les rendements faradiques évoluent fortement en fonction du substrat et du milieu de culture, des microorganismes utilisés et des conditions opératoires, incluant les matériaux d'électrode, allant de quelques pourcents à près de 95% dans des systèmes de laboratoire.

➤ **Microorganismes électroactifs**

La capacité d'échanger des électrons avec une électrode est présente chez différents microorganismes. C'est principalement l'utilisation d'une anode comme donneur d'électrons qui a été étudié. Les mécanismes potentiels de transfert d'électrons à l'anode par les microorganismes ont fait l'objet de nombreux travaux menés sur des souches modèles comme *Geobacter sulfurreducens* ou *Shewanella oneidensis* et sont résumés sur la Figure 50 [193].

Dans les MFC et les MEC, on inocule le plus souvent les électrodes avec des communautés microbiennes complexes. Les communautés électroactives ont principalement été étudiées dans les piles microbiennes (MF) [194].

Quelques études comparatives ont montré que les populations à l'anode d'une MEC étaient différentes de celles présentes sur l'anode d'une MFC, principalement en raison de la différence de réaction à la cathode (réduction de l'oxygène en eau en MFC, des protons en hydrogène en MEC), mais également de la possible diffusion de l'oxygène ou de l'hydrogène du compartiment cathodique vers le compartiment anodique [195] [196].

Croese et al. (2013) ont analysé les communautés microbiennes d'anodes en feutre de carbone de 5 MEC par DGGE. Ils ont observé une grande diversité bactérienne et également des différences notables entre les échantillons d'anode et d'anolyte. En revanche, les populations d'archae étaient semblables pour tous les échantillons. Une analyse statistique a montré que la composition des communautés était fortement corrélée à la densité de courant mesurée. En particulier, une souche de *Clostridium sticklandii* était corrélée avec le courant, suggérant le rôle majeur de cette espèce.

La plupart des études ont été menées sur des MEC ou des MFC alimentées avec des substrats modèles simples comme le formate, l'éthanol, l'acétate, le propionate, le butyrate, le succinate, la lactate, le glucose ou la cellulose [197] [196]. Il n'y a que très peu d'informations sur l'effet de substrat complexes de type « eaux usées » sur les communautés microbiennes, en particulier pour les MEC [198].

Kiely et al. (2011a) [199] ont étudié la dynamique des populations lors d'un changement de fonctionnement de MFC à MEC avec des eaux usées agro-alimentaires. Ils ont observé des diversités plus élevées qu'avec des substrats simples et des changements des communautés lors du changement de fonctionnement. L'analyse d'un biofilm anodique de MEC alimentée avec des boues de STEP par pyroséquençage a mis en évidence une grande diversité avec à la fois des bactéries électroactives mais également des bactéries fermentaires, ces deux groupes travaillant en syntrophie. Cette synergie entre

bactéries électroactives et d'autres groupes fonctionnels a également été avancée par Liu et al. [200] qui ont caractérisé les communautés microbiennes lors de la reformation de biofilm sur une anode de MEC.

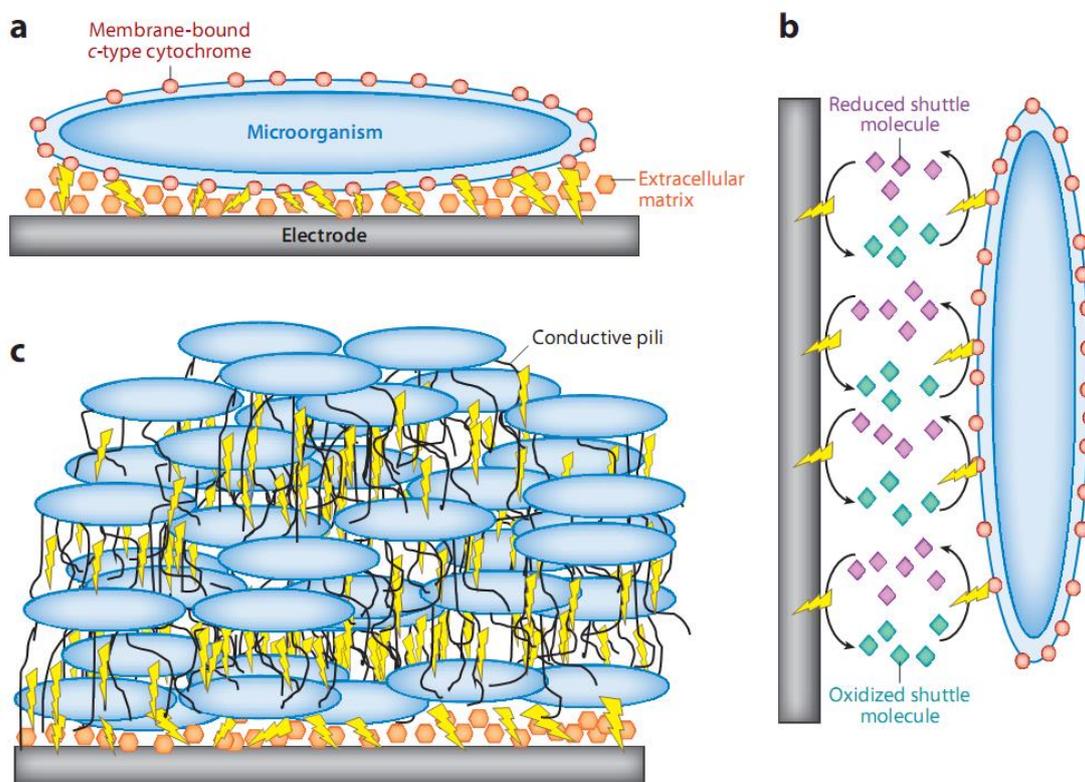


Figure 50. Mécanismes potentiels de transfert d'électrons aux électrodes.

- (a) Transfert d'électrons sur de courtes distances par les microorganismes étroitement associés à la surface de l'électrode par des protéines à activité rédox telles que des cytochromes de type c associées à la surface externe de la cellule ou dans la matrice extracellulaire.
- (b) Transfert d'électrons via la réduction de molécules navettes solubles libérés par la cellule. Les molécules navettes oxydées sont réduites à l'extérieur de la membrane et les molécules réduites donnent des électrons à l'électrode.
- (c) Transport d'électrons sur de longues distances à travers un biofilm conducteur par des pili-conducteurs associé à un transfert court comme sur le schéma (a) [193].

➤ Matériaux d'électrodes

La plupart des travaux publiés utilisent des anodes en carbone en raison de leur bonne conductivité, leur biocompatibilité, les nombreuses formes disponibles, des surtensions suffisamment faibles et un prix abordable [190]. L'utilisation de matériaux offrant des surfaces spécifiques élevées permet d'augmenter la surface disponible à la colonisation par le biofilm électroactif et donc les performances du système. Ces matériaux comprennent des granules de graphite, des brosses de graphite, du feutre de graphite, du tissu de carbone et du papier carbone [72].

La cathode, similaire à celle d'un électrolyseur à eau, est constituée d'un catalyseur métallique et d'un matériau support. Le platine est connu comme étant le meilleur catalyseur de cette réaction et il est largement utilisé dans le MEC [72]. Son coût élevé a cependant poussé à la recherche de catalyseurs sans métaux précieux pour les procédés d'électrolyse chimique. Les résultats sont toutefois difficiles à extrapoler aux MEC en raison de conditions physico-chimiques différentes : conditions très acides ou alcalines d'un côté, neutres pour les MEC. Des catalyseurs bon marché adaptés aux MEC ont récemment été testés avec succès comme des oxydes de nickel, des alliages à base de nickel, le

carbure de tungstène ou de l'acier inox [201]. L'utilisation de ces métaux non précieux est de 10 à 100 fois inférieure à celui du platine.

Cathode abiotique

Cheng et Logan (2011) [196] ont obtenu une productivité de $17,8 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3 \cdot \text{j}$ avec une anode en brosse de fibres de graphite et une cathode en tissu de carbone contenant du platine comme catalyseur. Jeremiasse et al. (2010a) [202] ont atteint $50 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3 \cdot \text{j}$ avec une cathode en mousse de nickel.

Biocathode

Dans ce cas, la cathode est également colonisée par un biofilm qui va catalyser la réduction des protons en hydrogène. La première biocathode a été proposée par Rozendal et al. [203]. Si les biocathodes ont l'avantage d'être bon marché et insensibles à la corrosion, la production d'hydrogène est généralement inférieure d'un facteur 10 à celle obtenue avec un catalyseur métallique [203] [204] [205]. La productivité la plus élevée à ce jour a été obtenue par Jeremiasse et al. (2012) [206] avec $2,2 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3 \cdot \text{j}$ à un potentiel de cathode de $-0,7 \text{ V}$ (vs ENH).

De plus, en termes de rendement en hydrogène à la cathode (électrons de l'anode récupérés sous la forme d'hydrogène à la cathode), les biocathodes sont inférieures aux cathodes catalysées par des métaux qui atteignent 93% avec du nickel (Jeremiasse et al., 2012) [206] et jusqu'à 96% avec du platine [194]. Récemment, Battle Vilanova et al. (2014) ont comparé le fonctionnement de deux MEC, l'une avec une cathode biotique, l'autre avec une cathode abiotique, dans une large gamme de potentiels appliqués à la cathode ($-0,4$ à $-1,8 \text{ V}$ vs ESH). Dans les deux cas, la vitesse de production d'hydrogène augmente avec la baisse du potentiel appliqué. La MEC à biocathode présente de meilleures performances en termes d'hydrogène produit par kWh consommé.

➤ Configuration

Comme les piles microbiennes (MFC), les électrolyseurs microbiens (MEC) peuvent être constitués d'une chambre unique (Figure 3A) ou de deux compartiments séparés par une membrane (Figure 3B) [190]. La configuration la plus utilisée est celle à deux compartiments [72].

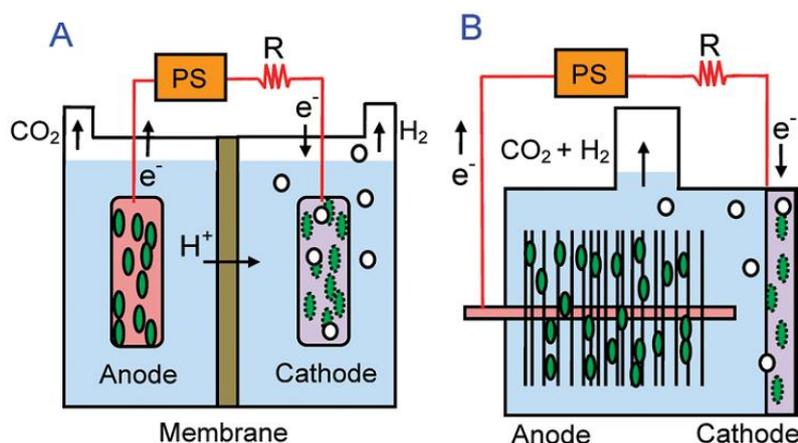


Figure 51. Schéma de MECs à deux compartiments séparés par une membrane (A) et à un compartiment avec une anode en brosse (B). PS : Power Supply [190]

Différents types de membranes peuvent être utilisés, en particulier les membranes échangeuses de cations (CEM en anglais) telles que les membranes Nafion, CMA-7000 et Fumasep FKE, les membranes échangeuses d'anion AEM) comme la membrane AMI-7001, les membranes bipolaires ou les membranes mosaïques [157]. L'avantage de l'utilisation d'une membrane est d'éviter les interférences entre les réactions anodiques et cathodiques (telles que la consommation de l'hydrogène

à l'anode), d'assurer la pureté de l'hydrogène produit et de jouer le rôle de séparateur permettant d'éviter les courts-circuits [157]. Mais l'utilisation d'une membrane présente également des inconvénients tels que des résistances au transfert des ions pouvant générer des variations importantes de pH et une perte de potentiel [207].

Il existe également des configurations avec une chambre anodique liquide et une chambre cathodique gazeuse utilisant une cathode à diffusion gazeuse. L'hydrogène est ainsi directement libéré dans une phase gazeuse, ce qui réduit la résistance au transfert de masse. Tartakovsky et al. (2009) ont ainsi développé une MEC alimentée en continu et constituée d'un compartiment anodique liquide avec une anode en feutre de carbone et d'une cathode à diffusion gazeuse. Une production maximale de 6,3 L H₂/L.j a été obtenue sous une tension appliquée de 1V avec une alimentation en acétate.

Si l'utilisation d'une MEC à un seul compartiment permet de s'affranchir de la résistance générée par la membrane et de diminuer le coût lié à la membrane, elle est confrontée à une difficulté importante qui est la consommation de l'hydrogène par certaines populations microbiennes, en particulier les méthanogènes qui convertissent l'hydrogène en méthane [194].

Différentes techniques ont été testées avec plus ou moins de succès pour prévenir cette production de méthane comme l'exposition périodique des cathodes à l'air [194].

4.3.3.2 Exemples d'applications et performances

Les premiers essais d'utilisation de MEC pour produire de l'hydrogène en traitant des effluents organiques ont été réalisés dans l'équipe de Bruce Logan sur des prototypes de très petite taille. En 2009, Wagner et al. [208] ont utilisé une MEC à l'échelle du laboratoire pour traiter des effluents d'élevage porcin en mode discontinu. Ils ont produit 0,9-1 m³ H₂/m³.j en éliminant jusqu'à 72 % de la DCO. Le gaz produit contenait jusqu'à 77 % d'hydrogène mais également jusqu'à 13 % de méthane.

Lalauette et al. (2009) [209] ont couplé un réacteur de fermentation avec une MEC pour traiter de la lignocellulose de cannes de maïs ou du cellobiose. Des rendements en hydrogène de l'ordre de 1L H₂/g DCO et 1L H₂/L.j ont été obtenus.

Cusick et al. (2010) [210] ont évalué les capacités de traitement et de récupération d'énergie de MFC et de MEC traitant des effluents vinicoles et des eaux résiduaires urbaines et ont conclu que la production d'hydrogène pourrait être viable économiquement.

Cusick et al. (2011) [211] ont alors publié la première étude pilote réalisée avec une MEC de 1000L traitant des effluents vinicoles en Californie (Figure 53). Le réacteur comprenait 144 paires d'électrodes réparties en 24 modules. Le développement du biofilm électroactif a nécessité 60 jours, ce qui est plus long que ce qui est observé dans les essais en laboratoire, essentiellement en raison de l'absence d'AGV dans l'alimentation, d'un pH bas et d'une température basse et variable. Le contrôle de ces différents paramètres a permis d'améliorer les performances en termes de courant produit avec un maximum de 7,4 A/m³ à la fin des essais après 100 jours de fonctionnement à un potentiel appliqué de 0,9 V. La production de gaz a atteint un maximum de 0,19±0,04 L/L.j. Cependant, en l'absence de membrane, l'hydrogène produit était directement converti en méthane (86±6 % du gaz produit) par des méthanogènes hydrogénotrophes.

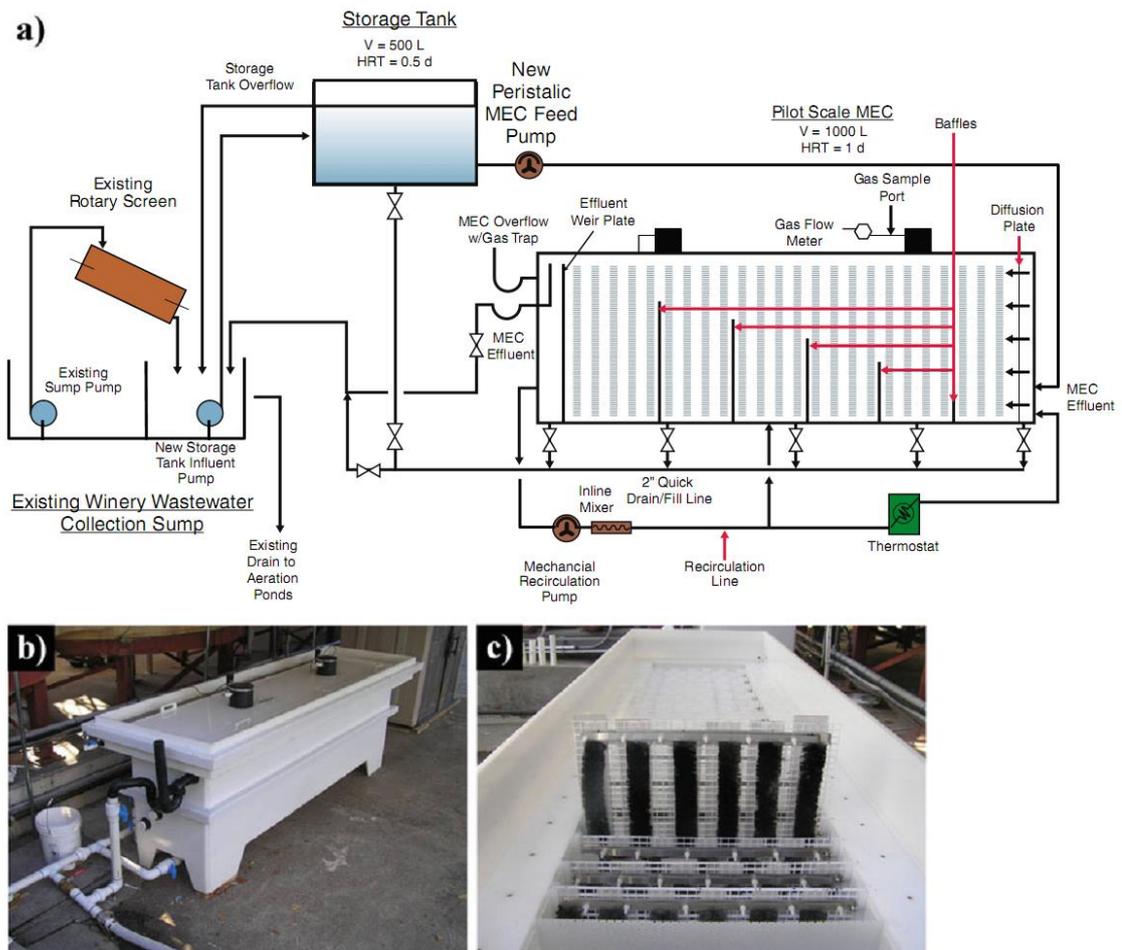


Figure 52. a) Synoptique du procédé de 1000L traitant des effluents vinicoles

b) Vue d'ensemble du réacteur,

c) orientation des modules dans le réacteur. (Cusick et al., 2011 [211])

En 2011, une MEC de 120 l a été installée par l'équipe de Tom Curtis (Université de Newcastle, UK) sur une station d'épuration urbaine dans le nord de l'Angleterre et alimentée avec l'eau usée brute sans régulation de température (cf. 4.3.3.3 Note technique 1). Il a fonctionné pendant 12 mois, incluant l'hiver à des températures descendant jusqu'à 6 °C. La charge appliquée était de 0,14 kgDCO³.j, légèrement inférieure aux charges appliquées classiquement dans les stations à boue activée à faible charge. Le coût énergétique était de 2,3 kJ/gDCO, ce qui est inférieur aux valeurs calculées pour les boues activées (2,5-7,2 kJ/gDCO). Le réacteur a produit l'équivalent de 0,15 L H₂/ L.j [212] en convertissant 70% de l'énergie électrique fournie. Cette étude est la première « proof of concept » mettant en évidence la faisabilité du traitement d'une eau usée urbaine en MEC à température ambiante.

Ces résultats ont permis de développer un nouveau prototype installé sur une autre station du nord de l'Angleterre. Le procédé a été modifié pour réduire les pertes en hydrogène, optimiser le flux pour éviter les courts-circuits et l'accumulation de boues. La surface d'anode a été augmentée de 90% pour le même volume par rapport au précédent pilote [213]. Comme pour le pilote précédent, la MEC est composée de cassettes amovibles disposées dans la cuve de façon à optimiser le flux d'eau. Chaque cassette comprend une anode en feutre de carbone et une cathode en laine d'acier inoxydable et un séparateur moins onéreux que les membranes Nafion utilisées classiquement dans les procédés de laboratoire [213].

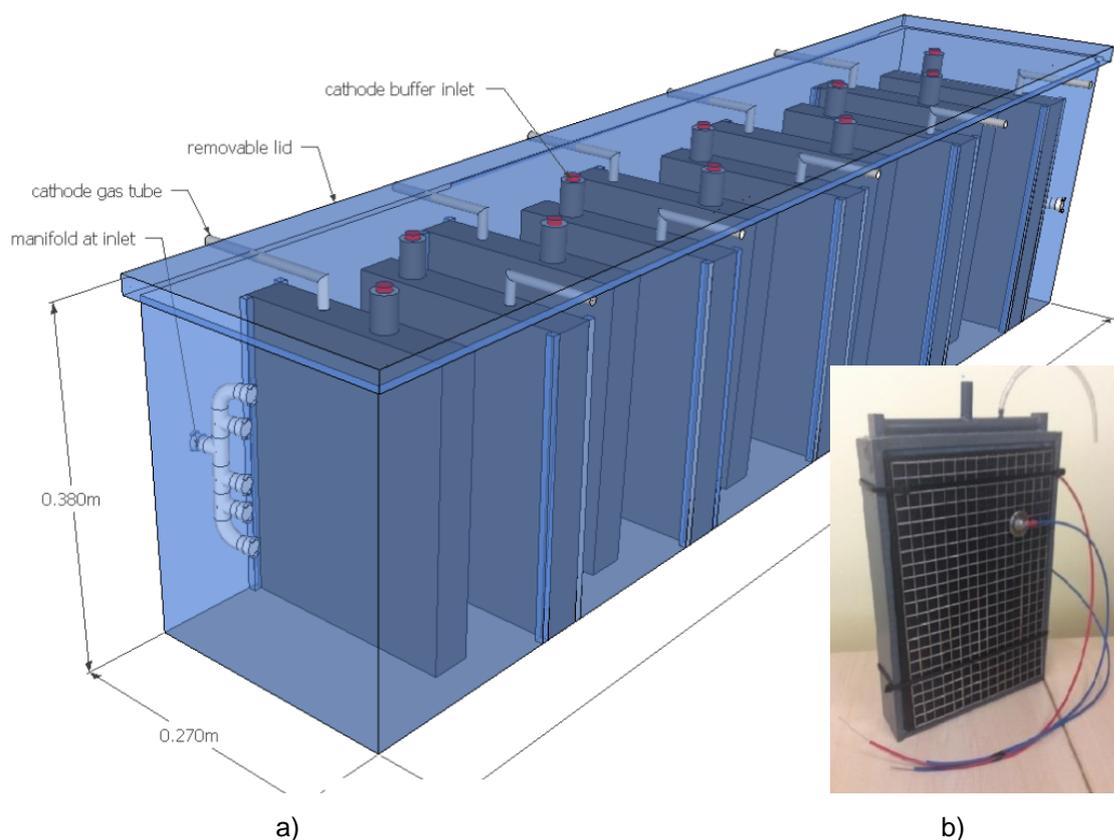


Figure 53. a) Schéma du prototype de MEC de 120L comprenant 8 10 modules (cassettes) développé par le groupe de T. Curtis.
 b) Vue d'un module [214]

Enfin, Escapa et al (2012) [214] ont réalisé une analyse économique sur l'intégration d'une MEC dans une station d'épuration d'eaux résiduaires urbaines. Ils ont estimé que pour une MEC fonctionnant à une densité de courant de $5A/m^2$ d'anode et une consommation énergétique de $0,9 kWh/kg DCO$, un coût d'investissement de $1220€/m^3$ de compartiment anodique pouvait être établi comme valeur cible permettant d'atteindre le seuil de rentabilité au bout de 7 ans.

➤ Perspectives

A ce jour, les principales pistes d'amélioration des MEC sont l'augmentation de la vitesse de production d'hydrogène et la réduction de la consommation énergétique [72]. Cela passe notamment par l'augmentation des performances des biofilms anodiques, le développement de matériaux de cathode plus performants et d'architectures évolutives permettant de réduire la résistance interne élevée liée aux conditions de pH neutre. Le développement de prétraitements performants à bas coût permettrait d'élargir le champ d'application des MEC aux biomasses lignocellulosiques [72].

4.3.3.3 Note technique 1 : exemple de l'Unité Pilote de l'Université de Newcastle (GB)

Un électrolyseur microbien pilote a été installé sur une station d'épuration dans le nord de l'Angleterre. Il permet de traiter les eaux usées grâce à l'activité microbienne à l'anode et de produire de l'hydrogène par réduction des ions H⁺ à la cathode sous l'action d'un courant électrique. Ce pilote est développé par l'équipe de Tom Curtis de l'Université de Newcastle [215] [216].

Cette installation est à ce jour le procédé bio-électrochimique le plus avancé en termes de TRL que l'on peut estimer entre 5 et 6.

Structure :

- 6 cassettes indépendantes fonctionnant en série
- Anodes : 2 anodes en tissu de carbone par cassette, 16,4 m²/m³ de réacteur
- Collecteurs : acier inoxydable
- Cathodes : laine d'acier inoxydable, 3,4 m²/ m³ de réacteur
- Rapport de surfaces anodes/cathode : 5 :1
- Membranes : simple séparateur Rhinohide®

Caractéristiques :

- Volume : 120L dont 88 de volume utile
- Potentiel appliqué : 1,1V
- Alimentation : eau usée urbaine brute (après dessablage)
- Température de l'alimentation : 1° C. 22 °C
- Durée de fonctionnement : 1 an
- Production moyenne d'hydrogène : 0,6 L/j
- Rendement Faradique moyen : 41 %
- Niveau d'industrialisation (TRL) : 5 (Validation du composant et/ou du système dans un environnement significatif)

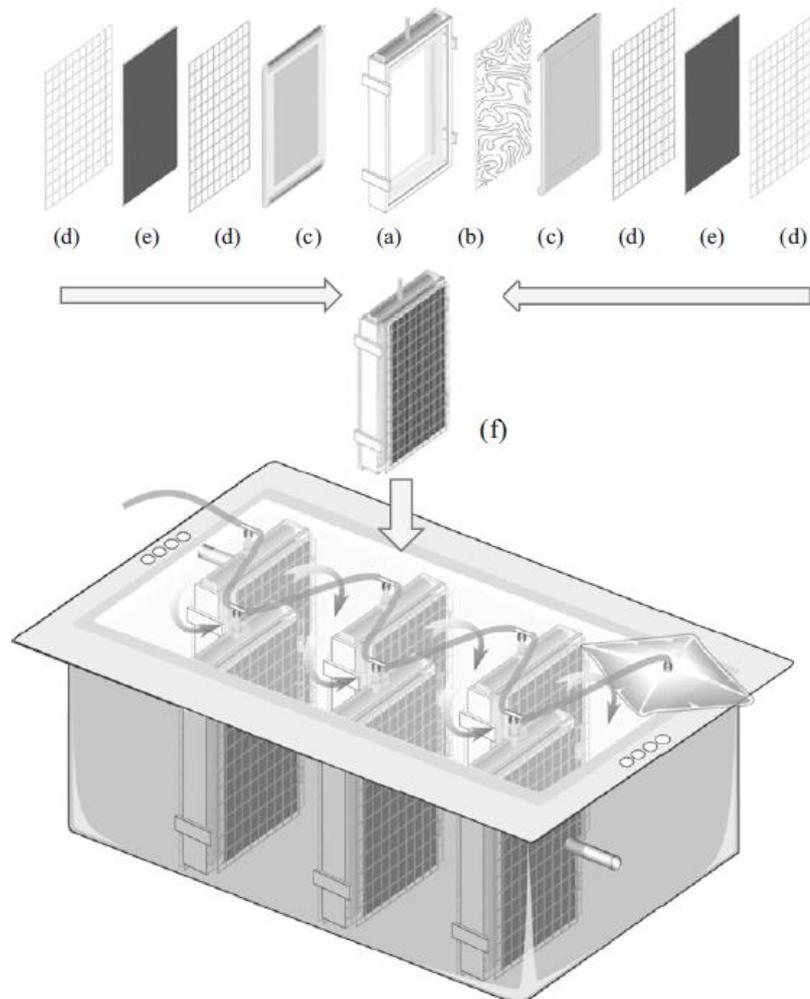


Figure 54. Schéma de l'électrolyseur microbien a) armature extérieure, b) cathode en laine d'acier c) membrane Rhinonide® fixée sur un cadre en PVC d) grillage en inox et e) anode avec collecteur de courant en grillage métallique. Ces composants assemblés forment un module simple f) dont 6 sont placés dans le réacteur pour constituer l'électrolyseur [215]

Performances de l'électrolyseur microbien pilote

Un électrolyseur microbien d'une centaine de litres a été installé sur une station d'épuration du nord de l'Angleterre afin de le tester en conditions réelles d'alimentation et de température [215] [216]. Cet électrolyseur est constitué de 6 cassettes, comme indiqué dans la fiche technique et la Figure 54. Le pilote, alimenté en eau usée brute, a été suivi pendant 1 an. Les performances mensuelles sont indiquées dans le Tableau 57 et la Figure 55.

L'énergie récupérée est le pourcentage de l'énergie électrique introduite dans le système qui est récupérée sous la forme d'hydrogène. Le rendement faradique d'un électrolyseur microbien est le rapport de la quantité d'hydrogène pouvant être récupérée à partir de la quantité de courant mesurée sur la quantité maximale d'hydrogène pouvant être produite calculée sur la base de la DCO consommée [217].

Tableau 57. Données moyennes de performances mensuelles de l'électrolyseur et température de l'eau usée durant l'année de fonctionnement (Heidrich et al., 2014)

Mois	Energie récupérée %	Production d'hydrogène (L/jour)	Elimination de la DCO* %	Rendement faradique %	Température de l'eau usée (°C)		
					Moy	Min	Max
Juillet	37,5	0,7	63,1	29,3	16,4	8,5	22,5
Août	64,5	1,2	31,3(38,8)	51,1	16,5	12,0	23,4
Septembre	60,8	0,9	31,7(36,7)	46,7	14,2	9,3	18,5
Octobre	52,1	1,1	15,2(29,5)	46,1	12,9	8,0	16,4
Novembre	42,4	0,7	1,8(50,3)	33,1	10,1	4,5	14,0
Décembre	40,6	0,6	24,0(37,2)	35,2	7,0	4,0	10,3
Janvier	40,7	0,3	13,5(65,6)	27,7	6,3	1,1	9,7
Février	66,8	0,5	59,3	51,3	7,3	2,3	12,3
Mars	66,3	0,3	40,8	51,9	13,6	9,5	18,7
Avril	44,6	0,3	5,3(36,5)	36,0	12,8	9,2	17,4
Mai	56,4	0,5	12,6(37,4)	44,7	13,4	9,7	18,4
Juin	52,7	0,3	48,2	39,8	15,1	13,1	16,7
Juillet	42,8	0,5	41,0	42,4	17,1	15,5	18,3
Moyenne	48,7	0,6	29,8(44,5)	41,2	12,5	8,2	16,7

* De fréquents problèmes de pompage ont causé des problèmes sporadiques de pompage de boues concentrées dans le réacteur, causant des valeurs négatives d'élimination de la DCO. Les données entre parenthèses sont les moyennes corrigées de ces valeurs négatives.

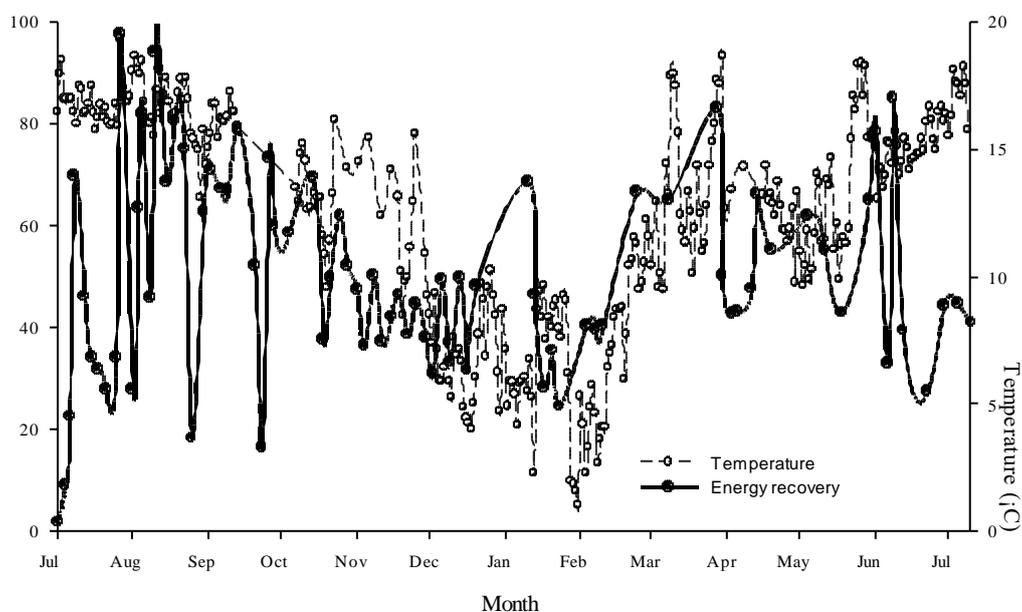


Figure 55. Température de l'eau usée (pointillés) et récupération d'énergie (trait continu) dans le réacteur d'électrolyse microbienne durant un an de fonctionnement.

Compte tenu des surtensions du système, le potentiel appliqué de 1,1 V correspond à une ddp entre les électrodes de 0,5 V, très inférieure à celle nécessaire pour produire de l'hydrogène par électrolyse de l'eau (1,23 V à 25 °C).

Le fonctionnement du système à des températures très basses peut s'expliquer par l'utilisation des eaux usées comme source d'inoculum, les bactéries de ces eaux usées étant déjà adaptées aux basses températures. De façon étonnante, il n'y a pas de relation significative entre la température et la performance de l'électrolyseur. Cette relation, si elle existe, est sans doute masquée par les faibles performances globales de l'électrolyseur avec une production moyenne de 0,007 m³H₂/m³ réacteur/jour. C'est la moitié de la performance nécessaire pour rendre le procédé neutre en énergie, ce qui semble un objectif réaliste. Cette production d'hydrogène ne représente que 1,6 % de l'hydrogène potentiellement disponible dans l'eau usée. La marge de progression, essentiellement liée à des progrès dans le design de l'électrolyseur, est donc élevée. Cela est confirmé par l'hétérogénéité des performances des 6 modules constituant l'électrolyseur.

Une dégradation des performances a été observée au cours du temps, sans doute liée à une augmentation de la surtension causée par l'accumulation de biomasse inactive à l'anode et à un encrassement de la membrane et des connections métalliques. Le rendement faradique de 41,2 % indique que des pertes en oxygène sont probables dans le système. La limitation de ses pertes est un des challenges pour l'amélioration du design de l'électrolyseur.

Malgré des performances décevantes, l'électrolyseur microbien développé a permis de tester la robustesse du système dans des conditions réelles. Ces résultats sont malgré tout très encourageants car la marge de progression essentielle concerne le design et l'agencement des modules pour éviter l'augmentation de la surtension et l'encrassement du système alors que d'un point de vue microbiologique, la grande robustesse des biofilms a été mise en évidence.

Microbiologie de l'électrolyseur microbien

Les anodes ont été caractérisées lors du démontage du pilote après un an de fonctionnement par une technique de séquençage haut débit [216]. Les résultats sont présentés ci-dessus.

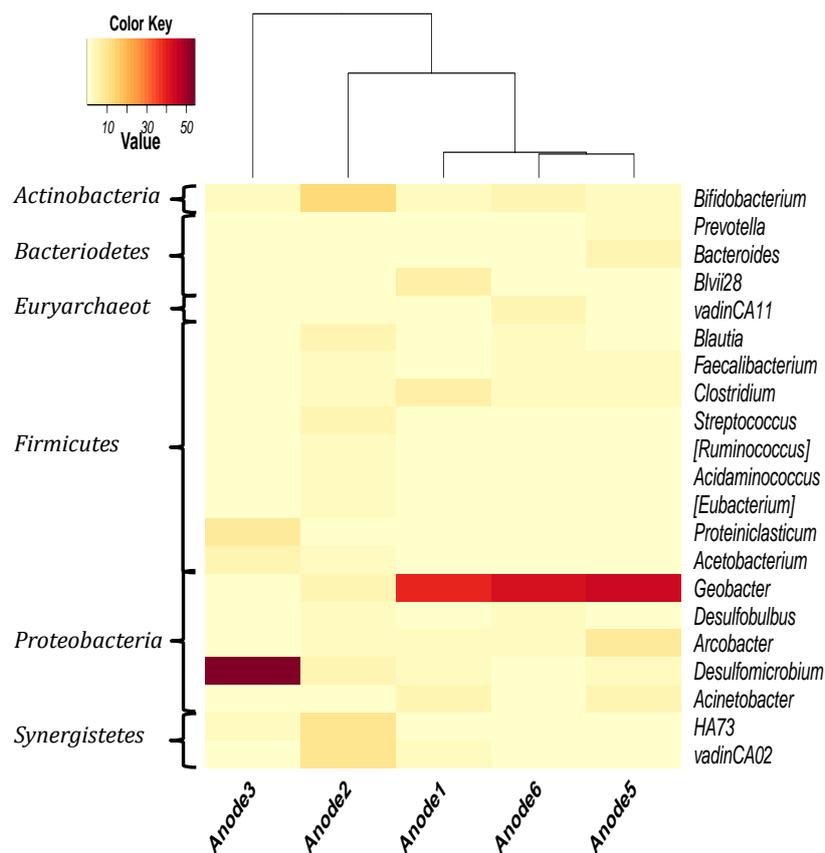


Figure 56. Carte des OTUs présents à une abondance relative d'au moins 2% dans au moins un des échantillons. L'échelle de couleurs va de 0% à 50% d'abondance relative. Le classement des anodes est basé sur la classification hiérarchique présentée dans le dendrogramme en haut de la figure [216].

De façon étonnante, les anodes 2 et 3 qui ont présenté les meilleurs résultats sont celles pour lesquelles la concentration en *Geobacter*, seul organisme électroactif connu trouvé lors du séquençage, est la plus faible. Aucune corrélation n'a pu être établie entre la proportion de *Geobacter* et les différents critères de performance des anodes. En revanche, une corrélation a pu être établie entre ces performances et la présence d'un certain nombre de bactéries hydrolytiques et fermentaires (Carnobacteriaceae; Bifidobacteriaceae *Bifi*; Clostridiaceae *Proteiniclasticum*; Dethiosulfovibrionaceae; Clostridiales; and Dethiosulfovibrionaceae HA73). Les processus d'hydrolyse et de fermentation pourraient donc être limitants dans le fonctionnement de l'électrolyseur alimenté avec de l'eau usée brute.

4.3.3.4 Note technique 2 : exemple de l'unité pilote de traitement d'effluents (Université de l'état de Pennsylvanie, USA)

Un électrolyseur microbien pilote de 1000 litres a été construit et testé pour le traitement d'un effluent vinicole [218].

Volume : 1000 L dont 910 de volume utile

Structure :

- 24 modules fonctionnant en parallèle, chaque module contenant 6 anodes et 6 cathodes
- Anodes : brosses en fibre de graphite (diamètre=5,1 cm, longueur=66 cm, Panex 35/titanium wire, Gordon Brush, CA, USA)
- Collecteurs : acier inoxydable 316

- Cathodes : acier inoxydable 304, (mesh #60, largeur=7,6 cm, longueur=66 cm, McMaster-Carr, OH, USA). Surface projetée=0,050 m²/module, 18,1 m²/m³).
- Membranes : sans

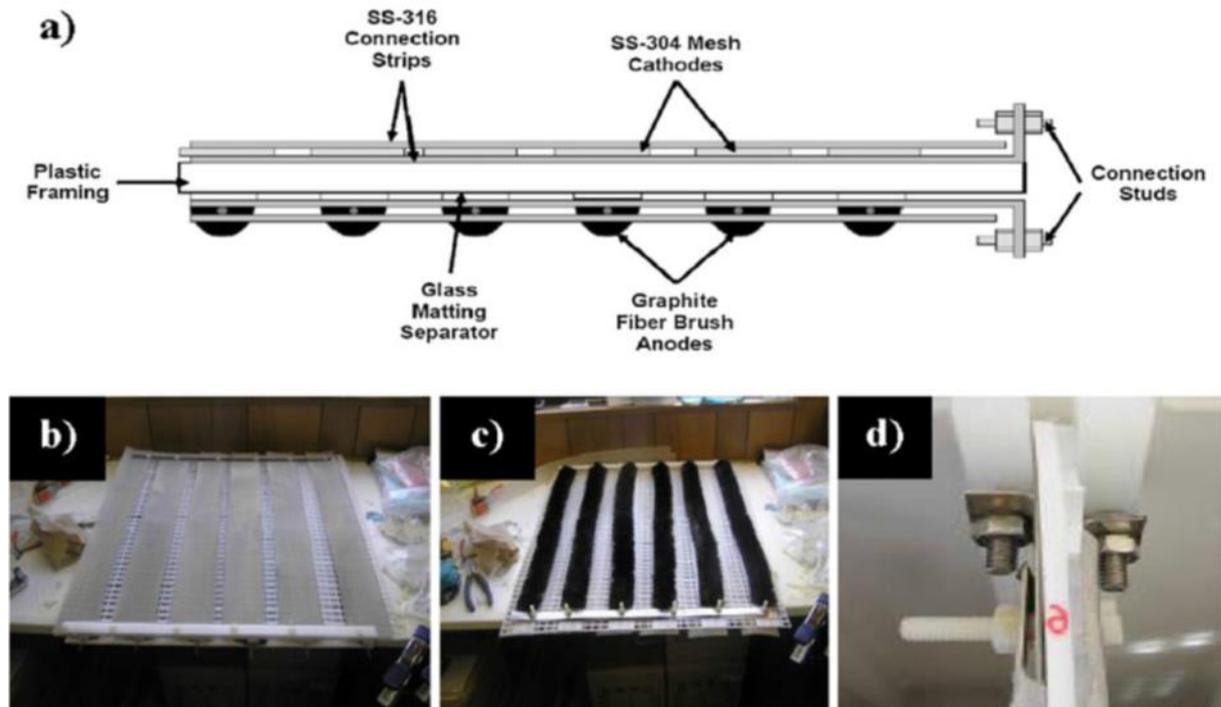


Figure 57. a) Schéma des modules d'électrodes et photographies des parties
 b) cathodique
 c) boulonnage à l'intérieur du réacteur (Cusick et al., 2011).

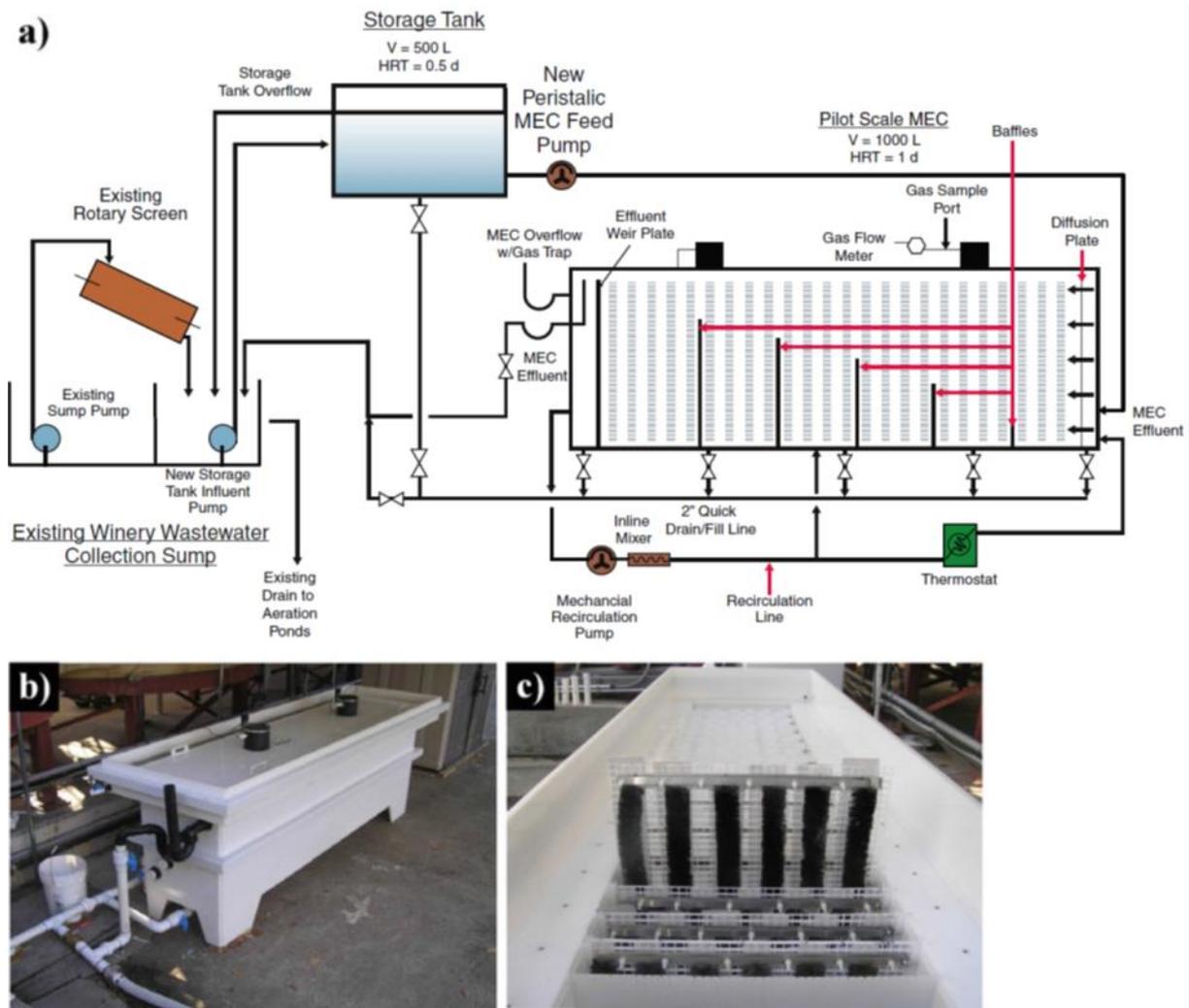


Figure 58. a) Synoptique de l'installation
 b) Vue générale du réacteur
 c) orientation d'un module dans le réacteur [218].

- Potentiel appliqué : 0,9 1,1 V
- Alimentation : effluent vinicole
- Température de l'alimentation : 14°C-22 °C puis chauffage pour maintenir 31±1 °C
- Durée de fonctionnement : 100 jours
- Production maximale de gaz : 0,19±0,04 L/L.j, hydrogène principalement converti en méthane (86±6 %)

➤ Performances de l'électrolyseur microbien pilote

Ce pilote a été développé suite à des recherches menées à l'échelle du laboratoire sur une MEC de 30 mL en batch. Un courant de 17 A/m² et une production d'hydrogène de 0,17 L/L.j avaient alors été obtenus [219].

Un pilote a été construit sur un site viticole, suivant les spécificités présentées plus haut. La durée des essais a été limitée à 100 jours, période de production des effluents. Le démarrage s'est avéré beaucoup plus lent que celui d'un réacteur de laboratoire. Les paramètres expliquant cette différence sont la température (fluctuant entre 14°C et 22 °C) et le pH inférieur à 6, ainsi qu'une faible concentration en AGV, substrat préférentiel du biofilm électroactif. Après ajout d'une solution tampon pour maintenir le pH au-dessus de 6 et d'une régulation de température (31±1 °C), il a été possible d'augmenter le courant produit de 0,3 à 2 A/m³. La durée de formation du biofilm électroactif a été estimée à 60 jours. Le courant

produit a ensuite augmenté jusqu'à 7,4 A/m³ en fin d'expérience, permettant d'augmenter le rendement d'élimination de la DCO soluble de 50 à 70 %.

Les densités de courant obtenues sont du même ordre que celles observées à l'échelle laboratoire dans des réacteurs de 30 ml.

Enfin, il est nécessaire de travailler sur la récupération de l'hydrogène produit. En effet, la production maximale de gaz de 0,19 ± 0,04 L/L/j a été obtenue essentiellement sous forme de méthane (86 ± 6%) par conversion de l'hydrogène produit par des organismes hydrogénotrophes.

Malgré les problèmes rencontrés, il est à noter que l'énergie récupérée du système sous la forme de méthane est largement supérieure à celle apportée sous la forme d'énergie électrique, confirmant l'intérêt futur de cette technologie [218].

4.4 Notes techniques sur les procédés de prétraitement des gisements pour les procédés biologiques

4.4.1 Prétraitements des boues d'épuration

Les boues d'épuration comprennent principalement les boues primaires issues des traitements primaires des eaux usées et les boues secondaires ou boues activées, résidus solides du traitement biologique des eaux usées. Les boues primaires comprennent la majorité des matières en suspension présentes dans les eaux usées (celluloses, matières grasses etc.). Les boues activées sont composées de matières minérales et matières organiques. Ces dernières comprennent des microorganismes, des débris cellulaires, des matières organiques accumulées lors du traitement (matières organiques présentes dans les eaux usées et non biodégradées) et des substances exocellulaires générées par les microorganismes. D'un point de vue biochimique, la matière organique des boues secondaires est composée de protéines (majoritaires), sucres, substances humiques, acides uroniques, ADN et lipides. Depuis une vingtaine d'années, de nombreuses techniques de prétraitement ont été appliquées aux boues secondaires (et à un degré moindre aux boues mixtes et boues primaires) afin d'améliorer leur rendement de conversion lors de leur digestion anaérobie [220]. L'objectif de ces prétraitements est de solubiliser la matière particulaire et de lyser les cellules afin d'améliorer l'accessibilité des composés organiques. Ils permettent ainsi d'augmenter la production de méthane et de réduire la quantité de boues résiduelles. Excepté les prétraitements chimiques, la plupart de ces technologies sont commercialisées et installées en amont de digesteurs de boues (Tableau 58).

Tableau 58. Principaux prétraitements des boues utilisés pour la réduction de la quantité des boues et la production de biogaz par méthanisation adapté de Carrère et al. 2010 [220] et Carrère 2014 [220].

Prétraitement	Conditions	Procédés industriels
Hydrolyse thermique	150-180°C par injection de vapeur, 20-60 min éventuellement décompression rapide,	Cambi Biothélys et Exelis (Véolia Water et Kruger) Lysotherm SHE group Turbotec®, Sustec
Sonication	20-40 kHz, énergie spécifique 5-200 MJ/kgTS échelle laboratoire 0.04-0.4 MJ/kgTS échelle industrielle* (puissance*temps/kgTS)	EIMCO® Sonolizer™, SONICO® Sonix™ , IWEtec
Hautes pressions	10-800 bars avec éventuellement ajout de soude	Microsludge Crown® Siemens
Champs électriques pulsés	300 kWh/tonneTS	OpenCell
Centrifugeuse lyseuse	Centrifugeuse équipée d'un module de lyse cellulaire (couteaux incorporés sur le bol)	Lysatec

Prétraitement	Conditions	Procédés industriels
Prétraitement biologique	Hydrolyse biologique avec enzymes endogènes ou exogènes (2-3 jours à 42°C)	Monsal
Prétraitement chimique	Oxydation (ozone, OVH, peroxyde d'hydrogène), traitements basique ou acide associés à des traitements chimiques	

* d'après Perez-Elvira et al. (2009) [221]

Très peu d'études s'intéressent au couplage du prétraitement et de la fermentation sombre des boues activées (Tableau 58), ces études étant uniquement à l'échelle du laboratoire, avec une seule référence utilisant un procédé continu [222]. Sur les exemples cités dans le Tableau 58, on peut noter l'augmentation de la production d'hydrogène (d'un facteur 2 dans certains cas), suite à des prétraitements thermiques, alcalins ou photocatalytiques. Selon Cai et al. (2004) [223], les protéines constituent le principal substrat pour la production d'hydrogène et les rendements sont meilleurs lorsque la fermentation sombre est opérée à pH alcalin.

Un point à souligner est l'objectif double des prétraitements qui permettent d'une part de solubiliser les composés pouvant être transformés en hydrogène et d'autre part de sélectionner les micro-organismes producteurs d'hydrogène, les boues prétraitées apportant à la fois le substrat et l'inoculum. Dans une étude de production d'hydrogène à partir de boues d'épuration, mais avec ajout de trois bactéries productrices d'hydrogène, Kotai et Das (2009) [224] ont évoqué l'intérêt des prétraitements des boues pour solubiliser les nutriments et les rendre disponibles.

Tableau 59. Impact de divers prétraitements sur la production d'hydrogène par fermentation sombre à partir de boues activées

Conditions de fermentation	Conditions de prétraitement	Production de H ₂	Production de H ₂ sans prétraitement	Références
Réacteur continu, TRH=3j, pH=5,5-6,5	100°C	3.07 mmol H ₂ /g TS		Woo et Song, 2010
Réacteur batch,	Alcalin, pHInitial=11,5	11.68 mL H ₂ /g VS		Xiao et al., 2009
	Thermique	8.62 mL H ₂ /g VS		
Batch, pHInitial=11, 36°C	Alcalin, NaOH 4M pH=12, 24h, 25°C,	16.6 mL of H ₂ /g TS	9.1 mL of H ₂ /g TS	Cai et al. 2004
Réacteur batch, 55°C, 5 j, pH initial=5.7, inoculum boue anaérobie traitée 30 min 120°C	Photocatalytique, Degussa P-25TiO ₂ 1.5 mW/cm ²	211 mL/L-boue		Liu et al. 2013
	UV 1.5 mW/cm ² sans TiO ₂	111 mL/L-boue	93mL/L-boue	

TS= matière sèche, VS= matière volatile ou matière organique

4.4.2 Prétraitements des biodéchets (déchets de cuisine et cantine et déchets municipaux)

Les déchets alimentaires et ordures ménagères sont largement utilisés dans les usines de méthanisation. Bien que beaucoup moins nombreuses que sur les boues d'épuration, les études des prétraitements de ces déchets ont globalement porté sur les techniques listées dans le Tableau 57 ainsi que sur des prétraitements mécaniques avec divers broyeurs et des prétraitements biologiques tels que le compostage et des préhydrolyses biologiques [225]. A l'échelle industrielle, on peut noter l'application du procédé d'hydrolyse thermique Cambi aux biodéchets dans des usines de méthanisation dédiées à ces déchets ou en codigestion avec les boues d'épuration [226]. En outre les procédés de broyage et/ou de mélange de divers substrats sont souvent utilisés pour faciliter l'introduction de tels déchets dans les digesteurs [227].

Le **Tableau 59** synthétise les études menées à l'échelle du laboratoire sur le couplage du prétraitement des déchets alimentaires et de leur fermentation sombre. Sur ce faible nombre de publications, les ultrasons ont été les plus étudiés, combinés ou non avec un traitement acide ou alcalin. D'une manière générale, ces prétraitements permettent d'augmenter les rendements en hydrogène d'un facteur 1,3 à 2,8. Le prétraitement peut être utilisé avec deux objectifs :

- La solubilisation de la matière organique (principalement les sucres) des déchets afin de la rendre plus accessible aux microorganismes [228].
- Le prétraitement de l'inoculum afin d'éliminer les micro-organismes consommateur d'hydrogène lorsque la fermentation est réalisée à partir des micro-organismes endogènes du substrat.

Ainsi lors d'une étude comparant plusieurs prétraitements de déchets alimentaires, Elbeshbishy et al. (2011a) [229] ont obtenu les meilleurs résultats combinant les effets d'amélioration de l'accessibilité du substrat et de prétraitement de l'inoculum avec un prétraitement par ultrasons en milieu acide. Par ailleurs, lorsqu'un inoculum exogène est utilisé, le prétraitement peut être appliqué simultanément à l'inoculum et au substrat [230]. Dans ces conditions, les traitements thermiques ne doivent pas présenter de trop fortes températures qui, d'une part, risqueraient d'inactiver tous les microorganismes et, d'autre part, entraîneraient la formation de composés de Maillard [225]. Ces composés de couleur brune (mélanoidines) résultent de la réaction de sucres et composés aminés et sont bioréfractaires en conditions anaérobies.

Tableau 60. Impact de divers prétraitements sur la production d'hydrogène par fermentation sombre à partir de déchets alimentaires

Conditions de fermentation	Conditions de prétraitement	Production de H ₂	Production de H ₂ sans prétraitement	Références
Réacteur batch, pHinitial=5,5 ; 37°C ; pas d'inoculation	Ultrasons (US) 79kJ/gTS Thermique 70°C 30 min Acide pH=3, 1j, 4°C Alcalin pH=12, 1j, 4°C US + thermique US + acide US + alcalin	97 mL H ₂ /g VS 70 mL H ₂ /g VS 55 mL H ₂ /g VS 46 mL H ₂ /g VS 78 mL H ₂ /g VS 118 mL H ₂ /g VS 67 mL H ₂ /g VS	41 mL H ₂ /g VS	Elbeshbishy et al., 2011a
Réacteur batch, pHinitial=5,5 ; 37°C ; pas d'inoculation	Ultrasons 3kJ/gTS	130 mL H ₂ /g VS	80 mL H ₂ /g VS	Elbeshbishy et al., 2012
Réacteur continu CSTR, TRH= 2j 37°C pH=5-6, inoculé avec des boues anaérobies	Ultrasons 24 min /jour 500 W 20 kHz	247 mL H ₂ /g VSS	180 mL H ₂ /g VSS	Elbeshbishy et al., 2011b
Réacteur batch, pHinitial=5,5 ; 37°C ; inoculé avec des boues	Ultrasons 13,5 kJ/gTS	149 mL H ₂ /g VS	85 mL H ₂ /g VS	Gadhe et al., 2014
Réacteur SBR, 36 h, pH=5,3 ; inoculé avec des boues anaérobies	Alcalin pH=12,5 ; 1 jour appliqué au mélange inoculum+substrat	0.9 mol H ₂ /mol hexose	0.5 mol H ₂ /mol hexose	Kim et al., 2010

TS= matière sèche, VS= matière volatile ou matière organique, VSS matière volatile en suspension

Bru et al. (2012) [231] ont proposé un prétraitement original pour la production d'hydrogène à partir d'ordures ménagères : ils ont appliqué un bullage au dioxyde de carbone au milieu de fermentation, le

débit du gaz devant être optimisé (Tableau 60). Ce prétraitement a permis d'augmenter le pouvoir tampon du milieu de fermentation, favorisant le développement des bactéries productrices d'hydrogène. Le dioxyde de carbone est également utilisé en tant qu'agent acidifiant, permettant d'atteindre une valeur de pH favorable à la production d'hydrogène.

Tableau 61. Impact de divers prétraitements sur la production d'hydrogène par fermentation sombre à partir de la fraction organique d'ordures ménagères

Conditions de fermentation	Conditions de prétraitement	Production de H ₂	Production de H ₂ sans prétraitement	Références
Réacteur batch TRH=3j, pH=5,5, 35°C ; pas d'inoculation	Bullage au CO ₂ 30 mL /min pendant 20 min	68 mL H ₂ /g VS	57 mL H ₂ /g VS	Bru et al., 2012

4.4.3 Prétraitements de la biomasse lignocellulosique

Les résidus d'agriculture (pailles, tiges de céréales, ensilage d'herbe), les résidus de sylviculture, les cultures énergétiques et les déchets verts sont essentiellement constitués de biomasse lignocellulosique. La lignocellulose est également présente dans les fumiers, lisiers et dans les déchets ménagers.

La biomasse lignocellulosique est majoritairement constituée de parois végétales composées de trois principales fractions : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine, en proportions variant selon la nature de la biomasse et son stade de croissance ou maturité. Les plantes contiennent également d'autres polymères structuraux tels que les cires et protéines et, selon les espèces, des sucres non structuraux, solubles ou facilement hydrolysables.

La cellulose est un polymère linéaire de cellobiose (2 unités de glucose), les polymères étant associés entre eux par des liaisons hydrogènes. La structure de la cellulose comprend des zones ordonnées cristallines qui sont majoritaires et difficiles à hydrolyser et des zones désordonnées amorphes. Les hémicelluloses sont des polymères de xylose (majoritairement représenté), mannose, galactose, rhamnose, glucose et arabinose. De structure amorphe, ils sont plus facilement hydrolysables que la cellulose. Les hémicelluloses sont liées à la cellulose par des liaisons hydrogènes et covalentes. La lignine est un hétéropolymère amorphe d'unités phénylpropanes, insoluble dans l'eau, qui assure la rigidité des parois végétales et la résistance aux attaques microbiennes. Elle est liée aux polysaccharides par des liaisons covalentes, notamment via les éthers ferruliques. L'ensemble de la cellulose et des hémicelluloses (les holocelluloses) constituent les sucres fermentescibles mais leur accessibilité aux microorganismes et enzymes est limitée par la structure complexe de la lignocellulose. Les prétraitements de la biomasse lignocellulosique ont été alors largement étudiés pour améliorer la digestibilité des fourrages et isoler la cellulose en vue de la production de pâte à papier et de bioéthanol de deuxième génération [232] [233]. Dans le cas de la production de bioéthanol, les objectifs du prétraitement sont la solubilisation de la lignine et des hémicelluloses, la réduction de la cristallinité de la cellulose, l'augmentation de la porosité et de la surface accessible. Les Tableau 62 et Tableau 63 présentent un résumé de l'impact des prétraitements sur la composition et les caractéristiques de la biomasse lignocellulosique.

A l'échelle du pilote de démonstration, les prétraitements les plus utilisés pour la production de bioéthanol 2^e génération sont les prétraitements mécaniques et l'explosion à la vapeur, l'auto-hydrolyse et l'acide sulfurique dilué [234] [235] [236].

A l'échelle industrielle, une usine produisant 40 000 tonnes d'éthanol par an a démarré en octobre 2013 à Crescentino-Italie. Cette usine pouvant traiter jusqu'à 270 000 tonnes/an de biomasse (pailles de blé et de riz, *Arundo Donax*) utilise un procédé continu d'explosion à la vapeur en deux étapes : la technologie ProesaTM développée par Chemtex Italia SPA [237]. Dans une première étape la biomasse est imbibée d'eau à l'état vapeur ou liquide (ou un mélange des deux) à une température comprise entre 100 et 210 °C pendant 1 min à 24 h. Une fraction du liquide est retirée et le solide subit une explosion

à la vapeur générant un solide et une deuxième fraction liquide. Les coûts annoncés sont de 230 à 250 US\$ par tonne de sucres récupérés [238].

Tableau 62. Principaux prétraitements de la biomasse lignocellulosique utilisés pour la production de bioéthanol adapté de Monlau et al. [98] et Mosier et al. [232]

Prétraitements	Impacts
Broyage	Réduction de la taille 0.1 mm à 50 mm selon les études
Thermique (auto-hydrolyse)	150-230 °C, 6-34 bar pendant quelques min
Explosion vapeur	150-230 °C, 6-34 bar pendant quelques min suivi d'une décompression rapide ; peut-être catalysé par SO ₂ ou H ₂ SO ₄
Explosion CO ₂	30-50 °C, 140-180 bar CO ₂ supercritique pendant 1 h environ suivi d'une décompression rapide
AFEX	"Ammonia fiber explosion" 1-2% ammoniacque liquide, 90-100°C, >30 bar, 30 min environ suivi d'une décompression rapide
ARP	"Ammonia recycle percolation" ammoniacque aqueux 10-15%, 150-170°C
Acide dilué	140-200°C, 0.4 à 4 % acide sulfurique ou chloridrique, quelques min
Alcalin	20-55 °C, 1 à 10 % de base (soude, chaux), quelques jours
Oxydation	Oxydation en voie humide >120 °C, quelques min ou H ₂ O ₂ en milieu alcalin
Organosolv	Solvant (e.g. éthanol, méthanol) + eau+ catalyseur acide, 160-200 °C
Liquides ioniques	Liquide ionique (ex 1-ethyl 3-méthyl imidazolium acétate) 50-120 °C, 30 min environ
Champignons filamenteux	Champignons de pourriture blanche, aération, humidité, 25 à 30 °C, quelques jours

Tableau 63. Impact des prétraitements sur la biomasse lignocellulosique, adapté de Monlau et al. [98] et Mosier et al. [232]

	Augmentation surface	Réduction cristallinité	Solubilisation hémicellulose	Solubilisation lignine	Alteration structure lignine	Co-produits
Broyage	++	+				
Thermique (auto-hydrolyse)	++		++		+	furfural/ HMF phénols
Explosion vapeur	++		++		+	furfural/ HMF phénols
Explosion CO₂	++		++		+	
AFEX	++	++	+	++	++	phénols
ARP	++	++	+	++	++	phénols
Acide dilué	++		++		++	furfural/ HMF phénols
Alcalin	++		+	++	++	phénols
Oxydation	+		+	++	++	
Organosolv	++		++	++	++	Traces de solvant
Liquides ioniques	++	++	++	++	++	
Champignons filamenteux	+		+	+	++	

++ effet majeur, +effet mineur

Le coût énergétique des prétraitements impliquant l'action de la chaleur étant directement lié à la teneur en eau de la suspension traitée, de fortes concentrations en matières sèches doivent être favorisées. Ainsi, Schell et al. (2003) [234] ont montré, à l'échelle pilote, la possibilité d'opérer un prétraitement à l'acide dilué à une concentration de 200 kg/m³.

Plus récemment, les prétraitements ont été étudiés afin d'améliorer la méthanisation [239] [98] et à un degré moindre la production d'hydrogène par fermentation sombre [98] de la biomasse lignocellulosique. La société Biogas Systems GmbH est sur le point de proposer un procédé d'explosion à la vapeur « Economizer SE » dédié au prétraitement de résidus agricoles (paille, fumier, cultures énergétiques, etc.) avec une capacité de 0,5 à 3 tonnes de substrat par heure.

Afin d'améliorer la production d'hydrogène, l'objectif du prétraitement sera de maximiser la concentration en sucres solubles [99] [100]. Ainsi des prétraitements d'extraction des sucres solubles pourront être réalisés à partir de biomasses telles que le sorgho sucrier. Par exemple, Antonopoulou et al. (2008) ont réalisé des extractions de 1 heure avec 30 L d'eau à 30 °C pour 5 kg de sorgho sucrier. La fermentation sombre est alors réalisée sur cet effluent liquide.

Concernant la production d'hydrogène par fermentation sombre, le prétraitement aura comme objectif la solubilisation des hémicelluloses et de la cellulose. Les prétraitements acides à haute température et l'explosion à la vapeur seront donc des prétraitements de choix. Toutefois, ces prétraitements conduisent à la génération de co-produits tels que:

- le furfural, issu de la dégradation des pentoses,
- le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF), issu de la dégradation des hexoses
- des composés phénoliques issus de la dégradation de la lignine.

Selon leurs concentrations, ces composés peuvent inhiber la production de biohydrogène lors de la fermentation sombre [240] [169]. La suspension ou fraction liquide issue du prétraitement doit alors être détoxifiée avant la fermentation sombre. Les inhibiteurs peuvent être partiellement éliminés par adsorption sur charbon actif ou par addition de chaux pour les composés phénoliques, ([241]). Certaines études ont considéré des prétraitements basiques de la biomasse, mais ces derniers sont plus efficaces s'ils sont combinés à une hydrolyse enzymatique [242]. Dans ce cas, le procédé est identique au procédé de production de bioéthanol. Le prétraitement basique permet d'améliorer l'accessibilité des holocelluloses aux enzymes, la fraction solide est rincée puis soumise à l'hydrolyse enzymatique en conditions stériles et la fermentation sombre est réalisée sur l'hydrolysate liquide ou sur la totalité de la suspension. Les conditions stériles sont nécessaires afin d'éviter la consommation des sucres libérés par les microorganismes endogènes. L'ajout d'enzymes dans le fermenteur représente une alternative intéressante aux prétraitements d'hydrolyse enzymatique, dans la mesure où aucune étape de stérilisation n'est nécessaire [243]. Les études combinant prétraitements et fermentation sombre de la biomasse lignocellulosique sont récentes et limitées à l'échelle du laboratoire (Tableau 64).

Tableau 64. Exemples d'études à l'échelle du laboratoire de prétraitements de la biomasse lignocellulosique pour la production de biohydrogène par fermentation sombre. Adapté de Monlau et al. [98] [169]

	Lignocellulosic biomass	Pretreatment conditions	L H ₂ kg ⁻¹ VS _{pretreated}	Gain in H ₂ (%)	References
Mechanical	Wheat stalk	Grinding, 1 mm	17.6	-	(Yuan et al., 2011)
	Wheat straw	2% HCl + microwaves 8min	68.1	1460	(Fan et al., 2005)
	Cornstalk	0.2 % HCl , boiled 30 min	150	5300	(Zhang et al., 2006)
Acid	Wheat bran	0.27 MPa, 60 min, 0.01M HCl	86	69	
		0.01M HCl, boiled 30 min	81	58	(Pan et al., 2008)
	Poplar leaves	0.01M HCl + 9 min microwave (800 W)	93	81	
		4 % (w/v) HCl	33.5 ^a	125	(Cui et al., 2010)

	Lignocellulosic biomass	Pretreatment conditions	L H ₂ kg ⁻¹ VS _{pretreated}	Gain in H ₂ (%)	References
	Grass	4 % (w/v) HCl, boiled 30 min	72.2	1538	(Cui and Shen, 2011)
	Rice straw	various acids, 150°C inhibitors removal by lime and activated carbon	0		(Chang et al., 2011b)
	Soybean straw	4% HCl (w/v), boiled 30 min	47.6	750	(Han et al., 2012)
	Sunflower stalks	4% HCl, 170°C, 1 h	0		Monlau et al., 2014
	Sugar cane bagasse	1% H ₂ SO ₄ , 121°C, 1 h	1.48 ^b	-40	Fangkum and Reungsan, 2011
	Cornstalks	0.5 % NaOH	57	1966	(Zhang et al., 2006)
	Sweet sorghum stalk	0.4% NaOH, 20°C, 24 h	127	144	(Shi et al.2010)
Alkaline	Beet-pulp	Alkaline (pH=12, 30min) pH=12, 30min) + Microwaves (170°C, 700W, 30 min)	150 86.5	29 -27	(Ozkan et al., 2010)
	Grass	4 % NaOH (w/v), boiled 30 min	39.5 ^a	760 ^b	(Cui and Shen, 2011)
	Soybean straw	0.5% NaOH (w/v), boiled 30 min	10.5	92	(Han et al., 2012)
Oxidation	Soybean straw	16 % H ₂ O ₂ (w/v), boiled 30 min	23	320	(Han et al., 2012)
	Wheat flour	2 % H ₂ O ₂ (w/v), 4h, 60°C	31	-	(Hawkes et al., 2008)
	Corn straw	Steam explosion 1.5 MPa, 10 min, + cellulase (25 FPU / g)	68 ^a	-	(Li and Chen, 2007)
	Bagasse	100°C, 2h + cellulase (20 FPU g ⁻¹) 100°C, 2h, 4% NaOH (w/v) + cellulase (20 FPU g ⁻¹)	31.3 300		(Chairattanamanokorn et al., 2009)
Enzymatic after a pretreatment step	Wheat straw	Acid (120°C, 90 min, 2% H ₂ SO ₄ (w/v) + Enzyme Methaplus	125	2233	(Nasirian et al., 2011)
	Sunflower stalks	55°C, 24 gh 4% NaOH+ Cellulase (50 U/gTS), β-glucosidase (25 U/gTS), xylanases (50 U/gTS),	49	2030	Monlau et al. 2013c
	Poplar leaves	2 % (v/v) viscozyme L	45 ^b	206	(Cui et al., 2010)
Enzymatic	Wheat straw	Cellulase and hemicellulases (5 mg protein. g ⁻¹ wheat straw)	19.6	85	(Quemeneur et al., 2012)
Biological	Maize leaves	Aerobic bacterium Bacillus amyloliquefaciens	73.1	333	(Ivanova et al., 2009)

^a mL H₂ kg⁻¹ TS ^b mol/mol_{sugar cons}

TS= matière sèche, VS= matière volatile ou matière organique

5 Systèmes annexes

5.1 Stockage de l'hydrogène

Il existe aujourd'hui une grande variété de procédés de stockage mais les stades de développement sont très variables. Bien que certains procédés soient déjà éprouvés depuis plusieurs décennies, l'existence de contraintes propres à chaque procédé fait que le stockage de l'hydrogène est toujours considéré comme un verrou technologique.

Le point de départ de la mise en œuvre d'une technologie de stockage de l'hydrogène est fortement lié à l'ambition d'augmenter la densité du gaz par rapport à sa valeur dans les conditions normales de pression et température (CNPT), qui vaut environ 0,09 kg/Nm³. La recherche de la densification est motivée par la volonté de réduire le volume occupé par une masse d'hydrogène donnée.

Le tableau ci-après permet d'avoir une idée des enjeux liés à la densification de l'hydrogène pour les technologies de stockage « conventionnelles » de compression et de liquéfaction.

Tableau 65. Masse volumique et densité énergétique volumique du dihydrogène pour trois configurations de pression et température [244]

Température [°C]	0	0	0	-253
Pression [bar]	1	350	700	1
Etat physique	Gaz (CNPT)	Gaz comprimé	Gaz comprimé	Liquide cryogénique
Masse volumique [kg/m ³]	0,09	30,8	61,6	71,0
Energie stockée [kWh/m ³]	3,02	1045	2100	2400

Ce paragraphe permet de présenter les différentes voies de stockage de l'hydrogène existantes et en développement, puis d'énoncer leurs caractéristiques principales.

5.1.1 Techniques conventionnelles de stockage du dihydrogène

5.1.1.1 Gaz comprimé

La technologie la plus simple pour augmenter la densité du dihydrogène par rapport à la valeur correspondant aux CNPT est la compression.

D'après l'AFHYPAC [245], les technologies sont maîtrisées pour des pressions inférieures à 350 bar, mais plusieurs aspects techniques sont toujours en développement pour construire des réservoirs résistants à des pressions de l'ordre de 700 bar, en phase de devenir le nouveau standard.

A ce titre, le stockage gazeux requiert l'utilisation de réservoirs résistants à haute pression, composés de trois couches :

- une **enveloppe étanche**, constituée en métal pour les réservoirs de type III et en polymères pour les réservoirs de type IV,
- une **structure résistante** consistant en une épaisseur de fibre de carbone ou fibre de verre,
- une **couche de protection externe** en fibre de verre recouverte par une résine.

5.1.1.2 Liquide cryogénique

A partir du mémento sur l'hydrogène réalisé par l'AFH₂ [246], une synthèse des enjeux liés au stockage liquide a été réalisée ci-après.

L'intérêt principal de la liquéfaction du dihydrogène réside dans l'augmentation notable de sa masse volumique : à l'état liquide, il est presque 800 fois plus dense qu'à l'état gazeux pris dans les CNPT (Voir Tableau 65).

En contrepartie, ce procédé de stockage est très coûteux pour deux raisons :

- La liquéfaction du dihydrogène ne survient qu'à partir d'une température d'environ -253 °C à pression atmosphérique. Par comparaison avec un stockage du dihydrogène comprimé à 700 bars, la quantité d'énergie nécessaire pour assurer sa liquéfaction est deux à dix fois supérieure selon qu'elle soit effectuée en grande ou en petite quantité.
- Les technologies mises en œuvre au niveau du réservoir, appelé « cryostat », notamment une double isolation thermique pour limiter les apports de chaleur externes.

Du point de vue de la sécurité, des contraintes supplémentaires sont imposées au stockage du dihydrogène liquide. L'isolation thermique du cryostat n'étant parfaite, les apports thermiques résultants provoquent l'ébullition d'une partie du dihydrogène liquide. Pour éviter un accroissement excessif de la pression dans l'enceinte, un dégagement de vapeur de dihydrogène permanent. Néanmoins, cette évaporation continue se traduit par une perte en poids de dihydrogène quotidienne comprise entre 0,5 à 1 %.

Au niveau des performances énergétiques, il faut noter que le rendement de l'opération de liquéfaction s'améliore avec la taille de l'installation : il est de moins de 10% pour les productions inférieures à 1 tonne/jour alors qu'il peut atteindre 40 %, voire plus, au-delà de quelques dizaines de tonnes/jour.

5.1.2 Techniques de stockage en développement

Au-delà des techniques conventionnelles basées sur le changement d'état, le développement de techniques de stockage novatrices. Ces techniques alternatives sont notamment basées sur les phénomènes réversibles d'adsorption ou d'absorption de l'hydrogène par un autre matériau. Ces deux phénomènes réversibles se différencient par leur caractère surfacique, pour le premier, et volumique, pour le second. Les paragraphes suivants présentent une revue des techniques de stockage de l'hydrogène en s'appuyant sur une publication tirée de l'édition 2013 du journal *The Royal Society of Chemistry* [247].

Les caractéristiques physiques du gaz hydrogène (rappelées dans l'étude) rendent son stockage complexe ; il constitue d'ailleurs l'un des verrous technologiques au développement de la filière hydrogène.

Les technologies de stockage sont présentées et leur caractéristiques principales évoquées :

- Techniques conventionnelles de stockage de l'hydrogène :
 - o Compression,
 - o Liquéfaction (cryogénie),
- Techniques de stockage en développement :
 - o Stockage par adsorption physique (Physisorption)
 - Matériaux carbonés (charbon actifs, nanotubes, graphènes, fullerènes, etc.),
 - Polymères organiques microporeux : zéolites, MOF's.
 - o Stockage par absorption chimique
 - Absorption dans les solides : hydrures métalliques
 - Absorption dans les liquides : acide formique.

L'étude des technologies de stockages n'a pas été développée dans cette étude. Toutefois, un point sur l'adsorption sur acide formique est proposé en Annexe 5.

5.2 Transport de l'hydrogène

Comme illustré en Figure 59, le choix du moyen utilisé pour assurer le transport de l'hydrogène dépend du débit consommé et de la distance entre les sites producteurs et consommateurs.

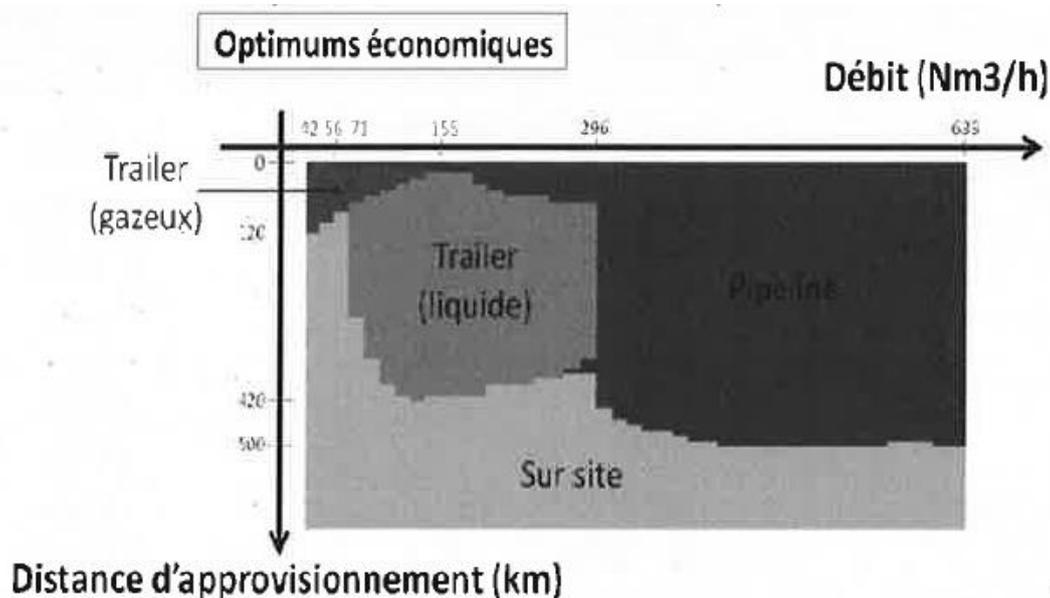


Figure 59. Optimum économiques de moyens de transport de l'hydrogène en fonction du débit consommé et de la distance entre les sites producteur et consommateur [8]

La lecture de ce graphique permet de dégager clairement trois tendances majeures sur le transport de l'hydrogène. En premier constat, il ressort qu'au-delà d'une distance de 500 km, il est préférable d'opter pour une production sur site. Si la distance est moindre, un acheminement de l'hydrogène par pipeline (gazoduc) est l'approche la plus économique dès lors que le débit consommé dépasse les 300 Nm³/h. Enfin, pour des quantités utilisées comprises entre 50 et 300 Nm³/h et des distances allant de 50 à 400 km, le trailer liquide paraît plus approprié.

A noter que le transport par pipeline est systématiquement avantageux lorsque la distance entre sites producteur et consommateur est inférieure à 50 km alors qu'il faut favoriser la production d'hydrogène sur site pour les faibles débits consommés associée à une distance supérieure à 100 km.

En dehors des trois tendances présentées, il mérite d'être signalé que le transport d'hydrogène gazeux semble avoir été écarté. En effet, la faible densité de l'hydrogène gazeux se traduit par une densité énergétique volumique basse c'est pourquoi la quantité d'énergie mobilisée par le transport est supérieure à la quantité d'énergie transportée (Voir paragraphe 5.2.2).

5.2.1 Transport par gazoduc

Ce paragraphe dresse un rappel des caractéristiques du transport de l'hydrogène par gazoduc présentées dans le mémento de l'Hydrogène ALPHEA-AFH₂ [248].

L'utilisation de gazoducs pour assurer le transport de l'hydrogène gazeux est aujourd'hui largement répandue par plusieurs milliers de kilomètres de pipelines en acier classique en exploitation à travers le monde, notamment dans le nord de l'Europe (Voir Figure 60). La technique est ainsi parfaitement maîtrisée mais des recherches se poursuivent afin de trouver des solutions permettant de réduire la fragilisation des structures et développer des techniques de compression plus performantes.

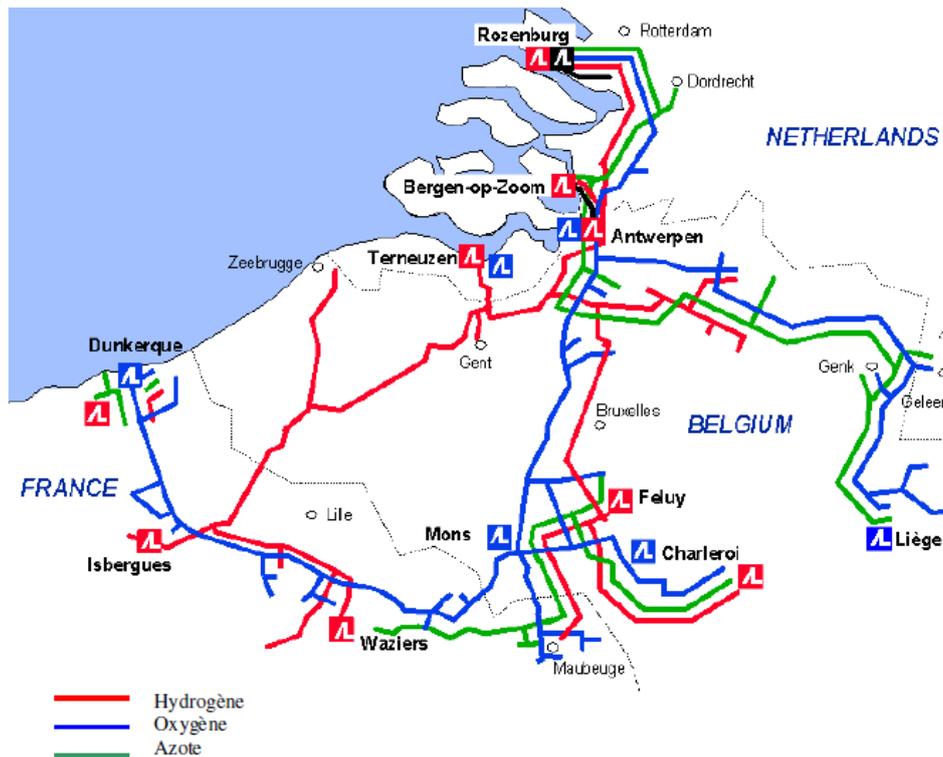


Figure 60. Réseaux pipelines d'Air Liquide du Nord de l'Europe [248]

La canalisation a généralement un diamètre de 100 mm et une pression qui peut aller jusque 100 bars. En termes de rendement, le gazoduc est le meilleur moyen de transporter de l'hydrogène gazeux sur des moyennes distances puisque la dépense d'énergie associée pour un acheminement de 150 km s'élève seulement à 1,4 % du pouvoir énergétique de l'hydrogène transporté. Cette quantité d'énergie est consommée par les pompes à haute pression placées le long du réseau.

En France, le réseau de pipeline cumule un peu plus de 300 km et correspond aux zones de forte activité chimique. Le plus grand réseau est celui du Nord de la France (Figure 60) qui relie la France à la Belgique et représentant 164 km sur la partie française. La capacité du réseau de pipeline nord européen est estimée à 1 200 million Nm³/an [6].

Les autres réseaux en France sont de plus petites dimensions [6] :

- Dunkerque : réseau Air Liquide de 14 km,
- Moselle : réseau Air Liquide de 37 km,
- Rhône : réseau de la Vallée de la chimie dans l'Est lyonnais : 57 km. Le pipeline a une capacité d'environ 36 000 Nm³/h ; il fonctionne à une pression de 35 bars sur Lyon, puis 100 bars en dehors de la zone fortement urbanisée.
- Bouche du Rhône : réseau de 42 km,
- Le Havre : réseau de 4,4 km.

Par ailleurs, il serait possible d'utiliser le réseau de distribution du gaz naturel afin de transporter l'hydrogène gazeux en respectant toutefois certaines limites. Ainsi, le transport du mélange gaz naturel/hydrogène dans les proportions de 8/1 à 9/1 pourrait se faire sans aucune modification ou bien avec des modifications mineures du réseau. Une teneur en hydrogène supérieure impliquerait, quant à elle, de procéder au changement des installations de compression.

5.2.2 Transport par la route

Ce paragraphe présente une synthèse des résultats du bilan énergétique de la distribution de l'hydrogène présenté dans une fiche AFHYPAC dédiée [249]. Le transport par la route représente près de $\frac{1}{4}$ de l'hydrogène marchant en Europe. A titre d'exemple, Air liquide a effectuées 4 700 livraisons par trailer en France en 2011.

Le développement de cette voie d'approvisionnement est limité par la capacité massique de transport de l'hydrogène. En raison du poids élevé des réservoirs haute pression et de la faible densité de l'hydrogène, un camion semi-remorque standard de 20 tonnes transporte 320 kg soit 10 fois moins d'hydrogène que de méthane et près de 80 fois moins d'hydrogène que d'essence. A titre d'ordre d'illustration, un rapide calcul montre qu'au bout de 500 km environ, l'énergie dépensée est équivalente à celle transportée.

Des développements sont en cours sur des trailers à 400 bars ce qui devrait améliorer l'efficacité énergétique globale de la distribution.

En conséquence, le transport d'hydrogène liquide emmenant une quantité cinq fois plus importante avec le même véhicule semble acceptable. Ces véhicules peuvent transporter jusqu'à 3,5 tonnes d'hydrogène liquide soit 10 fois plus qu'en stockage par compression. Il faut néanmoins préciser que le transport sous forme liquide par camion est plutôt réservé à des applications nécessitant des quantités moindres, comme l'industrie électronique.

A noter qu'en Europe il n'existe que quatre unités de liquéfactions.

6 Impact environnemental et bilans énergétiques des systèmes de production

6.1 Classement ICPE des sites de production

Deux rubriques ICPE concernent la fabrication et le stockage de dihydrogène :

- La rubrique 1416 est relative au « stockage ou emploi d'hydrogène » ;
- La rubrique 1415 est relative à la « fabrication industrielle d'hydrogène ».

Les seuils sont présentés dans le tableau ci-après :

Tableau 66. Récapitulatif des principaux seuils ICPE concernant la production et l'utilisation d'hydrogène

Régime ICPE	Rubrique 1415	Rubrique 1416
	Fabrication industrielle	Stockage ou emploi
	Quantité maximale d'être susceptible présente sur le site :	
Non classé (NC)	-	< 100 kg
Déclaration (D)	-	100 kg > --- < 1 t
Autorisation (A)	< 50 t	1 t > --- < 50 t
Autorisation avec servitude (AS)	> 50 t	> 50 t

Il est toutefois à noter que le cadre réglementaire est en cours de refonte car le cadre actuel (présenté ci-avant) n'est pas adapté aux productions décentralisées (notamment dans le contexte actuel du développement de petites productions de type électrolyse). Un groupe de travail a en particulier été mis en place entre l'ADEME, AFHYPAC, l'INERIS et le DGPR).

Se profile notamment la création de régime intermédiaire (déclaration, enregistrement) pour la rubrique production, bien que les discussions soient encore très amont. Les premiers éléments tendent à montrer que la mise en place d'un régime de déclaration pour les unités de production de 1 à 1000 Nm³/h serait adaptée.

A noter qu'une étude de benchmark réglementaire à l'échelle mondiale est en cours de réalisation par l'ADEME.

6.2 Evaluation des impacts environnementaux des systèmes alternatifs de production d'hydrogène

6.2.1 Méthode de comparaison des procédés

Nous proposons de comparer les procédés sur 4 points :

- Consommation en électricité,
- Consommation en eau,
- Consommation en énergie,
- Production équivalente en gaz à effet de serre.

Les hypothèses suivantes sont prises [95] :

- o Contenu CO₂ du gaz naturel : 242 g eq.CO₂/kWh PCI dont 37 g eq.CO₂/kWh pour la production et l'acheminement (valeur Bilan carbone ADEME 2010),

- Contenu CO₂ de l'électricité en France (EDF) : 0,035 g eq.CO₂/kWh (valeur EDF sur données 2012),
- Contenu CO₂ du gazole routier : 2,49 kg eq.CO₂/L,
- Contenu CO₂ produit par la décomposition / l'oxydation des ressources fatales ou renouvelables : 0,0 g eq.CO₂/kWh,
- Contenu CO₂ de transport du bois : 285 g eq.CO₂/t.km.

L'étude ne consiste pas en une étude ACV complète ; elle ne propose qu'une estimation qualitative de l'impact des différentes filières.

6.2.2 Comparaison des procédés traditionnels aux procédés de production thermochimiques biosourcés

L'étude s'appuie sur les données des fiches réalisées par la structure AFPHYPAC [250] [10].

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 67. Indicateurs de l'impact sur l'environnement des différents moyens de production d'hydrogène

Indicateurs	Consommation d'électricité kWh/Nm ³ H ₂	Consommation d'eau L/Nm ³ H ₂	Consommation d'énergie		Emission de GES* kg eq. CO ₂ /Nm ³ H ₂	Autres éléments
			Fossile kWh/Nm ³ H ₂	Renouv./fatale kWh/Nm ³ H ₂		
Electrolyse alcaline	5,00	1,00	0,38	0	0,026	Consommation en matière première limitée (pas de catalyseurs juste électrolyte)
Oxydation partielle	0,35	0,12	22,3	0	0,368	
Vaporeformage méthane	0,03	0,75	15	0	0,377	
Gazéification bois	0,23	0,48	2,4	24,12	0,212	Conflit d'usage de la ressource
Vaporeformage biogaz	0,11	0,53	3,7	11,04	0,246	

* Le calcul des émissions prend en compte :

- la quantité de CO₂ émise par la décomposition des ressources (charges) hors ressources renouvelables,
- le transport des combustibles solides (bois),
- les émissions liées à la production de vapeur (chauffage gaz),
- les émissions liées à l'électricité.

Ce tableau montre que les procédés de production de dihydrogène à partir de déchets (bois) ou de ressources fatales (biogaz) sont plus vertueux du point de vu des émissions de GES. La gazéification de bois permet en effet une réduction de 43 % des GES par rapport à la production d'hydrogène par vaporeformage du méthane, tandis que le reformage du biogaz permet une réduction de 35 % des émissions de GES.

Cela est vrai à l'exception de l'électrolyse alcaline, notamment du fait du caractère décarboné de l'électricité en France.

La gazéification de bois apparaît comme plus vertueuse que le reformage du biogaz. Cela est grandement lié à deux faits :

- la considération d'une hypothèse de facteur nul pour les émissions de GES lié à la décomposition thermo-chimique du bois,
- la consommation de vapeur plus importante (donc une augmentation de la part de chauffage) dans le cas du reformage de biogaz.

Dans une approche plus globale de mobilisation de ressources mêmes renouvelables, la gazéification de la biomasse apparaît comme consommatrice d'une ressource à mobiliser, alors que le reformage du biogaz provient de la transformation d'une ressource fatale.

Pour rendre ces procédés innovants performants sur le plan environnemental, il s'agira donc :

- de favoriser la performance énergétique en **augmentant la récupération de chaleur** soit sur les procédés, soit par des gisements de ressources renouvelables ou fatales à proximité (synergie énergétique avec des rejets de chaleur, etc.)
- de favoriser la **réduction des consommations d'eau** par exemple en favorisant le recyclage de l'eau qui pourrait être récupéré au niveau du condenseur,
- de **s'implanter à proximité des charges** à consommer (réduction du transport dans le cas de la biomasse),
- de **s'implanter à proximité des consommateurs** et notamment ceux qui sont actuellement éloignés des sites de production traditionnelle : cela permettra de réduire les impacts liés au transport du dihydrogène, bien qu'il ne soit pas pris en compte dans le Tableau 67.

Il s'agira donc de développer ces procédés dans une logique de gestion intelligente des ressources et des énergies.

A noter qu'une étude commanditée par l'ADEME intitulée « *Evaluation environnementale du vecteur hydrogène appliquée à la mobilité* » [251] présente une analyse de cycle de vie s'appuyant notamment sur une analyse bibliographique. Concernant la voie production d'hydrogène issu de biogaz, les résultats sont à relativiser compte tenu de la faiblesse des données d'entrée (1 seule valeur). Ces travaux permettent malgré tout de confirmer l'intérêt environnemental du vecteur H₂ pour la mobilité, dès lors qu'il est issu d'une source renouvelable (biomasse ou électricité).

6.2.3 Analyse environnementale succincte des procédés biologiques basée sur la bibliographie

Au regard du manque de retour d'expérience sur les procédés biologiques de production de biohydrogène, l'estimation des impacts environnementaux s'avère encore hasardeuse. Néanmoins, de récentes études ont tenté d'évaluer les modes de productions biologiques de l'hydrogène. Ainsi Manish et Banerjee (2008) comparèrent les technologies de photobioprocédés (biophotolyse et photofermentation) ainsi que les procédés fermentaires et les cellules d'électrolyse microbienne pour la production d'H₂ à partir de canne à sucres (mélasses). Ces bioprocédés furent comparés à la méthode de reformage du méthane. Ainsi ces auteurs montrèrent que si les coproduits n'étaient pas considérés (méthanisation des résidus et réutilisation de la chaleur et de l'électricité), le gain énergétique des procédés biologiques étaient significativement plus faible. Toutefois, en considérant l'ensemble des coproduits, l'utilisation d'énergie non renouvelable nécessaire au fonctionnement des installations est réduite et l'efficacité des procédés biologiques est très largement démontrée.

Ainsi, il est montré que pour 1 kg H₂ généré, les procédés biologiques réduisent de près 60 à 75 % les émissions de gaz à effet de serre et les besoins en énergies externes non renouvelables (Manish & Banerjee, 2008).

Ainsi dans un schéma où la production biologique de dihydrogène serait couplé à un procédé de méthanisation (permettant de rendre l'installation énergétiquement autonome), les meilleures efficacités énergétiques (énergie récupérée à partir du substrat) sont obtenues pour la fermentation sombre seule avec une efficacité de près de 89 %, contre 82 % en photofermentation et 76 % en cellules d'électrolyse microbienne [63].

Dans une étude spécifique aux procédés biologiques de fermentation, Djomo et Blumberga (2011) comparèrent l'utilisation de trois sources distinctes de biomasse, la paille de blé, les tiges de sorgho et les pelures de pomme de terre. Quand les coproduits ne sont pas considérés, selon une méthodologie similaire à Manish & Banerjee, les émissions de gaz à effet de serre sont comprises entre 5,2 à 5,6 kgCO_{2eq}.kgH₂⁻¹. La production biologique d'H₂ permet de réduire d'environ 60% l'émission de gaz à effet de serre par rapport au reformage du méthane.

Enfin, plus récemment, Patterson et al. (2013) entreprirent une analyse environnementale de l'utilisation de biométhane ou biohydrogène/biométhane en tant que biocarburant (utilisation dans les transports). Quel que soit le substrat utilisé (ici déchets alimentaires ou paille de blé prétraitée), les impacts de l'utilisation de biocarburant biohydrogène étaient toujours très favorables par rapport aux véhicules diesel que ce soit en termes de composés cancérigènes, d'écotoxicité, et dans une moindre mesure, d'impact sur le changement climatique. Plus précisément, il fut montré que le bénéfice global d'un procédé deux étapes pouvait différer en fonction du substrat utilisé. En effet, sur des déchets produisant plus d'H₂ par voie fermentaire (déchets alimentaires), l'énergie totale est légèrement inférieure, le procédé ayant été particulièrement optimisé pour produire de l'hydrogène. Sur des substrats de type paille de blé, où le rendement H₂ est un peu plus faible, les bénéfices environnementaux sont tous très favorables dans un schéma d'un bi-étape H₂/CH₄.

Globalement, l'optimisation du couplage des procédés de production H₂ et valorisation des résidus en CH₄ à partir de substrats lignocellulosiques paraît donc être une solution optimale pour réduire les impacts environnementaux de production d'énergie renouvelable. Ceci que ce soit pour produire de l'H₂ seul (en valorisant la récupération d'énergie issu de la méthanisation), soit en produisant directement des biocarburants de type biohydrogène.

7 Aspects risques et sécurité

Cette partie recense les risques liés à l'exploitation d'équipements produisant ou utilisant de l'hydrogène. L'étude est fondée principalement sur trois documents :

- Rapport INERIS : « **Les techniques de production de l'hydrogène et les risques associés** » 2008. [252]
- Fiche de la structure AFH₂ : « **Inflammabilité et explosivité de l'hydrogène** », 2001 [253]
- AFH₂ : « **Sécurité : Transport Stockage et Utilisation** », 2009 [254]
- DGSCGC « **Note d'information opérationnelle** », 2013 [255]

7.1 Risques liés aux propriétés intrinsèques du dihydrogène

La comparaison entre l'hydrogène, le gaz naturel et le propane permet de mettre en évidence ses particularités. Le tableau ci-dessous reprend les principales propriétés de ces gaz.

Tableau 68. Propriétés comparées de l'hydrogène, du gaz naturel (méthane) et du propane

	Hydrogène (H ₂)	Gaz naturel (CH ₄)	Propane (C ₃ H ₈)
Masse molaire (en g/mol)	2	16	44
Masse volumique (aux conditions atmosphériques) [en kg/m ³]	0,08	0,7	1,87
Chaleur de combustion (inférieure) [en kJ/g]	120	50	46
Limites du domaine d'inflammabilité dans l'air [en vol %]	4,0. 75,0	5,3. 15,0	2,1. 9,5
Énergie minimale d'inflammation [en mJ] pour mélange stœchiométrique à pression et température ambiantes	0,02	0,29	0,26
Température d'auto-inflammation [°C]	585	540	487
Température de flamme [°C]	2 045	1 875	
Limites de détonabilité [en vol %]	13. 65	6,3. 13,5	
Taux de combustion dans l'air (aux conditions atmosphériques) ou vitesse de flamme laminaire [en cm/s]	265. 325	40	30. 40
Énergie explosive [en kg TNT/m ³]	2,02	7,03	20,3
Vitesse de diffusion dans l'air [cm/s]	0,61	0,16	
Vitesse de flamme dans l'air [cm/s]	260	37	
Vitesse de détonation [km/s]	2	1,8	

L'hydrogène est un gaz incolore, inodore, non toxique et non corrosif. Les risques liés au stockage et à l'utilisation de ce gaz sont :

- Un risque d'asphyxie,
- Un risque thermique,
- Un risque explosif.

À l'état liquide ou gazeux, l'hydrogène est particulièrement sujet aux fuites à cause de sa basse viscosité et de sa faible masse moléculaire ; du seul fait de sa faible viscosité, le taux de fuite de l'hydrogène liquide est notamment 50 fois supérieur à l'eau.

Sous forme gazeuse, sa viscosité à température ambiante est également la plus faible de toutes celles des autres gaz ; il traverse ainsi aisément les parois poreuses et fuit très facilement par le moindre interstice. Il peut donc s'échapper d'un appareil ou d'un circuit qui serait étanche vis-à-vis de l'air ou d'un autre gaz.

7.1.1 Risque d'asphyxie

L'augmentation de la concentration en hydrogène entraîne la diminution du taux d'oxygène ce qui peut provoquer une asphyxie, comme pour tous les gaz. Ce risque est à prendre en compte uniquement pour les milieux confinés car l'hydrogène est un gaz très léger qui se dilue très rapidement dans l'air.

En milieu confiné, le risque d'explosion reste prépondérant au risque d'asphyxie.

7.1.2 Risque thermique

La limite inférieure d'inflammation de l'hydrogène est comparable à celle du gaz naturel. Cependant sa limite supérieure d'inflammation est nettement plus élevée. Ainsi la plage d'inflammabilité du mélange air – hydrogène et donc le risque d'inflammation de nuages riches en hydrogène pouvant se former au voisinage d'une fuite est plus important que pour le gaz naturel ou le propane.

L'énergie nécessaire pour enflammer l'hydrogène à la stœchiométrie est nettement plus faible que pour le gaz naturel ou le propane, ce qui le rend facilement inflammable.

La flamme d'hydrogène rayonne peu, ce qui limite le risque de propagation par effet de rayonnement thermique en cas d'incendie. Cependant, elle est quasi invisible en journée, ce qui constitue un risque.

7.1.3 Risque explosif

La vitesse de propagation de la flamme permet de déterminer la nature du régime énergétique de l'explosion :

- Déflagration : le front de flamme se déplace à une vitesse subsonique (inférieure à la vitesse du son), les gaz frais sont alors comprimés par l'expansion du volume d'où une augmentation continue de la pression dans le nuage gazeux,
- Détonation : la vitesse de la flamme est supersonique (supérieure à la vitesse du son), on observe la formation d'une onde de choc.

La flamme d'hydrogène se propage beaucoup plus vite que celle du gaz naturel. Par conséquent, le risque de détonation ne peut être exclu.

Le risque principal lié à l'hydrogène est celui de l'incendie ou de l'explosion (84 % des accidents recensés), du fait de son domaine d'inflammabilité très large (de 4 à 75 % dans l'air, plus large encore dans des atmosphères enrichies en oxygène ou en chlore), ainsi que de sa très faible énergie d'activation.

7.1.4 Dégradation des métaux et alliages par l'hydrogène

La dégradation des métaux et alliages exposés de façon continue à l'hydrogène peut provoquer des fuites de substances ou des ruptures franches d'équipements. Deux modes de dégradation sont ainsi distingués pour les aciers : la fragilisation par l'hydrogène et l'attaque par l'hydrogène.

Il s'agit de la diffusion d'hydrogène dans les matériaux et notamment au niveau des cavités, joints de grains ou interfaces. La recombinaison des atomes (en H₂ dans le cas de la fragilisation et en méthane (CH₄) à température élevée dans le cas de l'attaque par l'hydrogène) exerce une pression dans la matrice qui endommage le matériau de manière irréversible

La fragilisation par l'hydrogène recouvre plusieurs phénomènes :

- Le cloquage par l'hydrogène : absorption d'hydrogène atomique à la surface des matériaux généralement à faible résistance provoquant la formation de cloques.
- La fragilisation par l'hydrogène : absorption d'hydrogène atomique dans des matériaux à forte résistance provoquant la baisse de la ductilité du matériau et une augmentation des tensions internes.
- La fissuration sous hydrogène : forme de cloquage par l'hydrogène pouvant affecter l'intégrité du matériau.

L'attaque par l'hydrogène à haute température conduit à une perte de résistance et de ductilité du matériau résultant de fissurations internes et de la décarburation du matériau dues à la réaction de l'hydrogène absorbé avec les carbures du matériau. Ce phénomène est fréquent au niveau des coudes des conduites ou en présence de contraintes spécifiques.

7.1.5 Réaction avec le chlore

Le chlore réagit spontanément avec l'hydrogène selon la réaction $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2 HCl$; cette réaction, lente dans l'obscurité, est explosive en présence de lumière ou de chaleur. Elle peut aussi être initiée par l'énergie liée à l'écoulement turbulent du fluide contre les parois d'une canalisation. Dans le cas le plus défavorable, la limite inférieure d'explosivité de l'hydrogène dans le chlore peut s'abaisser jusqu'à 3,1%.

L'élévation de température qui suit l'explosion peut par ailleurs conduire à une combustion chlore/métal, avec disparition de l'équipement. En effet, la température limite de tenue du matériau en présence de chlore s'élève à 100 °C pour le plomb, 120 °C pour l'acier doux, 150 °C pour l'acier inoxydable ou le tantale, 200 °C pour l'argent et le cuivre. C'est un paramètre dont il convient de tenir compte dans les installations d'électrolyse mettant en œuvre à la fois du chlore et de l'hydrogène.

7.1.6 Particularité de l'hydrogène cryogénique

L'hydrogène cryogénique est stocké sous forme liquéfiée à -253 °C. À cette température, beaucoup de matériaux deviennent fragiles ou friables. La conception des installations doit donc en tenir compte.

Par ailleurs, à cette température, la solidification de l'azote ou des gaz de l'air peut produire des colmatages de conduits et empêcher le fonctionnement d'organe ; la contamination de l'hydrogène liquide par l'oxygène ou l'air peut ainsi générer des explosions.

7.2 Risques liés au stockage et au transport

7.2.1 Le débit de la fuite

Deux cas sont possibles :

➤ **La fuite à très faible débit**

Généralement il s'agit d'un défaut d'étanchéité d'un circuit. Le risque principal est l'accumulation progressive de l'hydrogène si le milieu est confiné et mal ventilé avec une inflammation tardive du mélange ainsi constitué. Il y a alors risque de déflagration voir de détonation (par exemple s'il y a des obstacles conduisant à une forte accélération de la flamme). En extérieur, ce type de fuite est en général sans conséquences, l'hydrogène se diluant rapidement dans l'air ambiant.

➤ **La fuite à très fort débit**

Beaucoup plus rare, il s'agit d'une rupture brutale d'un élément contenant l'hydrogène (suite à une agression extérieure ou à un défaut de tenue mécanique du conteneur). Si le conteneur est sous pression comme c'est souvent le cas, il apparaît un jet d'hydrogène dans la partie proche de la brèche et dont la vitesse atteint ou dépasse la vitesse sonique dès que la pression dans le conteneur dépasse 1,9 bar. L'inflammation, qui peut survenir spontanément, conduit à un jet enflammé avec ou sans déflagration selon que cette inflammation a lieu précocement ou tardivement après le début du rejet d'hydrogène.

7.2.2 Le confinement

En milieu libre, la légèreté de l'hydrogène et son fort coefficient de diffusion conduisent à une dispersion très rapide qui font que la zone inflammable (concentration volumique en hydrogène comprise entre 4 et 75%) est de faible étendue sauf en cas de débit très fort.

En milieu confiné au contraire, l'accumulation possible de l'hydrogène peut conduire à l'inflammation d'un important volume prémélangé avec l'air donnant lieu à une déflagration qui peut même transiter vers la détonation sous l'effet des obstacles et de la turbulence si les proportions du mélange sont suffisamment proches de la stœchiométrie (29,5% en volume).

7.2.3 Le type et l'instant d'inflammation

L'instant d'inflammation peut influencer sur la gravité de l'accident. Une inflammation précoce conduira à une déflagration faible ou inexistante. Au contraire une inflammation retardée pourra conduire à la déflagration d'une grande quantité d'hydrogène accumulé.

Une énergie d'inflammation forte (par exemple la déflagration de l'hydrogène mélangé à l'air dans une petite enceinte) peut conduire à une détonation qui induit des effets mécaniques étendus et catastrophiques en raison des surpressions très élevées et extrêmement rapides qui en résultent.

7.3 Risques liés à la ressource et aux procédés de fabrication

7.3.1 Risque d'inflammation ou d'explosion

Il existe un risque de formation d'une atmosphère explosive (zone ATEX) ou d'inflammation d'une fuite de gaz pour les procédés de production d'hydrogène par vaporeformage, par oxydation partielle ou à partir de la biomasse.

Les gaz inflammables en présence sont :

- L'hydrogène H₂,
- Le monoxyde de carbone CO,
- Le méthane CH₄,
- La charge hydrocarbure initiale.

Pour les procédés issus de l'industrie pétrolière, les risques sont déjà connus et les techniques de prévention et de protection existent.

Les modifications des conditions de fonctionnement (comme la température, la pression, la nature des gaz, etc.) peuvent modifier les caractéristiques d'explosivité (limite d'explosivité, vitesse d'explosion, etc.). L'utilisation d'atmosphères enrichies en oxygène dans certains cas doit également être prise en compte.

Dans le cas de l'électrolyse, l'on produit simultanément de l'hydrogène et de l'oxygène, par conséquent le risque d'explosion est important. Les cellules soient séparées par des membranes mais une étanchéité parfaite n'est jamais atteinte. Il existe donc un risque non négligeable de formation d'un mélange explosif hydrogène/oxygène.

Ce risque est déjà connu pour les électrolyseurs classiques mais moins il est moins maîtrisé dans le cas de l'électrolyse haute température ou haute pression.

7.3.2 Risque mécanique à température et pression élevées

Dans les procédés de reformage ou d'oxydation partielle, les températures et pression sont relativement élevées (840 à 950 °C et 20 à 30 bar pour le reformage et 1 300 à 1 500 °C pour l'oxydation partielle).

Dans le cas du reformage autothermique, la pression de travail est de 20 à 60 bar et jusqu'à 100 bar pour le reformage autothermique haute pression. Dans le cas de l'électrolyse, les pressions peuvent aller jusqu'à 30 bar pour une température ne dépassant pas les 160 °C pour une électrolyse classique.

Pour les technologies haute pression, la pression de travail peut aller jusque 700 bar. Pour les technologies haute température, la température de travail peut aller jusque 800 °C.

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

7.3.3 Risque lié au caractère toxique ou corrosif des produits

Ce risque est présent dans le cas où la production d'hydrogène s'accompagne de production de monoxyde de carbone

Ce risque est important pour les cycles thermochimiques qui font intervenir des matériaux particulièrement toxiques comme l'iode, les composés bromés, soufrés, cadmiés ou mercureux. Pour l'électrolyse, les solutions d'électrolyte utilisées sont généralement fortement alcalines, ce qui génère un risque d'exposition à un produit corrosif en cas de fuite d'électrolyte.

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

7.3.4 Compatibilité des matériaux

L'hydrogène peut induire une corrosion particulière sur les matériaux, il faut donc veiller à ce que les matériaux utilisés soit compatibles.

À titre indicatif, la liste ci-dessous donne la compatibilité de l'hydrogène avec les matériaux les plus connus :

- Bonne avec : aluminium, cuivre et leurs alliages,
- Moyenne avec l'acier inoxydable (risques de fragilisation),
- Bonne avec certains aciers (pipelines existants), et risque de fragilisation avec d'autres,
- Bonne avec les plastiques (PTFE, PVDF, polyamide), malgré une légère porosité à prendre en compte (cas des liners thermoplastiques utilisés dans les réservoirs composites haute pression),
- Bonne avec les élastomères.

Les matériaux employés dans les installations de production d'hydrogène doivent être compatibles avec les conditions opératoires qui peuvent être particulièrement sévères en termes de température et de pression mais aussi de réactivité chimique (utilisation de milieux basiques à chaud dans le cas de l'électrolyse ou d'espèces fortement corrosives comme l'acide sulfurique dans le cas du cycle iode/soufre).

La tenue des matériaux dans ces contextes particuliers présente un risque pour la longévité et la sécurité des installations.

8 Revue de l'offre industrielle et commerciale

A ce jour **une seule technologie de production de dihydrogène à partir de biomasse a été identifiée** : il s'agit de la technologie ClearGen PEM de l'industriel Ballard qui intègre un gazéifieur, un système d'épuration du système et une pile à combustible. Il s'agit donc d'une technologie de Biomass to Power décliné en Biomass to Fuel Cell.

Le système, d'une puissance électrique de 175 kW et fonctionnant à la sciure de bois (gazéifiée à 1 100 °C), a été vendu à une réserve indienne en Californie (Blue Lake Rancheria) qui s'est équipée dans le cadre d'un partenariat avec l'Université de Humboldt State. Il semble que le système soit en cours de montage avec une mise en service prévue en février 2015.

Les structures concernées ont été contactées sans plus amples informations à ce stade, et un suivi de cette expérience est intéressant.

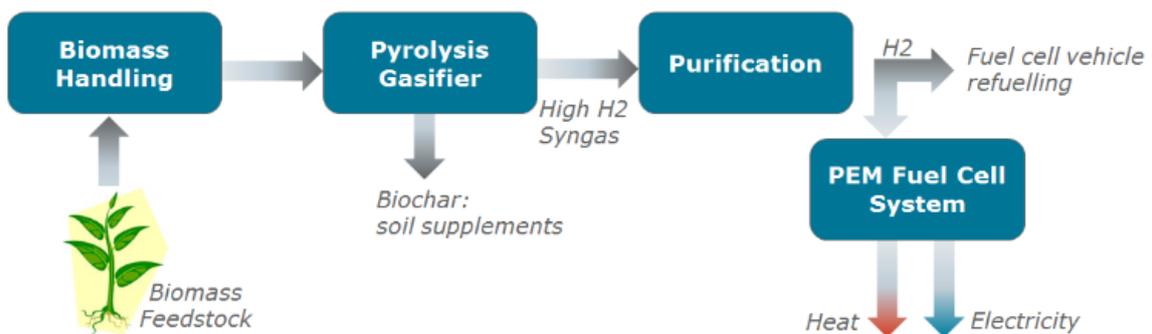


Figure 61. Schéma du procédé proposé par Ballard

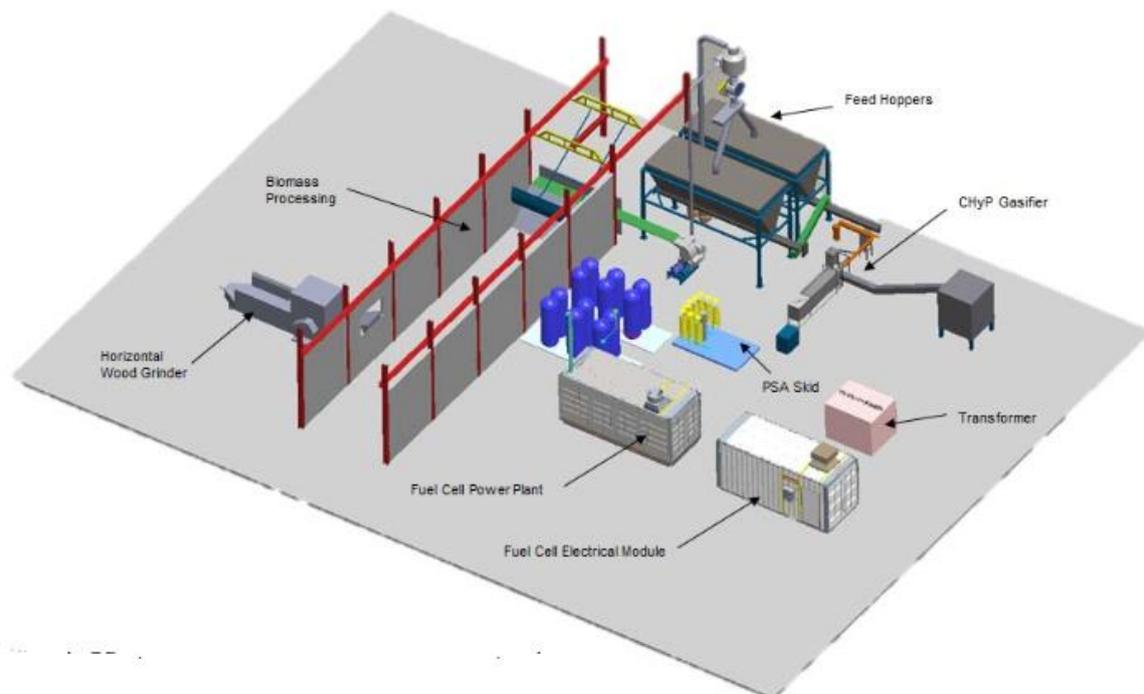


Figure 62. Plan d'implantation prévisionnel du procédé de Ballard

Par ailleurs, **une seule expérimentation existe à ce jour sur la technologie de vaporeformage** du biogaz d'ISDND : c'est le projet VabHyogaz porté par le syndicat Trifyl et présenté ci-après.

Un prototype de production de biohydrogène par reformage de biogaz a en effet été mis en service récemment sur le site de stockage de déchets non dangereux du syndicat mixte de gestion des déchets du Tarn (Trifyl). Prorjet dont les études ont débuté dès 2008, l'inauguration du prototype a eu lieu le 20 janvier 2014. Le projet, nommé VaBHyoGaz (pour Valorisation du BioGaz pour produire de l'Hydrogène) doit permettre de :

- effectuer des essais de longue durée sur des pilotes de validation de reformage de biogaz,
- hiérarchiser les possibilités économiques d'utilisation de l'hydrogène dans le cas général des centres d'enfouissement technique.

Le schéma de principe est donné dans la figure ci-dessous.

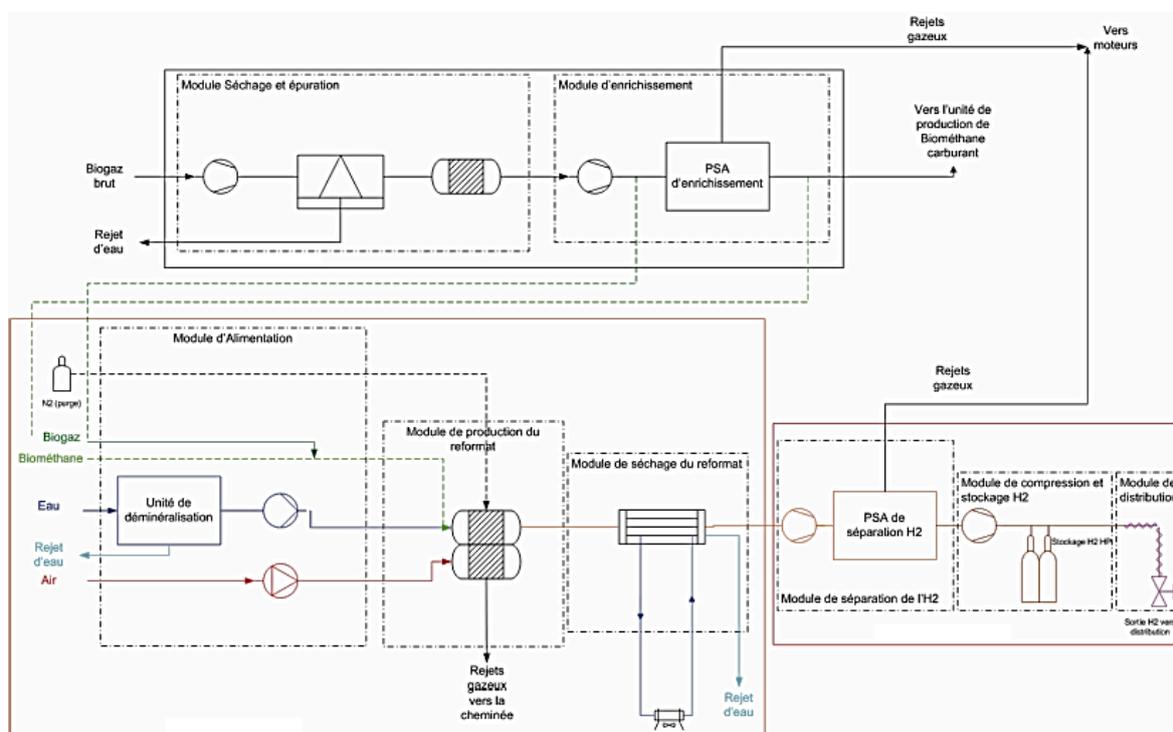


Figure 63. Schéma de principe du prototype de Vabhyogaz [source plaquette trifyl]

Le principe est le même que celui imaginé précédemment : il repose sur :

- une épuration du biogaz (et son séchage),
- un reformage du biogaz à 850 °C sur base de catalyseur au nickel (une étape de shift est réalisée au sein du réacteur de reformage intégré »),
- un isolement du biohydrogène par PSA avec une pureté attendu de 99,99 %.

Noter que la désulfuration du biogaz est essentiel au reformage ; une étape de désulfuration finale est prévue en entrée de reformeur à cet effet.

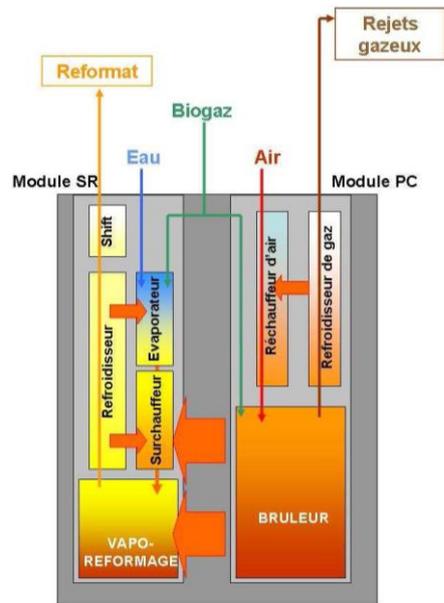


Figure 64 - Schéma du reformeur (source Trifyl)

Le procédé est développé conjointement par les sociétés Albhyon (développant le cœur du procédé c'est-à-dire reformeur) et Verdemobil (qui fournit la PSA).

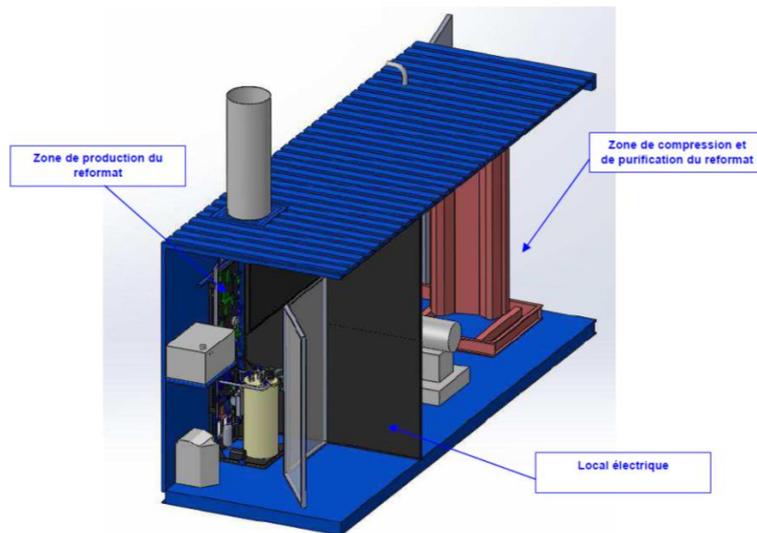


Figure 2 : Dessin de l'aménagement intérieur du pilote

Figure 65. Schéma de l'aménagement intérieur du pilote (source Trifyl)



Figure 66. Photo du pilote de production d'hydrogène vert sur le site de Trifyl

L'objectif initial a été la production de 5 Nm³/h d'hydrogène vert à une pureté de 99,99 %, correspondant à la pureté attendue pour le fonctionnement d'une pile à combustible PEM. A noter que la nouvelle norme pour les PEM a changé et permet de intrants purs à 99,95 % ; toutefois VaBHyoGaz a souhaité conserver son objectif de 99,99 %.

Les essais se sont étalés sur 400 h, avec une première étape de consolidation du fonctionnement du reformeur puis son couplage avec la PSA.

Pour débiter les essais, un biométhane (CH₄ pur) a été utilisé. Progressivement, une dilution au CO₂ jusqu'à un mélange 50 % CH₄ / 50 % CO₂ a été réalisée afin d'adapter les catalyseurs à un fonctionnement en mode dilué, d'en valider la tenue et les performances (analyse par un laboratoire allemand spécialisé). L'objectif était de se rapprocher des conditions opératoires futures. En effet, le biogaz contient du CH₄ dans une proportion variant de 35 à 60 % selon les sites et le puits de captage.

Le site de stockage de Trifyl est équipé d'un bioréacteur ce qui favorise la récupération du biogaz par la stabilisation accrue des déchets enfouis ; ce procédé favorise également une composition du biogaz intéressante pour sa valorisation en biohydrogène. Les acteurs du projet ont ainsi choisi un puits dont le biogaz est composé de 60 % de CH₄, 38 % CO₂ et 2% de N₂.

A noter que le procédé de bioréacteur induit une teneur en O₂ quasiment nulle ce qui est particulièrement intéressant pour la durabilité des catalyseurs de reformage. En effet, les tests menés par le laboratoire ont montré qu'au-delà d'une teneur en O₂ de 2 %, la qualité du reformage se dégradait.

Les essais du reformeur ont montré que le reformage du biogaz composé de 60 % CH₄/ 40 % CO₂ permettait d'avoir un reformat de bonne qualité composé de 67 % d'H₂, moins de 1% CH₄, moins de 0,7 % de CO et le reste de CO₂. Le taux de conversion du méthane a donc été très satisfaisant.



Figure 67 - Réacteur de reformage Albhyon (source Trifyl)

Les essais de couplage avec la PSA ont également été concluants puisque le taux de 99,99 % a été atteint sans difficulté. Le syndicat indique également que de « pointes » à 99,999 % ont également été mesurées. A noter que le laboratoire Explorair a été mobilisé deux jours pour la réalisation des mesures de la pureté du gaz, nécessitant des analyseurs spécifiques de très haute précision (incertitude inférieure au ppm).

Pour autant, la qualité du filtrat étant dépendante du débit, le débit d'hydrogène obtenu n'a été que de 3,5 Nm³/h contre un objectif de 5 Nm³/h. Trifyl évoque que le mauvais dimensionnement de la vanne de déverse de la PSA est en cause. Un nouveau déverseur devrait être installé prochainement (été 2015) et une nouvelle série de tests menée.



Figure 68 - Système de purification PSA (Verdemobil)

Les essais sont arrêtés depuis décembre 2014. Le prototype initialement financé par Albhyon et Verdemobil a été racheté par Trifyl pour la suite des essais. Le syndicat prévoit maintenant de travailler sur l'électromobilité qu'ils considèrent comme l'une des meilleures opportunités de valorisation économique de la molécule H₂. A cet effet, leur objectif est d'implanter une station-service hydrogène à

l'usage d'un véhicule électrique (pile à combustible). La station-service ainsi que le véhicule sont prévus pour la fin de l'année 2015 (consultation à venir).

Le prototype ayant apporté des résultats concluants, le développement de cette technologie est par ailleurs prévu par Albhyon à l'échelle industrielle, toujours en partenariat avec Trifyl et Verdemobil (phase 3 du projet VaBHyoGaz). La gamme visée serait de 100 kg/jour à 1 tonne/jour d'hydrogène.

Vabhygas a été construit pour étude et validation de la techno. Puis construction et réalisation d'un pilote. Et là on réfléchit à VaBHyoGaz 3 qui est l'unité industrielle de 2014 pour avoir une unité industrielle à priori sur le site de Trifyl 100 kg/jour et cela voudrait une gamme jusqu'à 1 tonne/jour.

Enfin, le syndicat n'exclut pas d'étudier plus en amont les problématiques de l'injection sur le réseau de gaz naturel et de la production d'hydrogène.

Aucune donnée économique ne nous a été transmise à ce jour sur ce projet.

9 Conclusion et potentiel d'émergence des filières identifiées

L'étude a ainsi permis d'identifier, de décrire et de caractériser les procédés thermochimiques et biologiques permettant la production de dihydrogène à partir de déchets de type biomasse. Les conditions opératoires pour en favoriser la production ainsi que les limites des systèmes ont été présentées : température, pression, pH, qualité des gisements, indésirables, robustesse des équipements, etc.

Une étude succincte des gisements potentiels mobilisables a été présentée, permettant d'esquisser le potentiel de production d'hydrogène, sans toutefois que l'identification des gisements dit « d'implémentation » (correspondant aux gisements réellement attendus compte tenu du contexte technique et économique et de la concurrence d'autres filières de valorisation) ne puisse être réalisée.

Pour les procédés thermochimiques, des exemples théoriques de procédés intégrés ont été présentés et une estimation économique du coût de l'hydrogène a été présentée. Cette analyse a été limitée par les difficultés d'obtenir des informations auprès des fournisseurs. En outre, peu d'informations issues d'expérience réelles nous ont permis de valider la composition des syngas produits dans l'objectif de la production d'hydrogène.

Concernant des procédés biologiques, les projets identifiés, à l'échelle pilote ou semi-pilote pour les plus aboutis, montrent des résultats prometteurs bien que la rentabilité économique à grande échelle ne soit pas encore évaluable.

Etat de maturité des procédés

A partir des éléments ci-avant, il ressort que les technologies les plus abouties à ce jour sont (dans l'ordre) :

- Le reformage de biogaz,
- La gazéification de résidus ligneux,
- La fermentation sombre,
- Les piles d'électrolyse microbienne.
- Les photobioprocédés.

En considérant globalement le marché de l'hydrogène il semble inopportun de considérer que ces technologies puissent concurrencer à grande échelle les procédés traditionnels de production de l'hydrogène. Ces procédés sont actuellement fortement compétitifs et insérés dans un schéma global de production – distribution – consommation équilibrés et maîtrisés par seulement les quelques puissants acteurs gaziers.

Procédés thermochimiques

Il est important de noter que les technologies de gazéification se développent actuellement principalement en tant qu'alternative à la combustion classique de biomasse pour la production en cogénération.

En outre, la filière globale ne s'intéresse pas à optimiser les conditions opératoires dans l'optique produire spécifiquement de l'hydrogène, comme l'ont indiqué les principaux constructeurs contactés.

Néanmoins, plusieurs projets de cogénération par gazéification sont en cours en Europe. Si la production de chaleur et d'électricité par combustion de syngaz épuré est visée (business model construit sur le tarif d'achat d'électricité), ces sites sont raccordés au réseau de gaz naturel (appoint-secours). Une production d'hydrogène à partir du syngaz pourrait donc également être réinjectée dans le réseau (modèle Hythane®).

En outre, les pré-études économiques réalisées montrent entre autres que la compétitivité d'une telle filière, vis-à-vis des procédés classiques comme le vaporeformage ou l'électrolyse, semble difficile à

atteindre sans optimisation des procédés. Pour autant, l'analyse des coûts-distances entre producteur classique-consommateur met en évidence des zones plus propices à l'atteinte d'une compétitivité.

Le vaporeformage de biogaz peut traiter à la fois des rejets gazeux d'installations de stockage et des installations de traitement par méthanisation (boues d'épuration, FFOM, déchets agricoles, etc.).

Dans ce cas, le biogaz pris comme une ressource fatale peut être transformée thermochimiquement en biohydrogène injectable dans le réseau de gaz naturel. Pour autant, la génération du biogaz étant un procédé biologique, cette ressource peut être une étape directe de production d'hydrogène en couplage avec les procédés biologiques étudiés.

Procédés biologiques

En effet, les procédés biologiques les plus matures, la fermentation sombre et les piles d'électrolyse microbienne, utilisent comme substrats la FFOM, les boues, etc. Il apparaît donc naturel que ces procédés interviennent en amont d'un éventuel reformage de biogaz.

A ce titre et étant donné les degrés de maturité des installations, il apparaît plus pertinent de considérer que ces substrats soient dirigés en priorité vers les filières biologiques si la production de biohydrogène est l'objectif fixé.

Les procédés de vaporeformage de biogaz devraient être principalement développés sur des sites de stockage ne valorisant pas ou pas suffisamment leur biogaz et situé dans des zones géographiques où le prix de l'hydrogène est élevé (ISD éloignés des quatre grands sites de production).

Les technologies par voies biologiques pourraient en revanche se développer :

- En remplacement des systèmes de traitement des effluents actuels,
- Sur des nouvelles unités de traitement, notamment si elles sont implantées dans la zone géographiques dans laquelle le coût de l'hydrogène est le plus élevé.

Il est à ce jour très compliqué de donner des chiffres définitifs sur les potentiels de productions de ces technologies : la quantité de biogaz ou substrats qui serait être dirigée doit être évaluée à dire d'expert et les degrés de maturité des technologies ne permettent pas d'estimer avec pertinence les rendements de production qui seraient constatées, d'autant plus qu'il sont fortement dépendants des gisements mobilisés.

Potentiel de développement

Les systèmes de production d'hydrogène à partir de déchets de type biomasse ne seront développés que si la demande en hydrogène augmente fortement (ce qui n'est pas la tendance actuel) et si les capacités de production actuelles arrivent à saturation, ou encore si un tarif de réinjection H₂ en réseau était créé.

La cellule d'électrolyse microbienne apparaît toutefois comme une piste prometteuse car elle permet de s'affranchir presque intégralement de la problématique de la pureté que rencontrent les autres procédés. A ce titre, elle constitue une piste de développement forte qui sera d'autant plus intéressante que le coût de l'électricité augmente (impactant négativement le coût de l'électrolyse alcaline classique).

Cependant, le développement des énergies électriques renouvelables à production intermittente, à l'instar de l'éolien, qui engendre des coûts de l'électricité très faibles voir négatifs, permet d'envisager une production locale d'hydrogène par électrolyse compétitive. La disponibilité de ces fermes éoliennes, photovoltaïques, etc. peut donc retarder le développement de la pile microbienne. Pour autant et malgré la présence de contraintes d'exploitation spécifique à la matière organique et notamment le temps de réaction plus important, l'augmentation du rendement de l'électrolyse par ces microorganismes peut être très attractive dans le cadre d'un marché de l'électricité en hausse en moyenne.

Egalement, la ressource en biogaz étant disponible sur des unités existantes ou en projet, il est pertinent d'envisager le couplage des procédés de production d'H₂ et de valorisation des résidus en CH₄ à partir de substrats lignocellulosiques pour réduire les impacts environnementaux de production d'énergie renouvelable. Ceci est valable à la fois si l'objectif est de produire de l'H₂ seul (en valorisant la récupération d'énergie issue de la méthanisation) ou des biocarburants de type biohythane.

Le développement des autres technologies comme la fermentation sombre et de reformage du biogaz pourra en revanche être favorisé dans un cadre de hausse des coûts du gaz naturel ou en cas de volonté politique forte d'un verdissement de cette ressource énergétique par réinjection de biohydrogène.

Ainsi, il pourrait s'agir de développer l'utilisation d'un combustible mélange d'hydrogène et de méthane (type Hythane®) dont une partie aura été produite par énergie renouvelable ou fatale. Ce développement serait favorisé si les conditions de réinjection sur le réseau national (GrDF) des biogaz conditionnés sont facilitées. Ce scénario présente l'avantage de ne nécessiter que des investissements pour la production : les infrastructures de transport et de distribution existent à grande échelle. Dans ce cadre, la recherche de sélectivité unique de l'hydrogène sera amoindrie pour les solutions comme la fermentation sombre qui permet d'obtenir directement un mélange de ces deux gaz ou pour la gazéification pour laquelle l'étape de reformage du méthane sera supprimée.

Ce scénario apparaît à ce jour l'étape la moins complexe dans le développement des technologies étudiées. Il faut toutefois souligner que la réglementation à venir devrait statuer sur l'harmonisation du taux d'hydrogène pouvant être injecté dans le réseau de gaz naturel (entre 2 et 6 % selon les pays de l'UE actuellement).

Concernant la mobilité hydrogène, la filière peine à se structurer notamment au regard de la nécessité d'alimenter des réseaux de station-service par trailers depuis les grands sites de production. La disponibilité des ressources déchets de type biomasse sur l'ensemble du territoire offre une place à des solutions décentralisées de petites productions de biohydrogène, évitant le recours au transport et pouvant les rendre plus compétitives (en particulier la gazéification).

10 Bibliographie

- [1] C. T. E. B.-O. J. R. I. L. E. & S. J. Aceves-Lara, «Bioenergy production from waste: examples of biomethane and biohydrogen,» *Journal De La Société De Biologie*, n° 1202, p. 177–189, 2008.
- [2] P. C. & B. J. R. Hallenbeck, Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 1185–1193, 2002.
- [3] X. T. E. L. E. C. H. & S. J. Guo, Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 10660-10673, (2010).
- [4] L. & P. J. Kalinowski, «L'hydrogène : Vecteur de la Transition Energétique,» chez *cRapport au nom de l'Office Parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologiques*, n°1672 *Assemblée nationale et n°253 Sénat*, Paris, 2013.
- [5] «<http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/donnees/mine/hyd/texhyd.htm>,» [En ligne].
- [6] ALPHEA Hydrogène, «Marchés de l'hydrogène hors énergie en France,» 2013.
- [7] P. Marion et S. Vinot, «Memento de l'hydrogène - IFP fiche 3.1.1 - Production d'hydrogène à partir de combustible fossile,» 2009.
- [8] ADEME, «Rapport final VABHYOGAZ Version B,» 2010.
- [9] E. Freund et P. Lucchese, L'hydrogène, carburant de l'après pétrole?, 2012.
- [10] AFHYPAC_IPFEN, «Production d'hydrogène à partir des procédés de reformage et d'oxydation partielle,» 2011.
- [11] C. Boyer, Hydrogène, Techniques de l'ingénieur, 2012.
- [12] A. Rakib, «Valorisation du méthane en hydrogène par reformage catalytique,» 2012.
- [13] H. J. Alves et al., *Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010.
- [14] R. J. Byron Smith et al., «A review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics,» *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2010.
- [15] F. Gaillard, *Développement de membranes métalliques composites pour la purification de l'hydrogène*, 2003.
- [16] D. M. P. Mendes, «Use of Pd-Ag Membrane Reactors in the Water-Gas Shift Reaction for Producing Ultra-Pure Hydrogen,» 2010.
- [17] S. Smart, C. X. C. Lin, L. Ding, K. Thambimuthu et J. C. D. d. Costa, «Ceramic membranes for gas processing in coal gasification,» 2010.
- [18] R. Killmeyer, K. Rothenberger, B. Howard, M. Ciocco, B. Morreale, R. Enick et F. Bustamante, *Water-Gas Shift Membrane Reactor Studies*, NETL, Éd., 2010.
- [19] CEA , «Les technologie de l'hydrogène au CEA,» 2012.
- [20] CEA-AFHYPAC, «Production d'hydrogène par dissociation de l'eau à partir d'un réacteur nucléaire,» 2012.
- [21] E. Breyse et L. Bocquet, *Utilisations de l'hydrogène en France et en Europe, hors énergie*, ALPHEA, 2001.
- [22] Air Liquide, «<http://www.planete-hydrogene.com/>,» [En ligne].

- [23] F. Ocampo, *Développement de catalyseurs pour la réaction de méthanation du dioxyde de carbone*, Université de Strasbourg, 2011.
- [24] CRIGEN de GDF SUEZ, «Biométhane de gazéification Evaluation du potentiel de production en France aux horizons 2020 et 2050,» 2013.
- [25] «http://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9action_de_Sabatier,» [En ligne].
- [26] «http://fr.wikipedia.org/wiki/Mars_Direct,» [En ligne].
- [27] «http://www.nasa.gov/mission_pages/station/research/news/sabatier.html,» [En ligne].
- [28] AFHYPAC, «Memento de l'Hydrogène, Fiche 5.1.1, rev.03/2007,» 2007.
- [29] P. N.-C. F. H. A. L. C. C. M. Stevens, «Piles à combustible,» *Techniques de l'Ingénieur, Paris*, n° %1D3340, p. 28, 2000.
- [30] Y. (. Rafrafi, « Impact des facteurs biotiques sur le réseau métabolique des écosystèmes producteurs d'hydrogène par voie fermentaire en culture mixte,» *Thèse Université Montpellier II*, p. 330, 2012.
- [31] C. W. S. & Z. B. Ji, Effect of spark timing on the performance of a hybrid hydrogen–gasoline engine at lean conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 2203-2212, 2010.
- [32] S. S. J. & B. T. Yon, «Effects of Burned Gas Recirculation on NOx Emissions from Natural Gas–Hydrogen–Oxygen Flames in a Burner with Separated Jets,» *Energy & Fuels*, n° %126, pp. 4703-4711, 2012.
- [33] C. & G. A. Villante, «Hydromethane: A bridge towards the hydrogen economy or an unsustainable promise?,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %137, pp. 11541-11548, 2012.
- [34] NégaWatt, «Scénario Négawatt 2011,» *Dossier de synthèse, mise à jour Juillet 2013, Edition association NégaWatt*, p. 28, 2011.
- [35] A. d. I. e. d. I. M. d. I. .. ., p. ADEME, *Contribution de l'ADEME à l'élaboration de visions énergétiques 2030-2050*, 2013, p. 297.
- [36] ADEME, «Etude portant sur l'hydrogène et la méthanation comme procédé de valorisation de l'électricité excédentaire,» 2014.
- [37] A. –. A. N. d. C. d. I. R. p. l'Energie, «Scénario de l'Ancre pour la transition énergétique. Rapport 2013. Rapport d'étude de l'ANCRE sur ses propositions de scénarios de transition énergétique à l'horizon 2050,» 2013.
- [38] SOLAGRO, «Scénario AFTERRES2050 : Un scénario soutenable pour l'agriculture et l'utilisation des terres en France à l'horizon 2050,» *Version officielle du scénario Afterres2050, Association SOLAGRO*, n° %1Document disponible : www.solagro.org , p. 63, 2014.
- [39] C. Couhert, *Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés - production de gaz de synthèse*, Thèse de l'Ecole des Mines ParisTech, 2007.
- [40] O. Mégret, *Polluants et techniques d'abattage des gaz de synthèse issus de procédés de traitement des déchets par gazéification*, 2011.
- [41] C. Couturier, «Techniques de production d'électricité à partir de biogaz et de gaz de synthèse,» *Etude RECORD*, 2009.
- [42] P. McKendry, *Energy production from biomass (part 3) : gasification technology*, *Bioresource Technology* 83, 2002.
- [43] ADEME/PROCEDIS, «Pyrolyse-Gazéification des déchets,» 2004.

- [44] V. Mauviel, A. Dufour et J. Lédé, *Procédés de gazéification et de pyrolyse de la biomasse*, Nancy: CNRS, 2009.
- [45] Q. Wu Yu, *Etude de procédés de conversion de biomasse en eau supercritique pour l'obtention d'hydrogène. Application au glucose, glycérol et bio-glycérol*, 2012: Université de Toulouse.
- [46] P. J. Woolcock et R. C. Brown, *A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas*, *Biomass and bioenergy* 52, 2013.
- [47] ATEE Club Biogaz, *Etat des lieux de la filière méthanisation en France*, 2011.
- [48] E. Ryckebosch et al., *Techniques for transformation of biogas to biomethane*, *Biomass and bioenergy* 35, 2011.
- [49] V. & P. H. Kalia, «Microbial diversity and genomics in aid of bioenergy. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 35, 403–419,» (2008).
- [50] E. & M. A. Eroglu, Photobiological hydrogen production: Recent advances and state of the art. *Bioresource Technology*, 102, 8403–8413, 2011.
- [51] T. A.-H. M. & H. P. Keskin, Photofermentative hydrogen production from wastes. *Bioresource Technology*, 102,8557-8568, (2011).
- [52] P. & P. A. Sinha, «An evaluative report and challenges for fermentative biohydrogen production,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %136, pp. 7460-7478, 2011.
- [53] C. G. A. B. D. P. P. & C. F. Cavinato, Bio-hythane production from food waste by dark fermentation coupled with anaerobic digestion process: A long-term pilot scale experience. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012.
- [54] O. H. H. N. G. E. N. M. Elsharnouby, A critical literature review on biohydrogen production by pure cultures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 4945-4966, (2013).
- [55] H. G. S. & L. B. Liu, «Electrochemically Assisted Microbial Production of Hydrogen from Acetate,» *Environmental Science & Technology*, n° %139, pp. 4317-4320, 2005.
- [56] A. D. R. K. J. M.-N. J. & P. G. Guwy, Fermentative biohydrogen production systems integration. *Bioresource Technology*, 102, 8534-8542, (2011).
- [57] T. H. A. B. C. & H. H. Sleutels, «Bioelectrochemical Systems: an Outlook for Practical Applications,» *ChemSusChem*, n° %15, pp. 1012-1019 , 2012.
- [58] D. S. E. M. J. J. N. K. P. P. M. B. J. & P. J. Mulder, «Insights into [FeFe]-Hydrogenase Structure, Mechanism, and Maturation,» *Cell, Structure* 19, pp. 1038-1052, 2011.
- [59] S. D. P. & D. A. Dey, Mononuclear iron hydrogenase. *Coordination Chemistry Reviews*, 257, 42 – 63, (2013) .
- [60] P. M. & B. B. Vignais, «Occurrence, Classification, and Biological Function of Hydrogenases: An Overview,» *Chemical Reviews*, n° %1107, p. 4206–4272, 2007.
- [61] H. R. O. O. H. & L. W. Shafaat, « [NiFe] hydrogenases: A common active site for hydrogen metabolism under diverse conditions,» *Biochimica et Biophysica Acta*, n° %11827, p. 986–1002, 2013.
- [62] D. L. P. & M. L. Levin, «Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application.,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %129, p. 173–185, 2004.
- [63] S. & B. R. Manish, «Comparison of biohydrogen production processes,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %133, p. 279–286, 2008.
- [64] I. K. & K. F. Kapdan, Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and Microbial Technology*, 38(5), 569–582., (2006).

- [65] D. & V. T. N. Das, Advances in biological hydrogen production processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 6046–6057, 2008.
- [66] I. J. M. R. J. & W. R. H. Akkerman, Photobiological hydrogen production: photochemical efficiency and bioreactor design. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 1195–1208, 2002.
- [67] E. T. E. & L. C. Latrille, «Production de biohydrogène : voie fermentaire sombre. Techniques de l'Ingénieur, traité Procédés chimie-bio-agro, Bioprocédés,» *Techniques de l'Ingénieur*, n° %1BIO3351, p. 19, 2011.
- [68] A. N. T. K. H. I. M. & Y. H. Yoshida, «Enhanced Hydrogen Production from Formic Acid by Formate Hydrogen Lyase-Overexpressing Escherichia coli Strains.,» *Applied and Environmental Microbiology*, n° %171, pp. 6762-6768, 2005.
- [69] K. & D. D. Nath, «Improvement of fermentative hydrogen production: various approaches,» *Applied Microbiology Biotechnology*, n° %165, pp. 520-529, 2004.
- [70] S. G., «Augmentation de la production d'hydrogène par l'expression hétérologue d'hydrogénase et la production d'hydrogène à partir de résidus organiques,» *Mémoire M.Sc, Université de Montréal*, p. 92, 2008.
- [71] M. Pierra, «Couplage de la fermentation sombre et de l'électrolyse microbienne pour la production d'hydrogène : Formation et maintenance du biofilm électro-actif,» *Thèse Université Montpellier II*, p. 288, 2013.
- [72] H. H. H. C. J. Y. F. & F. Y. Liu, «Microbial electrolysis: novel technology for hydrogen production from biomass,» *Biofuels*, n° %11, p. 129–142, 2010.
- [73] J. & V. W. Arends, 100 Years of Microbial Electricity Production: Three Concepts for the Future. *Microbial Biotechnology*, 5, 333–346, 2012.
- [74] IEA-HIA, « International Energy Agency – Hydrogen Implementation Agreement Task 21 'Bio-inspired hydrogen and biological hydrogen. Annual Report. www.ieahia.org,» (2013).
- [75] IEA-HIA, «International Energy Agency – Hydrogen Implementation Agreement Task 21 'Bio-inspired hydrogen and biological hydrogen. Annual Report. www.ieahia.org,» (2012).
- [76] X. F. C. F. J. S. M. E. A. & M. A. Gomez, Hydrogen production: Two stage processes for waste degradation. *Bioresource Technology*, 102, 8621–8627, 2011.
- [77] P. Claassen, HYVOLUTION : Non-thermal production of pure hydrogen from biomass. Publishable final activity report, 45 pp. www.hyvolution.nl, (2011).
- [78] M. S. P. & V. M. S. Lenin Babu, «Microbial Electrolysis of Synthetic Acids for Biohydrogen Production: Influence of Biocatalyst Pretreatment and pH with the Function of Applied Potential,» *Journal of Microbial & Biochemical Technology*, n° %1S6 003, pp. 1-7, 2013.
- [79] RECORD, «Combustibles Solides de Récupération, état des lieux et perspectives,» 2008.
- [80] D. Lorne, «Panorama IFPEN 2010 : Quelles ressources en biomasse pour un système énergétique durable ?,» 2010.
- [81] S. & M. Y. é. (–. Yokoyama, «The Asian Biomass Handbook,» *the Japan Institute of Energy-a guide for biomass production and utilization*, 2008.
- [82] U. N. D. P. UNDP, «World Energy Assessment –energy and the challenge of sustainability, J. Goldemberg (coordinator),» *United Nations Department of Economic and Social Affairs*, 2000.
- [83] R. S. T. T. D. M. Z. S. & M. S. Offermann, «Assessment of global bioenergy potentials,» *Mitig Adapt Strateg Glob Change*, n° %116 (1) , pp. 103 - 115, 2010.
- [84] R. S. R. G. R. & B. A. Slade, «Energy from biomass: the size of the global resource,» *Imperial College Centre for Energy Policy and Technology and UK Energy Research Centre, London*, 2011.

- [85] S. & V. J. Ladanai, « Global Potential of Sustainable Biomass for Energy. Rapport (Institutionen energi och teknik, SLU) ISSN 1654-9406 2009:01, Uppsala.,» (2009).
- [86] I. Bioenergy, « Potential Contribution of Bioenergy to the World's Future Energy Demand. Rapport IEABIOENERGY: EXCO: 2007:02.,» (2007).
- [87] M. F. A. v. d. B. R. B. G. G. D. T. W. Hoogwijk, «Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy,» *Biomass and Bioengineering* 25, pp. 119-133, 2003.
- [88] N. & C. F. Bentsen, «Bioenergy, sustainability, and the second law.,» *GCB Bioenergy* 5, pp. 3-5, 2012.
- [89] M. Wit et A. Faaij, «European biomass resource potential and costs,» *Biomass and Bioenergy* 34, pp. 188-202, 2010.
- [90] BEE Biomass Energy for Europe, Summary report on illustration cases, 2010.
- [91] N. & F. C. Bentsen, «Biomass for energy in the European Union – a review of bioenergy resource assessments,» *Biotechnology for biofuels*, pp. 5-25, 2012.
- [92] N. N. T. & I. N. Eriksen, Hydrogen production in anaerobic and microaerobic Thermotoga neapolitana. *Biotechnology Letters*, 30: 103–109., (2008).
- [93] BEE Biomass Energy for Europe, Status of Biomass resource assessments version 3, 2010.
- [94] M. d. l'Environnement, «<http://www.developpement-durable.gouv.fr>,» 2014.
- [95] ADEME, «<http://www2.ademe.fr>,» 2014.
- [96] ADEME, «Estimation des gisements potentiels de substrats utilisables en méthanisation,» 2013.
- [97] F. AgriMer, « Évaluation des ressources disponibles en France, Ed. octobre 2012. Les synthèses de FranceAgriMer / L'observatoire national des ressources en biomasse.,» (2012).
- [98] F. B. A. T. E. D. C. S. J. & C. H. Monlau, «Lignocellulosic Materials Into Biohydrogen and Biomethane: Impact of Structural Features and Pretreatment,» *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, n° %143, 2013.
- [99] F. S. C. B. A. G. X. L. E. T. E. S. J. & C. H. Monlau, «Predictive models of biohydrogen and biomethane production based on the compositional and structural features of lignocellulosic materials,» *Environmental Science and Technology*, n° %146, pp. 12217-12225, 2012.
- [100] X. T. E. L. E. C. H. & S. J. Guo, Predictive and explicative models of fermentative hydrogen production from solid organic waste: Role of butyrate and lactate pathways. *International Journal of Hydrogen Energy* , 39, 2014.
- [101] C. G. A. B. D. P. P. & C. F. Cavinato, Bio-hythane production from food waste by dark fermentation coupled with anaerobic digestion process: A long-term pilot scale experience. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012.
- [102] Z. C. L. Y. W. X. W. L. W. L. H. B. & X. X. Liu Z, «States and challenges for high-value biohythane production from waste biomass by dark fermentation technology,» *Bioresource Technology*, n° %1135, p. 292–303, 2013.
- [103] D. L. D. Z. R. & A. I. Liu, «Hydrogen and methane production from household solid waste in the two-stage fermentation process,» *Water Research*, n° %140, p. 2230 – 2236, 2006.
- [104] A. ALE 08 (Agence Locale de l'Energie des Ardennes 08), «Etude du gisement des matières fermentescibles et du potentiel de développement de ma méthanisation agricole dans le département des Ardennes ; pôle d'excellence rural départemental Energies en,» 2007.
- [105] S. Turn, C. Kinoshita, Z. Zhang, D. Ishimura et J. Zhou, *An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification*, International Association for Hydrogen Energy, 1998.

- [106] P. McKendry, *Energy production from biomass (part 1) : overview of biomass*, Bioresource Technology 83, 2002.
- [107] A. B. Hernández, *Caractérisation des rejets gaz-solide d'un procédé de gazéification de biomasses complexes appliqué au traitement des boues d'épuration*, 2012.
- [108] S. Yon, *Oxy-combustion de l'hythane dans des brûleurs à jets fortement séparés*, Université de Rouen, 2013.
- [109] CEA, «Efficacité énergétique et compétitivité économique,» *La lettre de l'été 10*, pp. 13-14, 2010.
- [110] S. P. O. V. S. S. M. S. M. M.-K. W. W. E. T. R. & E. U. Shima, «The crystal structure of [Fe]-hydrogenase reveals the geometry of the active site,» *Science*, n° %1321, pp. 572-575, 2008.
- [111] M. H. A. G. C. M. A. & H. T. Winckler, «[Fe]-hydrogenases in green algae: photo-fermentation and hydrogen evolution under sulfur deprivation,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %127, pp. 1431-1439, 2002.
- [112] J. & T. Yu, « Biophotolysis-based hydrogen production by cyanobacteria and green microalgae,» *Communicating Current Research and Educational Topics and Trends in Applied Microbiology-A.Mendez-Vilas (Eds)*, ISBN-13: 978-84-611-9422, 2007.
- [113] A. Melis, «Solar energy conversion efficiencies in photosynthesis: minimizing the chlorophyll antennae to maximize efficiency,» *Plant Sci.*, n° %1177, p. 272–280, 2009.
- [114] P. A. R. L. P. O. F. W. R. & L. P. Tamagnini, «Hydrogenases and hydrogen metabolism of cyanobacteria,» *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, n° %166, p. 1, 2002.
- [115] P. L. E. O. P. F. D. P. F. H. D. H. T. & L. P. Tamagnini, «Cyanobacterial hydrogenases: diversity, regulation and applications,» *FEMS Microbiology Reviews*, n° %131, p. 692–720, 2007.
- [116] N. & D. D. Basak, The prospect of purple non-sulfur (PNS) photosynthetic bacteria for hydrogen production: the present state of the art. *World J. Microb. Biot.* 23: 31–42, (2007).
- [117] M. T. J. M. a. J. P. Madigan, *Brock Biology of Microorganisms 9th ed.*, Prentice Hall, 2000.
- [118] E. G. U. Y. M. & E. I. Eroglu, Photosynthetic bacterial growth and productivity under continuous illumination or diurnal cycles with olive mill wastewater as feedstock. *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 5293–5300, (2010).
- [119] L. P. J. & L. J. Cournac, Production d'hydrogène par les micro-organismes photosynthétiques. *Techniques de l'Ingénieur, traité Procédés chimie-bio-agro, Bioprocédés, BIO3352, Techniques de l'Ingénieur, Paris, BIO3352, 12 pp, (2014).*
- [120] A. Z. L. F. M. G. M. & S. M. Melis, «Sustained photobiological hydrogen gas production upon reversible inactivation of oxygen evolution in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*,» *Plant Physiology*, n° %1122, pp. 127-135, 2000.
- [121] H. & S. L. Min, «Hydrogen production by the unicellular, diazotrophic cyanobacterium *Cyanothece* sp. strain ATCC 51142 under conditions of continuous light,» *Applied & Environmental Microbiology*, n° %176, p. 4293–4301, 2010.
- [122] H. E. I. G. U. Y. M. & T. L. Koku, Aspects of metabolism of hydrogen production by *Rhodobacter sphaeroides*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27: 1315–1329, (2002) .
- [123] C. G. J. L. P. H. T. B. S. S. K. & D. D. Dasgupta, Recent trends on the development of photobiological processes and photobioreactors for the improvement of hydrogen production. *International Journal*, (2010).
- [124] G. G. U. Y. M. T. L. & E. I. Kars, Hydrogen production and transcriptional analysis of *nifD*, *nifK* and *hupS* genes in *Rhodobacter sphaeroides* O.U.001 grown in media with different concentrations of molybdenum and iron., (2006).

- [125] B. S. M. G. J. & M. M. Uyar, «Photoproduction of hydrogen by *Rhodobacter capsulatus* from thermophilic fermentation effluent,» *Bioprocess Biosystems Engineering*, n° %132, p. 603–606, 2009.
- [126] E. M. A. P. B. L. A. Y. M. G. U. C. P. & E. I. Ozgur, «Biohydrogen production from beet molasses by sequential dark and photo-fermentation,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %135, p. 511–517, 2010.
- [127] J. G. M. & J. W. Hahn, Immobilized algal cells used for hydrogen production. *Biochemistry Engineering Journal*, 37: 75–79., (2007).
- [128] V. F. A. G. M. S. M. & T. A. Laurinavichene, «Demonstration of sustained hydrogen photoproduction by immobilized, sulfur deprived *Chlamydomonas reinhardtii* cells,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %131, pp. 659-667, 2006.
- [129] J. M. C. L. Y. & W. X. Zhu, «Swine manure fermentation for hydrogen production,» *Bioresource Technology*, n° %1100, pp. 5472-5477, 2009.
- [130] T. A. M. H. T. W. T. H. M. & M. J. .. Kondo, Enhancement of hydrogen production by a photosynthetic bacterium mutant with reduced pigment. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 93: 145–150, (2002).
- [131] G. G. U. R. G. Y. M. E. I. & K. L. Kars, Improved hydrogen production by hydrogenase deficient mutant strain of *Rhodobacter sphaeroides* O.U.001. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 : 3056–3060, (2008).
- [132] A. F. A. L. T. G. I. R. K. & H. D. Tsygankov, «Actual and potential rates of hydrogen photoproduction by continuous culture of the purple non-sulphur bacterium *Rhodobacter capsulatus*,» *Applied Microbiology Biotechnology*, n° %149, p. 102–107, 1998.
- [133] G. & G. U. Kars, Towards a super H₂ producer: improvements in photofermentative biohydrogen production by genetic manipulations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 6646–6746, (2010) .
- [134] E. Ö. E. v. d. B. Y. M. G. U. & E. I. Boran, «Biological hydrogen production by *Rhodobacter capsulatus* in solar tubular photobioreactor,» *Journal of Cleaner Production* 18, pp. 29-35, 2010.
- [135] E. Ö. E. Y. M. G. U. & E. I. Boran, «Biohydrogen production by *Rhodobacter capsulatus* in solar tubular photobioreactor on thick juice dark fermenter effluent,» *Journal of Cleaner Production*, 31, n° %1150-157, 2012.
- [136] R. Moletta, «La méthanisation,» *Tec & Doc Lavoisier Editions.*, 2008.
- [137] S. N. N. S. M. & N. S. Fukuzaki, Inhibition of the fermentation of propionate to methane by hydrogen, acetate, and propionate. *Applied and Environmental Microbiology*, 56: 719–723, (1990).
- [138] C. & F. H. Li, «Fermentative hydrogen production from wastewater and solid wastes by mixed cultures,» *Critical Reviews In Environmental Science And Technology*, n° %137, p. 1–39, 2007.
- [139] J. Z. J. & L. P. N. L. Bartacek, Developments and constraints in fermentative hydrogen production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1: 201–214, (2007).
- [140] J. O. M. C. K. & G. E. Woodward, «Biotechnology : Enzymatic production of biohydrogen,» *Nature*, n° %1405, p. 1014–1015, 2000.
- [141] F. H. I. K. G. D. R. & H. D. L. Hawkes, Continuous dark fermentative hydrogen production by mesophilic microflora: Principles and progress. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 172–184, (2007) .
- [142] E. W. J. B. M. A. W. d. H. G. G. v. d. W. F. J. C. P. A. .. & S. A. J. M. van Niel, «Distinctive properties of high hydrogen producing extreme thermophiles, *Caldicellulosiruptor saccharolyticus* and *Thermotoga elfii*,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %127, p. 1391–1398, 2002.

- [143] S. K. C. W.-H. W.-H. L. L. & S. S. Khanal, Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29: 1123–1131., (2004) .
- [144] T. T. H. M. O. & O. M. Noike, «Inhibition of hydrogen fermentation of organic wastes by lactic acid bacteria,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %127, p. 1367–1371, 2002.
- [145] R. & S. S. Nandi, «Microbial production of hydrogen: An overview,» *Critical Reviews in Microbiology*, n° %124, p. 61–84, 1998.
- [146] P. O.-T. S. & B. N.-K. Prasertsan, «Optimization and microbial community analysis for production of biohydrogen from palm oil mill effluent by thermophilic fermentative process,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %134, 2009.
- [147] J. H. L. D. S. P. D. & P. J. M. Jo, «Biological hydrogen production by immobilized cells of *Clostridium tyrobutyricum* JM1 isolated from a food waste treatment process,» *Bioresource Technology*, 99, p. 6666–6672, 2008.
- [148] C. L. F.-X. & X. X.-H. Zhang, «Bioengineering of the *Enterobacter aerogenes* strain for biohydrogen production,» *Bioresource Technology*, n° %1102, p. 8344–8349, 2011.
- [149] N. & D. D. Kumar, «Enhancement of hydrogen production by *Enterobacter cloacae* IIT-BT 08,» *Process Biochemistry*, 35, p. 589–593, 2000.
- [150] J. J. G.-N. A. M. E. C. N. & E. M. A. Podesta, «Research in Microbiology,» *Electrochemical measurement of trace concentrations of biological hydrogen produced by Enterobacteriaceae*, n° %1148, p. 87–93, 1997.
- [151] J. B. A. & H. P. C. Turcot, «Hydrogen production by continuous cultures of *Escherchia coli* under different nutrient regimes,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %133, p. 1465–1470, 2008.
- [152] C. A. N. S. J.-P. & P. P. Collet, Hydrogen production by *Clostridium thermolacticum* during continuous fermentation of lactose. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 : 1479–1485, (2004).
- [153] R. C. N. S. R. & L. D. Islam, Effect of substrate loading on hydrogen production during anaerobic fermentation by *Clostridium*, (2006).
- [154] A. A. & v. N. E. W. J. Zeidan, «A quantitative analysis of hydrogen production efficiency of the extreme thermophile *Caldicellulosiruptor owensensis* OLT,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %135, p. 1128–1137, 2010.
- [155] J. M. E. P. M. K. B. R. & S. U.). Bader, Relevance of microbial coculture fermentations in biotechnology. *Journal of Applied Microbiology*, 109: 371–387, (2010).
- [156] H. M. R. H. J. & H. S. Yokoi, «Microbial production of hydrogen from starch-manufacturing wastes,» *Biomass and Bioenergy*, n° %122, p. 389–395, 2002.
- [157] Y. Y. P. S. X. & Q. Y. Liu, «Hydrogen production from cellulose by co-culture of *Clostridium thermocellum* JN4 and *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* GD17,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %133, p. 2927–2933, 2008.
- [158] A. H. Y. Q. C. Y. X. & Z. Z. Geng, Effect of key factors on hydrogen production from cellulose in a co-culture of *Clostridium thermocellum* and *Clostridium thermopalmarium*. *Bioresource Technology*, 101: 4029–4033, (2010).
- [159] T. E. H. J. L. E. M.-S. I. B. S. G.-O. M. S. J. Rafrafi Y., «Sub-dominant bacteria as keystone species in microbial communities producing bio-hydrogen,» *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013.
- [160] J. & W. W. Wang, «Factors influencing fermentative hydrogen production: A review,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %134, p. 799–811, 2009.

- [161] N. L. J. L. B. W. Y. & L. S. Ren, «Biohydrogen production from molasses by anaerobic fermentation with a pilot-scale bioreactor system,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %131, pp. 2147 - 2157, 2006.
- [162] S. & S. H. Kim, Effects of base-pretreatment on continuous enriched culture for hydrogen production from food waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 5266-5274, (2008).
- [163] G. X. L. Z. Z. W. W. & Z. Q. Luo, «Evaluation of pretreatment methods on mixed inoculum for both batch and continuous thermophilic biohydrogen production from cassava stillage,» *Bioresource Technology*, n° %1101, p. 959–964, 2010.
- [164] I. & P.-V. H. M. Valdez-Vazquez, «Hydrogen production by fermentative consortia,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n° %113, p. 1000–1013, 2009.
- [165] H. H. P. & L. H. Fang, Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Bioresource Technology*, 82: 87–93, (2002).
- [166] R. J. A. P. C. A. a. B. C. Zoetemeyer, «Influence of temperature on the anaerobic acidification of glucose in a mixed culture forming part of a two-stage digestion process,» *Water res.* 16, pp. 313-321, 1982.
- [167] C.-Y. & C. R.-C. Lin, «Fermentative hydrogen production at ambient temperature,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %129, p. 715–720, 2004.
- [168] J. & W. W. Wang, «Effect of temperature on fermentative hydrogen production by mixed cultures,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, p. 5392–5397, 2008.
- [169] F. S. C. B. A. Q. M. T. S. J. C. H. (. A. Monlau, «Do furanic and phenolic compounds of lignocellulosic and algae biomass hydrolyzate inhibit anaerobic mixed cultures?,» *A comprehensive review, Biotechnology Advances*, n° %132, pp. 934-951, 2014.
- [170] J.-J. F. K.-S. C. J.-1. & K. C.-H. Lay, «Influence of chemical nature of organic wastes on their conversion to hydrogen by heat-shock digested sludge,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %128, p. 1361–1367, 2003.
- [171] M. H. J. B. S. G.-O. M.-T. L. E. S. J.-P. & T. E. Quéméneur, «Changes in hydrogenase genetic diversity and proteomic patterns in mixed-culture dark fermentation of mono-, di- and tri-saccharides,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %136, 2011.
- [172] C. L. E. B. N. B. P. & S. J. Aceves-Lara, «A pseudo-stoichiometric dynamic model of anaerobic hydrogen production from molasses,» *Water Research*, n° %142, pp. 2539-2550, 2008.
- [173] A. S. A. L. S. M. L. O. R. & A. F. Tenca, «Looking for practical tools to achieve next-future applicability of dark fermentation to produce biohydrogen from organic materials in continuous stirred tank reactors,» *Bioresource Technology*, n° %1102, pp. 7910-7916, 2011.
- [174] L. C. Lin C.Y., «carbon nitrogen ration effect on fermentative hydrogen production by mixed microflora,» *International journal of hydrogen energy* 29, pp. 41-45, 2004.
- [175] F. R. D. R. H. D. L. & H. I. Hawkes, Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimisation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27: 1339–1347, (2002).
- [176] L. C. Lin C.Y., «Effect of carbonate and phosphate concentration on hydrogen production using anaerobic sewage sludge microflora,» *International journal of hydrogen energy* 29, pp. 285-292, 2004.
- [177] S. J. Zhang Y.F, «Effect of temperature and iron concentration on the growth and and hydrogen production of mixed bacteria,» *International journal of hydrogen energy* 31, pp. 441-446, 2006.
- [178] O. D. R. H. F. H. D. & N. T. Mizuno, «Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging,» *Bioresource Technology*, n° %173, pp. 59-65, 2000.
- [179] J. J. Lay, «Modeling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen,» *Biotechnology and Bioengineering*, n° %168, p. 269–78, 2000.

- [180] K. K. D. K. S. & S. H. Jung, Bioreactor design for continuous dark fermentative hydrogen production. *Bioresource Technology*, 102: 8612–8620, 2011.
- [181] M. F. Y. X. Y. P. C. Z. G. & L. J. Zhang, «Enhanced biohydrogen production from cornstalk wastes with acidification pretreatment by mixed anaerobic cultures,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %131, pp. 250-254, 2007.
- [182] V. W. & R. B. Lee HS, «Biological hydrogen production: prospects and challenges,» *Trends in Biotechnology*, n° %128, pp. 262-271, 2010.
- [183] S. H. C. L. C. C. H. L. A. & C. J. Wu, «Fermentative hydrogen production and bacterial community structure in high-rate anaerobic bioreactors containing silicone-immobilized and self-flocculated sludge,» *Biotechnol*, 2005.
- [184] P. Claassen, «HYVOLUTION : Non-thermal production of pure hydrogen from biomass. Publishable final activity report,» 2011.
- [185] E. L. E. B. C. G. G. G. P. V. B. C. T. & S. J. Trably, «Operation of an innovative pilot plant for biohythane production from the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW),» *International conference on hydrogen production (ICH2P-2011). June 20th - 22nd. Thessaloniki, Greece, 2011.*
- [186] P. C. J. Y. L. L. C. W. S. L. K. Lin, «Enhancing the performance of pilot-scale fermentative hydrogen production by proper combinations of HRT and substrate concentration,» *International journal of hydrogen energy*, n° %135, pp. 1-6, 2012.
- [187] G. S. K. S. D. & V. K. Kreysa, Bioelectrochemical Hydrogen-production. *International Journal of Hydrogen Energy* 19: 673-676., (1994).
- [188] H. H. E. G. M. S. & B. C. Rozendal RA, «Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %131, pp. 1632-1640, 2006.
- [189] H. H. & S. A. Geelhoed JS, Electricity-mediated biological hydrogen production. *Current Opinion in Microbiology* 13: 307-315., (2010).
- [190] C. D. C. S. H. H. S. T. J. A. & R. R. Logan BE, «Microbial Electrolysis Cells for High Yield Hydrogen Gas Production from Organic Matter,» *Environmental Science & Technology*, n° %142, pp. 8630-8640, 2008.
- [191] C. S. & L. BE, Sustainable and efficient biohydrogen production via electrohydrogenesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 104: 18871-18873., (2007).
- [192] C. D. & L. BE, Hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell lacking a membrane. *Environmental Science & Technology* 42: 3401-3406., (2008) .
- [193] L. D.R., «Electromicrobiology,» *Annual Review of Microbiology*, Vols. %1 sur %266 (Gottesman S, Harwood CS & Schneewind O, eds.), pp. 391-409, 2012.
- [194] C. D. & Logan, BE Hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell lacking a membrane. *Environmental Science & Technology* 42: 3401-3406., (2008) .
- [195] C. M.-J. L. J. A. F. & K. I. Chae K-J, Biohydrogen production via biocatalyzed electrolysis in acetate-fed bioelectrochemical cells and microbial community analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 33: 5184-5192., (2008).
- [196] K. P. & L. B. Cheng SA, Pre-acclimation of a wastewater inoculum to cellulose in an aqueous-cathode MEC improves power generation in air-cathode MFCs. *Bioresource Technology* 102: 367-371., (2011).

- [197] C. M. L. J. K. K. & K. I. Chae KJ, Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity, and bacterial viability in microbial fuel cells. *Bioresource Technology* 100: 3518-3525, 2009.
- [198] X. D. & R. N. Lu L, «Pyrosequencing reveals highly diverse microbial communities in microbial electrolysis cells involved in enhanced H₂ production from waste activated sludge,» *Water Research*, n° 146, pp. 2425-2434, 2012.
- [199] C. R. C. D. S. P. R. J. & L. Kiely PD, BE Anode microbial communities produced by changing from microbial fuel cell to microbial electrolysis cell operation using two different wastewaters. *Bioresource Technology* 102: 388-3, (2011a) .
- [200] W. A. S. D. R. N. Z. Y. & Z. J. Liu W, «Characterization of microbial communities during anode biofilm reformation in a two-chambered microbial electrolysis cell (MEC),» *Journal of Biotechnology*, n° 1157, pp. 628-632, 2012.
- [201] M. M. & L. B. Selembo PA, «The use of stainless steel and nickel alloys as low-cost cathodes in microbial electrolysis cells,» *Journal of Power Sources*, n° 1190, pp. 271-278, 2009.
- [202] H. H. S. M. & B. C. Jeremiasse AW, Ni foam cathode enables high volumetric H₂ production in a microbial electrolysis cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 12716-12723., 2010a.
- [203] J. A. H. H. & B. C. Rozendal RA, «Hydrogen production with a microbial biocathode,» *Environmental Science & Technology*, n° 142, pp. 629-634, 2008.
- [204] D. B. L. R. S. A. F. & M. M. Villano M, «Bioelectrochemical hydrogen production with hydrogenophilic dechlorinating bacteria as electrocatalytic agents,» *Bioresource Technology*, n° 1102, pp. 3193-3199, 2011.
- [205] H. E. & B. C. Jeremiasse AW, Microbial electrolysis cell with a microbial biocathode. *Bioelectrochemistry* 78: 39-43., (2010b).
- [206] H. H. C. E. & B. C. Jeremiasse AW, Acetate enhances startup of a H₂-producing microbial biocathode. *Biotechnology and Bioengineering* 109: 657-664., (2012).
- [207] H. H. M. R. & B. J. Rozendal RA, «Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes,» *Water Research*, n° 141, pp. 1984-1994, 2007.
- [208] R. J. O. S. Z. Y. & L. B. Wagner RC, «Hydrogen and methane production from swine wastewater using microbial electrolysis cells,» *Water Research*, n° 143, pp. 1480-1488, 2009.
- [209] T. S. M. A. M. P. & L. B. Lalaurette E, Hydrogen production from cellulose in a two-stage process combining fermentation and electrohydrogenesis. *International Journal of Hydrogen Energy* 34: 6201-6210, (2009) .
- [210] K. P. & L. B. Cusick RD, A monetary comparison of energy recovered from microbial fuel cells and microbial electrolysis cells fed winery or domestic wastewaters. *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 8855-8861., (2010).
- [211] B. B. P. D. e. a. Cusick RD, Performance of a pilot-scale continuous flow microbial electrolysis cell fed winery wastewater. *Applied Microbiology and Biotechnology* 89: 2053-2063., (2011).
- [212] D. J. S. K. E. S. J. C. & C. T. Heidrich ES, Production of hydrogen from domestic wastewater in a pilot-scale microbial electrolysis cell. *Applied Microbiology and Biotechnology* 97: 6979-6989., (2013).
- [213] S. D. J. J. C. & C. T. Cotterill, Plant-scale Development of a Microbial Electrolysis Cell. *Proceedings of the 4th International Microbial Fuel Cell Conference (MFC4)*, Cairns, Australia, September 1-4. p.218., (2013).
- [214] G. X. T. B. & M. A. Escapa A, Estimating microbial electrolysis cell (MEC) investment costs in wastewater treatment plants: Case study. *International Journal of Hydrogen Energy* 37: 18641-18653., (2012).

- [215] D. J. S. K. E. S. J. C. & C. T. Heidrich ES, «Production of hydrogen from domestic wastewater in a pilot-scale microbial electrolysis cell,» *Applied Microbiology and Biotechnology* 97, pp. 6979-6989, 2013.
- [216] E. S. D. J. C. S. & C. T. Heidrich ES, «Performance of a pilot scale microbial electrolysis cell fed on domestic wastewater at ambient temperatures for a 12 month period,» *Bioresource Technology*, vol. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.09., 2014.
- [217] L. B., *Microbial Fuel Cells*, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [218] B. B. P. D. e. a. Cusick RD, «Performance of a pilot-scale continuous flow microbial electrolysis cell fed winery wastewater,» *Applied Microbiology and Biotechnology* 89, pp. 2053-2063, 2011.
- [219] K. P. & L. B. Cusick RD, «A monetary comparison of energy recovered from microbial fuel cells and microbial electrolysis cells fed winery or domestic wastewaters,» *International Journal of Hydrogen Energy* 35, pp. 8855-8861, 2010.
- [220] D. C. B. A. B. D. J. D. J. P. S. J. P. a. F. I. Carrère H., «Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review,» *Journal of Hazardous Materials* 183(1-3), pp. 1-15, 2010.
- [221] F.-P. M. P. F. I. G. G. a. F.-P. F. Perez-Elvira S., «Ultrasound pre-treatment for anaerobic digestion improvement,» *Water Science and Technology* 60(6), pp. 1525-1532, 2009.
- [222] J. S. Y. Woo, «Biohydrogen production from sewage sludge using a continuous hydrogen fermentation system with a heat treatment vessel,» *Ksce Journal of Civil Engineering*, n° %114, pp. 673-679, 2010.
- [223] M. L. J. W. Y. Cai, «Enhanced biohydrogen production from sewage sludge with alkaline pretreatment,» *Environmental Science & Technology* 38, pp. 3195-3202, 2004.
- [224] S. D. D. Kotay, «Novel dark fermentation involving bioaugmentation with constructed bacterial consortium for enhanced biohydrogen production from pretreated sewage sludge,» *International Journal of Hydrogen Energy* 34, pp. 7489-7496, 2009.
- [225] P. A. E. G. P. F. L. P. Ariunbaatar J., «Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of solid waste,» *Applied Energy*, 123, pp. 143-156, 2014.
- [226] S. O. F. C. Panter K, Hydrolysis and digestion of biodegradable Municipal waste at Lillehammer, Norway. 2 years full scale experience., 2007.
- [227] G. E., Optimiser le rendement des unites de méthanisation par la technique d'incorporation. L'eau, l'industrie les nuisances, hors série méthanisation,, 2014, pp. 47-49.
- [228] A. S. S. & V. M. Gadhe, «Ultrasonic pretreatment for an enhancement of biohydrogen production from complex food waste,» *International Journal of Hydrogen Energy* 39, pp. 7721-7729, 2014.
- [229] E. H. H. D. B. & N. G. Elbeshbishy, «Single and combined effect of various pretreatment methods for biohydrogen production from food waste.,» *International Journal of Hydrogen Energy* 36, pp. 11379-11387, 2011a.
- [230] D. K. S. K. K. & S. H. Kim, «Experience of a pilot-scale hydrogen-producing anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) treating food waste.,» *International Journal of Hydrogen Energy* 35, pp. 1590-1594, 2010.
- [231] K. e. a. Bru, «Innovative CO2 pretreatment for enhancing biohydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW),» *International Journal of Hydrogen Energy* 37, pp. 14062-14071, 2012.
- [232] N. W. C. D. B. E. R. L. Y. Y. H. M. & L. M. Mosier, «Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass,» *Bioresource Technology*, n° %196, pp. 673-686, 2005.
- [233] M. Z. G. Galbe, Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production. In *Biofuels*, 108, 41-65,, 2007.

- [234] F. J. N. M. M. J. Schell D.J., «Dilute-sulfuric acid pretreatment of corn stover in pilot-scale reactor: investigation of yields, kinetics, and enzymatic digestibilities of solids,» *Appl. Biochem. Biotechnol.* , pp. 105-108 69-85, 2003.
- [235] H. M. Larsen J. et T. L., «Inbicon makes lignocellulosic ethanol a commercial reality,» *Biomass & Bioenergy*, n° %146, pp. 36-45, 2012.
- [236] G. P. V. d. S. L. Broust F., *Les biocarburants de deuxième génération. Techniques de l'ingénieur-Bioprocédés*, 2008.
- [237] C. I. SPA, «Procédé de prétraitement de la biomasse perfectionné.». Brevet EP 2414531 A2 20120208 (EN).
- [238] B. Digest, «Beta Renewables: Biofuels Digest's 2014 5-Minute Guide,» [En ligne]. Available: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2014/02/24/beta-renewables-biofuels-digests-2014-5-minute-guide/> .
- [239] M. J. K. K. Taherzadeh, «Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review,» *International Journal of Molecular Sciences*, n° %19, pp. 1621-1651, 2008.
- [240] A. Q. T. E. S. J. C. H. Monlau F, «Specific inhibition of biohydrogen-producing *Clostridium* sp. after dilute-acid pretreatment of sunflower stalks,» *Int J Hydrogen Energ*, n° %138, pp. 12273-12282, 2013.
- [241] R. Fangkum A, A. Biohydrogen production from mixed xylose/arabinose at thermophilic temperature by anaerobic mixed cultures in elephant dung. *Int J Hydrogen Energ* ; 36: 13928-13938, 2011.
- [242] T. E. B. A. H. J. S. J. C. H. Monlau F, «Two-stage alkaline-enzymatic pretreatments to enhance biohydrogen production from sunflower stalks,» *Environmental Science and Technology*, n° %147, pp. 12591-12599, 2013.
- [243] B. M. T. ., D. C. F. L. R. G. S. J. C. H. Quémeneur M, «Effect of enzyme addition on fermentative hydrogen production from wheat straw,» *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012.
- [244] AFH2, *Stockage de l'hydrogène dans les solides*, 2007.
- [245] AFHYPAC, «Stockage de l'hydrogène sous forme de gaz pressurisé,» 2011.
- [246] AFH2, *Liquéfaction, stockage et transport de l'hydrogène sous forme cryogénique*, 2011.
- [247] A. F. Dalebrook, W. Gan, M. Grasmann, S. Moret et G. Laurency, *Hydrogen storage : beyond conventional methods*, The Royal Society of Chemistry, 2013.
- [248] ALPHEA-AFH2, *Les réseaux de pipelines d'hydrogène dans le monde*, 2009.
- [249] AFHYPAC - PM, *La distribution de l'hydrogène pour les véhicules automobiles*, 2013.
- [250] AFHYPAC-Th.A, «Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau,» 2013.
- [251] ADEME, «Evaluation environnementale du vecteur hydrogène appliquée à la mobilité,» 2013.
- [252] INERIS, «Les techniques de production de l'hydrogène et les risques associés,» 2008.
- [253] AFH2, *Inflammabilité et explosivité de l'hydrogène*, 2001.
- [254] AFH2, *Sécurité : Transport, Stockage et Utilisation*, 2009.
- [255] DGSCGC - direction des Sapeurs pompiers, «Note d'information opérationnelle - risque hydrogène,» 2013.
- [256] BEE Biomass Energy for Europe BTG Biomass Technology Group, *Harmonization of biomass resource assessments Volume I: Best practices and methods handbook*, Enschede, 2010.

- [257] S. Moret, P. J. Dyson et G. Laurency, *Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media*, nature communications, 2014.
- [258] M. Grasmann et G. Laurency, *Formic acid as a hydrogen source - recent developments and future trends*, Energy & Environmental Science, 2012.
- [259] ADEME, «Résumé public HyFrance 3,» 2010.
- [260] F. Giroudière et A. Le Gall, «Production des gaz de synthèse par vaporeformage,» Techniques de l'ingénieur, 2012.
- [261] AFGNV, «Etude biogaz Etat des lieux et potentiel du biométhane carburant,» 2009.
- [262] ADEME, «Campagne nationale de caractérisation des ordures ménagères. Résultats année 2007.,» 2009.
- [263] H. S. T. T. A. A. Y. & M. J. Zhu, «Hydrogen production from tofu wastewater by Rhodobacter sphaeroides immobilized in agar gels,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %124, p. 305–310, 1999.
- [264] H. W. M. M. N. Y. T. T. Y. & H. K. Yokoyama, «Effect of fermentation temperature on hydrogen production from cow waste slurry by using anaerobic microflora within the slurry,» *Applied Microbiology & Biotechnology*, n° %174, p. 47, 2007.
- [265] Y. L. Z. F. Y. & H. H. Xing, «Biohydrogen production from dairy manures with acidification pretreatment by anaerobic fermentation,» *Environmental Science & Pollution Research*, n° %117, p. 392–399, 2010.
- [266] C. S. R. J. & L. B. Xing DF, «Change in microbial communities in acetate- and glucose-fed microbial fuel cells in the presence of light,» *Biosensors & Bioelectronics*, n° %125, pp. 105-111, 2009.
- [267] B. L. J. Xiao, «Effects of various pretreatments on biohydrogen production from sewage sludge,» *Chinese Science Bulletin*, vol. 54, pp. 2038-2044, 2009.
- [268] M. & F. A. De Wit, «European biomass resource potential and cost,» *Biomass & Bioenergy*, n° %134, pp. 188-202, 2010.
- [269] L. W. C. S. X. D. Z. J. & L. B. Wang AJ, «Source of methane and methods to control its formation in single chamber microbial electrolysis cells,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %134, pp. 3653-3658, 2009.
- [270] X. & Z. Y. Wang, « A bench scale study of fermentative hydrogen and methane production from food waste in integrated two-stage process,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %134, pp. 245-254, 2009.
- [271] S. L. B. M. V. R. M. M. G. & S. P. Venkata Mohan, « Harnessing of biohydrogen by acidogenic fermentation of citrus limetta peelings: effect of extraction procedure and pretreatment of biocatalyst,» *Internat*, 2009.
- [272] N. A. G. S. K. K. M. & L. G. Venetsaneas, «Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches,» *Bioresource Technology*, n° %1100, pp. 3713-3717, 2009.
- [273] G. H. J. S. Z. T. Q. Y. C. & L. G. Tang, «Biohydrogen production from cattle wastewater by enriched anaerobic mixed consortia: influence of fermentation temperature and pH,» *Journal of Bioscience and Bioengineering*, n° %1106, pp. 80-87, 2008.
- [274] H. & Y. J. Shin, «Conversion of food waste into hydrogen by thermophilic acidogenesis,» *Biodegradation*, n° %116, pp. 33-44, 2005.
- [275] S. V. & K. PP, «Biocatalysts in microbial fuel cells,» *Enzyme and Microbial Technology*, n° %147, pp. 179-188, 2010.

- [276] T. E. S. D. R. G. A. & M. J. Patterson, «Life cycle assessment of biohydrogen and biomethane production and utilisation as a vehicle fuel,» *Bioresource Technology*, n° %1131, p. 235–245, 2013.
- [277] O. L. A. & R. J. Pakarinen, «Batch dark fermentative hydrogen production from grass silage: the effect of inoculum, pH, temperature and VS ratio,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %133, pp. 594-601, 2008.
- [278] S. P. P. I. N. D. S. & B. N. O-Thong, «Optimization of simultaneous thermophilic fermentative hydrogen production and COD reduction from palm oil mill effluent by thermoanaerobacterium-rich sludge,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %133, pp. 1221-1231, 2008.
- [279] M. N. T. M. T. & M. O. Okamoto, «Biological hydrogen potential of materials characteristic of the organic fraction of municipal solid wastes,» *Water Science & Technology*, n° %141, pp. 25-32, 2000.
- [280] L. Y. Z. Q. G. X. Q. & D. N. Ming, «Bio-hydrogen production from food waste and sewage sludge in the presence of aged refuse excavated from refuse landfill,» *Renewable Energy*, n° %133, p. 2573– 2579, 2008.
- [281] MEEDDM/CGDD, «Rapport filières industrielles stratégiques de l'économie verte – partie 1 : synthèse,» *Commisariat Général au Développement Durable*, 2010.
- [282] L. BE, «Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells,» *Nature Reviews Microbiology*, n° %17, pp. 375-381, 2009.
- [283] C. S. W. S. K. M. J. Y. Y. N. L. Z. F. Z. Z. Y. Liu, «Photocatalytic pretreatment for the redox conversion of waste activated sludge to enhance biohydrogen production,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %138, pp. 7246-7252, 2013.
- [284] D. & C. H. Li, «Biological hydrogen production from steam-exploded straw by simultaneous saccharification and fermentation,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %132, pp. 1742-1748, 2007.
- [285] D. Lee, «Identifying global competition and devising a biohydrogen roadmap on a continental level,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %138, pp. 15620-15629, 2013.
- [286] L. H. & R. BE, «Characterization of energy losses in an upflow single-chamber microbial electrolysis cell,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° %135, pp. 920-927, 2010.
- [287] K. W. J. L. Y. L. Y. L. J. & C. J. Lee, «Anaerobic hydrogen production with an efficient carrier-induced granular sludge bed bioreactor,» *Biotechnol. Bioeng*, n° %187, p. 648–657, 2004.
- [288] C. H., Prétraitements (chapitre 11) dans *La méthanisation*, Ed R. Moletta, Lavoisier, 2014.
- [289] E. H. H. & N. G. Elbeshbishy, «Ultrasonication for biohydrogen production from food waste,» *International Journal of Hydrogen Energy* 36, pp. 2896-2903, 2011b.
- [290] E. H. H. & N. G. Elbeshbishy, «Viability of ultrasonication of food waste for hydrogen production.,» *International Journal of Hydrogen Energy* 37, pp. 2960-2964, 2012.
- [291] R. G. R. J. & L. Kiely PD, BE Long-term cathode performance and the microbial communities that develop in microbial fuel cells fed different fermentation end products. *Bioresource Technology* 102: 361-366., (2011b).

11 ANNEXES

11.1 Annexe 1. Définition et présentation des rendements utilisés pour l'évaluation des filières

A. *Rendement réel en dihydrogène*

Le rendement réel en dihydrogène, noté $\eta_{\text{H}_2 \text{ réel}}$ et exprimé en $[\text{kg H}_2/\text{kg déchet}]$ et correspond à la masse de dihydrogène réellement produite par unité de masse de déchet. Cette grandeur dépend directement de la proportion de dihydrogène mesurée dans le gaz de synthèse.

Sa valeur peut être déterminée par le produit des trois grandeurs physiques suivantes :

- la proportion volumique de dihydrogène dans le gaz de synthèse, notée P_{H_2} et exprimée en $[\text{Nm}^3_{\text{H}_2} / \text{Nm}^3_{\text{gaz de synthèse}}]$;
- le rendement en gaz, c'est-à-dire le volume de gaz de synthèse produit par unité de masse de déchet converti, noté η_{gaz} et exprimé en $[\text{Nm}^3_{\text{gaz de synthèse}} / \text{kg déchet}]$;
- la masse volumique du dihydrogène (CNPT), notée $\rho_{\text{H}_2}^{\text{N}}$ et exprimée en $[\text{kg}/\text{Nm}^3]$.

Ce qui donne :

(11.1)

$$\eta_{\text{H}_2 \text{ réel}} = P_{\text{H}_2} \cdot \eta_{\text{gaz}} \cdot \rho_{\text{H}_2}^{\text{N}}$$

Si la valeur de $\rho_{\text{H}_2}^{\text{N}}$ est donnée dans la littérature et que la proportion P_{H_2} est connue d'après les compositions de gaz de synthèse moyennes qui peuvent être récupérée auprès des fournisseurs d'unités de gazéification, il faut néanmoins préciser que le rendement en gaz est une grandeur dont la valeur est rarement disponible.

Au regard des valorisations actuelles du gaz de synthèse, plutôt orientées vers la combustion, la grandeur physique importante fournie dans les données constructeurs est le PCI, qui peut être calculés uniquement à partir de la composition chimique du gaz de synthèse.

B. *Rendement potentiel en dihydrogène*

Le rendement potentiel en dihydrogène, noté $\eta_{\text{H}_2 \text{ potentiel}}$ et exprimé en $[\text{kg H}_2/\text{kg déchet}]$, correspond à la somme du rendement réel et des quantités supplémentaires de dihydrogène qui seraient obtenues par la conversion shift du monoxyde de carbone et le vaporeformage du méthane présents dans le gaz de synthèse.

Le calcul de ce rendement s'appuie donc sur les deux réactions chimiques suivantes :



A partir des réactions (11.2) et (11.3), il est possible de déterminer les masses de dihydrogène produites respectivement par unité de masse de monoxyde de carbone et méthane.

D'après l'équation (11.2), il vient que :



En multipliant par les masses molaires, la correspondance massique obtenue est :



La masse de dihydrogène formée par unité de masse de monoxyde de carbone au cours de la réaction de *Water Gas Shift*, notée $m_{\text{H}_2/\text{CO}}$, vaut donc :

$$m_{\text{H}_2/\text{CO}} = \frac{2}{28} = 71,4 \text{ g H}_2/\text{kg CO} \quad (11.6)$$

L'utilisation du même raisonnement avec l'équation (11.3) débouche sur la masse de dihydrogène produite par unité de masse de méthane lors de la réaction de vaporeformage, notée $m_{\text{H}_2/\text{CH}_4}$, soit :

$$m_{\text{H}_2/\text{CH}_4} = \frac{6}{18} = 375 \text{ g H}_2/\text{kg CH}_4 \quad (11.7)$$

A noter que le CO produit par le reformage sera également transformé par la réaction de WGS. la quantité de CO atteint :

$$m_{\text{CO}/\text{CH}_4} = \frac{28}{18} = 1\,556 \text{ g CO}/\text{kg CH}_4 \quad (11.8)$$

Une fois les coefficients $m_{\text{H}_2/\text{CO}}$ et $m_{\text{H}_2/\text{CH}_4}$ connus, la masse de dihydrogène supplémentaire produite par la conversion du CO et du CH₄, notée $m_{\text{H}_2 \text{ sup}}$ et exprimée en $[\text{kg}_{\text{H}_2}/\text{kg}_{\text{déchet}}]$, est déterminée à partir de la relation :

$$m_{\text{H}_2 \text{ sup}} = \left(m_{\text{H}_2/\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}} \cdot \rho_{\text{CO}}^{\text{N}} + (m_{\text{H}_2/\text{CH}_4} + m_{\text{H}_2/\text{CO}} \cdot m_{\text{CO}/\text{CH}_4}) \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot \rho_{\text{CH}_4}^{\text{N}} \right) \cdot \eta_{\text{gaz}} \quad (11.9)$$

avec :

- les proportions volumiques de monoxyde de carbone et de méthane dans le gaz de synthèse, qui sont respectivement notées P_{CO} et P_{CH_4} , et exprimées en $[\text{Nm}^3_{\text{CO}} / \text{Nm}^3_{\text{gaz de synthèse}}]$ et $[\text{Nm}^3_{\text{CH}_4} / \text{Nm}^3_{\text{gaz de synthèse}}]$;
- les masses volumiques du monoxyde de carbone et du méthane dans les (CNPT), qui sont respectivement notées $\rho_{\text{CO}}^{\text{N}}$ et $\rho_{\text{CH}_4}^{\text{N}}$ et exprimées en $[\text{kg}/\text{Nm}^3]$.

Enfin, le rendement potentiel en dihydrogène est calculé à partir de la somme suivante :

$$\eta_{\text{H}_2 \text{ potentiel}} = \eta_{\text{H}_2 \text{ réel}} + m_{\text{H}_2 \text{ sup}} \quad (11.10)$$

C. Rendement maximal théorique en dihydrogène

Le rendement maximal théorique en dihydrogène, noté $\eta_{\text{H}_2 \text{ max}}$ et exprimé en $[\text{kg}_{\text{H}_2}/\text{kg}_{\text{déchet}}]$, permet de connaître la quantité maximale de dihydrogène (théoriquement) récupérable par unité de masse de déchet. Sa valeur numérique est déterminée en considérant que tous les atomes d'hydrogène qui

entrent dans la composition chimique du déchet sont convertis en molécules de dihydrogène. De plus, la réaction du déchet avec la vapeur d'eau, contenue dans l'agent gazéifiant, permet de former une quantité de dihydrogène supplémentaire par décomposition des molécules H_2O .

Le calcul du rendement maximal théorique en dihydrogène se fait à partir d'une modélisation de la formule chimique brute du gisement de déchet, qui prend uniquement en compte les fractions massiques en éléments carbone (C), hydrogène (H) et oxygène (O).

Le recours à ce modèle se justifie par le fait que ces trois éléments sont, généralement, majoritaires dans la composition chimique des différents gisements de déchets (Voir paragraphe 0) et qu'ils sont les seuls à avoir une influence sur la réaction idéal de production du dihydrogène par gazéification à l'eau.

La formule chimique brute modélisée du gisement de déchet s'écrit sous la forme :



avec X_C , X_H et X_O respectivement fractions molaires de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

La masse molaire correspondante est définie par la relation :

$$M_{C_{X_C} H_{X_H} O_{X_O}} = X_C M_C + X_H M_H + X_O M_O \quad (11.12)$$

Les valeurs des fractions molaires sont calculées à partir de la composition chimique du gisement de déchets, qui présente les fractions massiques des différents éléments. Ces informations sont déterminées en laboratoire au cours d'une analyse élémentaire.

La fraction massique d'un élément i , notée Y_i , est définie par la relation :

$$Y_i = \frac{m_i}{m_{\text{Totale}}} = \frac{n_i M_i}{n_{\text{Totale}} M_{\text{Totale}}} = X_i \frac{M_i}{M_{\text{Totale}}} \quad (11.13)$$

avec :

- i : élément entrant dans la composition du gisement de déchet
- m_i , m_{Totale} : respectivement, masse de l'élément i et masse totale du gisement de déchet, exprimée en [kg]
- n_i , n_{Totale} : respectivement, nombre de moles de l'élément i et nombre de moles total du gisement de déchet, exprimée en [mol]
- M_i , M_{Totale} : respectivement, masse molaire de l'élément i et masse molaire totale du gisement de déchet, exprimée en [g/mol]
- Y_i : fraction massique de l'élément i
- X_i : fraction molaire de l'élément i

Les valeurs des fractions molaires X_C , X_H et X_O sont déterminées à partir du système de trois équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} Y_C = X_C \frac{M_C}{M_{\text{Totale}}} \end{array} \right. \quad (11.14)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Y_H = X_H \frac{M_H}{M_{\text{Totale}}} \end{array} \right. \quad (11.15)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Y_O = X_O \frac{M_O}{M_{\text{Totale}}} \end{array} \right. \quad (11.16)$$

Remarque : Une fois les valeurs des fractions molaires X_H et X_O déterminées, la masse molaire totale, qui représente la masse molaire réelle du gisement, peut être calculée à partir de l'égalité suivante :

$$M_{\text{gisement}} = \frac{X_C M_C + X_H M_H + X_O M_O}{Y_C + Y_H + Y_O} = \frac{M_{C_{X_C} H_{X_H} O_{X_O}}}{Y_C + Y_H + Y_O} \quad (11.17)$$

Les trois équations du système sont mathématiquement liées, c'est pourquoi les expressions littérales des fractions molaires X_H et X_O ont été exprimées en fonction de X_C :

$$\left\{ \begin{array}{l} X_H = X_C \frac{Y_H}{Y_C} \frac{M_C}{M_H} \\ X_O = X_C \frac{Y_O}{Y_C} \frac{M_C}{M_O} \end{array} \right. \quad (11.18)$$

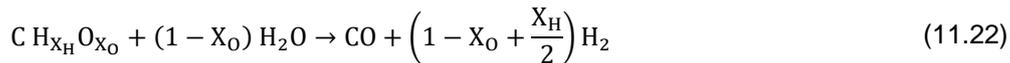
$$\left\{ \begin{array}{l} X_H = X_C \frac{Y_H}{Y_C} \frac{M_C}{M_H} \\ X_O = X_C \frac{Y_O}{Y_C} \frac{M_C}{M_O} \end{array} \right. \quad (11.19)$$

Par convention, et conformément au raisonnement suivi dans la publication [106], la fraction molaire en carbone est fixée à $X_C = 1$. Les deux relations précédentes peuvent ainsi s'écrire sous la forme :

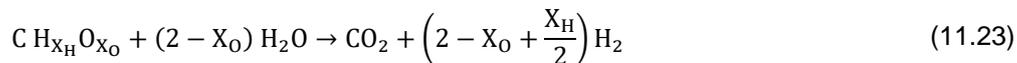
$$\left\{ \begin{array}{l} X_H = \frac{Y_H}{Y_C} \cdot \frac{M_C}{M_H} \\ X_O = \frac{Y_O}{Y_C} \cdot \frac{M_C}{M_O} \end{array} \right. \quad (11.20)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} X_H = \frac{Y_H}{Y_C} \cdot \frac{M_C}{M_H} \\ X_O = \frac{Y_O}{Y_C} \cdot \frac{M_C}{M_O} \end{array} \right. \quad (11.21)$$

L'équation qui décrit la production de dihydrogène par gazéification du déchet est :



Si le monoxyde de carbone est totalement converti selon la réaction de *Water Gas Shift*, la réaction finalement obtenue est :



Cette dernière équation permet de déterminer la masse de dihydrogène produite par unité de masse du composé $C H_{X_H} O_{X_O}$ introduite en réactif.

Or, le rendement maximal théorique en dihydrogène prend en compte la totalité du gisement, ce qui se traduit par la relation :

$$M_{\text{gisement}} = \frac{X_C M_C + X_H M_H + X_O M_O}{Y_C + Y_H + Y_O} = \frac{M_{C_{X_C} H_{X_H} O_{X_O}}}{Y_C + Y_H + Y_O} \quad (11.24)$$

avec :

- M_{H_2} : masse molaire du dihydrogène, exprimée en [g/mol].

D'après la remarque précédente, il est possible d'écrire :

$$\eta_{H_2 \text{ max}} = \frac{\left(2 - X_O + \frac{X_H}{2}\right) M_{H_2}}{M_{C_{X_C} H_{X_H} O_{X_O}}} (Y_C + Y_H + Y_O) \quad (11.25)$$

Le rendement maximal théorique en dihydrogène est ainsi exprimé en fonction de paramètres dont la valeur est connue ou peut être déterminée.

Après cette description détaillée de la démarche de calcul du rendement maximal théorique en dihydrogène, un protocole regroupant les quatre étapes clés pour déterminer sa valeur est proposé ci-après :

- 1) Récupération de la composition chimique (massique) du gisement de déchets ;
- 2) Calcul des valeurs des fractions molaires X_H et X_O (par convention, $X_C = 1$) ;
- 3) Calcul de la valeur de la masse molaire du composé : $C_{X_C} H_{X_H} O_{X_O}$;
- 4) Calcul de la valeur du rendement maximal théorique en dihydrogène : $\eta_{H_2 \max}$.

○ *Exemple de calcul du rendement maximal théorique*

La publication de la *International Association for Hydrogen Energy* [106] présente un rendement maximal théorique en dihydrogène 165 g H_2 /kg sciure valant pour la gazéification de sciure de bois. Le paragraphe ci-après détaille la démarche de calcul nécessaire pour obtenir ce résultat. La première étape consiste à récupérer la composition chimique de la sciure de bois.

Elément	Fraction massique [% sur sec]
C	48,01
H	6,04
O	45,43
N	0,15
S	0,05
TOTAL	100

**Tableau 69. Gisements de biomasse disponibles en France par catégorie (scénario France AgriMer 2012).
VTP : Volume total produit ; VTD : Volume total disponible ; VSD : volume supplémentaire disponible.**

Les éléments C, H et O représentent environ 99,5 % de la masse totale de la sciure de bois.

Une fois les proportions massiques en élément carbone, hydrogène et oxygène connues, il est possible de calculer les fractions molaires X_H et X_O afin de modéliser la formule chimique brute de la sciure de bois.

Ainsi, en sachant que $X_C = 1$ par convention, les valeurs numériques obtenues sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} X_H = \frac{6,04}{48,01} \cdot \frac{12}{1} \approx 1,5 \\ X_O = \frac{45,43}{48,01} \cdot \frac{12}{16} \approx 0,7 \end{array} \right. \quad (11.26)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} X_H = \frac{6,04}{48,01} \cdot \frac{12}{1} \approx 1,5 \\ X_O = \frac{45,43}{48,01} \cdot \frac{12}{16} \approx 0,7 \end{array} \right. \quad (11.27)$$

Selon ce modèle, la formule brute estimée de la sciure de bois est donc :



La masse molaire correspondante vaut :

$$M_{C H_{1,5} O_{0,7}} = 12 + 1,5 \times 1 + 0,7 \times 16 = 24,7 \text{ g/mol}$$

La réaction modélisée de la sciure de bois avec l'eau s'écrit :



Dans l'hypothèse où le monoxyde de carbone serait intégralement converti au cours de la réaction de *Water Gas Shift*, l'équation globale s'écrirait alors :



A partir de cette équation, le rendement maximal théorique en dihydrogène est calculé par la relation :

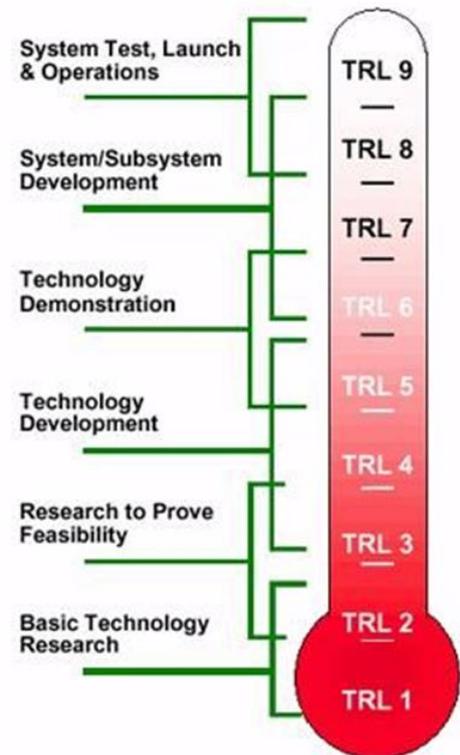
$$\eta_{\text{H}_2 \text{ max}} = \frac{2,05 \times 2}{1 \times 24,7} \times 0,995 \approx 165 \text{ g H}_2 / \text{kg sciure} \quad (11.31)$$

11.2 Annexe 2. Niveau d'industrialisation

Différents niveaux d'industrialisation peuvent être définis en fonction de l'avancée des travaux de Recherche et Développement. Ces niveaux caractérisent les étapes essentielles au processus d'industrialisation allant du laboratoire à l'industrie.

Pour cela une échelle de 1 à 9, dite échelle TRL (Technology Readiness Level), est utilisée avec les caractéristiques suivantes :

- **TRL 9.** Utilisation valides dans plusieurs configurations
- **TRL 8.** Qualification complète (test et démonstrations)
- **TRL 7.** Prototype opérationnel dans son environnement final
- **TRL 6.** Production de prototype de démonstration
- **TRL 5 -** Composants basiques produits en environnement simulé
- **TRL 4 -** Composants basiques produits à échelle de laboratoire
- **TRL 3.** Expérimentation et preuve du concept (R&D active pour évaluer les paramètres fonctionnelles)
- **TRL 2.** Concept technologique (les applications sont encore spéculatives)
- **TRL 1.** Principes généraux de base observés et rapportés (recherche fondamentale/études papiers)



Dans le détail, il s'agira de (source INRA) (entre parenthèses et italique, le type de documents permettant d'attester du niveau de maturité atteint) :

[TRL 1]. Principes de base observés et rapportés : Plus bas niveau de maturité technologique. La recherche scientifique commence à se traduire en recherche appliquée et développement. Etudes papier des propriétés de base d'une technologie (*Publications de recherches identifiant les principes sous-tendant la technologie*).

[TRL 2]. Concept technologique et/ou application formulés : L'invention débute. Une fois les principes de base observés, les applications pratiques peuvent être inventées. L'application est spéculative et il peut n'y avoir aucune preuve ou analyse détaillée pour étayer les hypothèses (*Publications ou autres références qui esquissent l'application étudiée et qui fournissent des analyses appuyant le concept*).

[TRL 3] –Fonction critique analysée et expérimentée et/ou preuve caractéristique du concept : Une recherche et développement active est initiée. Ceci inclut des études analytiques et des études en laboratoire afin de valider physiquement les prévisions analytiques des éléments séparés de la technologie (*Résultats des tests de laboratoire effectués pour mesurer les paramètres d'intérêt et comparaison avec les prédictions analytiques, pour les sous-systèmes critiques*).

[TRL 4] –Validation en laboratoire du composant et/ou du système : Les composants technologiques de base sont interconnectés en laboratoire afin d'établir que tous les composants fonctionnent ensemble. C'est une maquette, ou encore une réplique "basse fidélité" comparée au système final. *(Concepts de systèmes examinés et résultats des essais correspondants sur maquette. Estimation de l'écart entre les résultats de test sur maquette et les performances attendues du système final).*

[TRL 5] –Validation du composant et/ou du système dans un environnement significatif : La fidélité de la maquette s'accroît significativement. La maquette est intégrée avec des éléments externes raisonnablement réalistes afin d'être testée dans un environnement simulé. *(Résultats d'essais de la maquette système intégrée avec les éléments externes dans un environnement opérationnel simulé. Différences entre environnement simulé et environnement opérationnel. Comparaison entre résultats de tests et attentes.)*

[TRL 6]. Démonstration du modèle système / sous-système ou du prototype représentatif dans un environnement significatif : Le modèle ou le système prototype représentatif, proche de la configuration souhaitée en termes de performances, de fonctionnalités, (et, pour des objets matériels, de puissance consommée, de masse, de volume et de coût de revient en fabrication), est testé dans un environnement significatif. Il représente une avancée majeure dans la maturité démontrée d'une technologie. *(Résultats de tests du prototype représentatif. Différences entre environnement de test et environnement opérationnel. Comparaison entre résultats de tests et attentes).*

[TRL 7]. Démonstration du système prototype en environnement opérationnel : Prototype conforme à l'état final du système tel que planifié, et qui sera mis en œuvre en environnement opérationnel (et, pour des objets matériels, qui sera fabriqué en série). *(Résultats de l'essai du prototype en environnement opérationnel)*

[TRL 8]. Système réel complet et qualifié par des tests et démonstrations : La preuve a été apportée que la technologie fonctionne sous sa forme finale et sous les conditions attendues (et, pour des objets matériels, qu'il est fabriqué avec le degré requis de fiabilité, de qualité et de coût de revient). Dans la plupart des cas, ce niveau représente la fin du développement. *(Résultats de l'essai du système dans sa configuration définitive, à travers la totalité du domaine prévu de conditions d'environnement. (Pour des objets matériels, compte-rendu des essais de production). Évaluation de sa capacité à répondre aux exigences opérationnelles).*

[TRL 9]. Système réel validé par une utilisation réussie chez le client / utilisateur final : Application effective de la technologie sous sa forme finale et en conditions opérationnelles, après livraison au(x) client(s). Dans tous les cas, c'est la fin des dernières corrections de problèmes. *(Rapport de fonctionnement en opérations (et, pour des objets matériels, rapports du service après-vente)).*

11.3 Annexe 3. Méthodologie et définition pour l'étude de gisement

11.3.1 Biomasse, bio-déchets : définition et classement

Le terme **biomasse** réfère à un ensemble de matières d'origine végétale et animale qui ont pour caractéristique commune le fait d'être biodégradables et renouvelables (à condition d'avoir une approche de production « raisonnée » et basée sur le long terme) ; elles peuvent être volontairement produites ou bien être le sous-produit d'une activité économique (élevage, agriculture, déchets urbains, effluents et déchets de l'industrie, etc.)

Le tome 1 du rapport « Usages non alimentaires de la biomasse » (Mission CGAAER (11132 et 11135), CGEDD (008149-01), CGEIET (2012/13), Alexandre et al, 2012) présente un recueil de définitions issues de documents officiels français et européens, dont une définition de la biomasse :

- fraction bio-dégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture (comprenant les substances végétales et animales), de la sylviculture et des industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux (directive 2001/77/CE relative aux déchets) ;
- produits composés d'une matière végétale agricole ou forestière susceptible d'être employée comme combustible en vue d'utiliser son contenu énergétique ; les déchets ci-après : déchets végétaux agricoles, forestiers; déchets végétaux provenant du secteur industriel de la transformation alimentaire, si la chaleur produite est valorisée; déchets végétaux fibreux issus de la production de pâte vierge et de la production de papier à partir de pâte, s'ils sont co-incinérés sur le lieu de production et si la chaleur produite est valorisée; déchets de liège; déchets de bois, à l'exception des déchets de bois qui sont susceptibles de contenir des composés organiques halogénés ou des métaux lourds à la suite d'un traitement avec des conservateurs du bois ou du placement d'un revêtement, y compris notamment les déchets de bois de ce type provenant de déchets de construction ou de démolition (directive IED 2010/75/UE relative aux émissions industrielles) ;
- fraction biodégradable des produits, des déchets et des résidus d'origine biologique provenant de l'agriculture (y compris les substance végétales et animales), de la sylviculture et des industries connexes, y compris la pêche et l'aquaculture, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux (directive 2009/28 /CE relative à la promotion de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables) ;
- ensemble de la matière organique végétale ou animale: bois, déchets végétaux, graisse animale... Dans le domaine de l'énergie, la biomasse peut être utilisée pour produire de la chaleur, de l'électricité ou du carburant." Une note de bas de page précise que "la biomasse est utilisée pour produire de l'énergie lorsqu'elle ne peut avoir aucun autre usage -alimentaire notamment (site du Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie).

La biomasse peut être classée selon :

1) **sa provenance** (Houllier, 2014) :

a) produits d'origine agricole :

- cultures traditionnelles plantes annuelles (céréales, oléagineux) : graines, tubercules
- cultures énergétiques (miscanthus, panic érigé)
- résidus de cultures et d'élevage

b) produits d'origine forestière :

- bûches, granulés, plaquettes et résidus de l'exploitation forestière
- cultures sylvicoles spécifiques (taillis à courte/très courte rotation : peuplier, eucalyptus)

c) produits d'origine aquatique :

- micro- et macro-algues
- résidus de la pêche et de la pisciculture

d) coproduits et déchets :

- coproduits et effluents des industries de transformations de matières biologiques (scieries, papeteries, agro-alimentaires, élevages industriels, ...)
- autres déchets organiques (déchets urbains, boues issues des stations d'épuration, ordures ménagères, déchets verts de parcs et jardins, ...)
- graisses animales dans les abattoirs

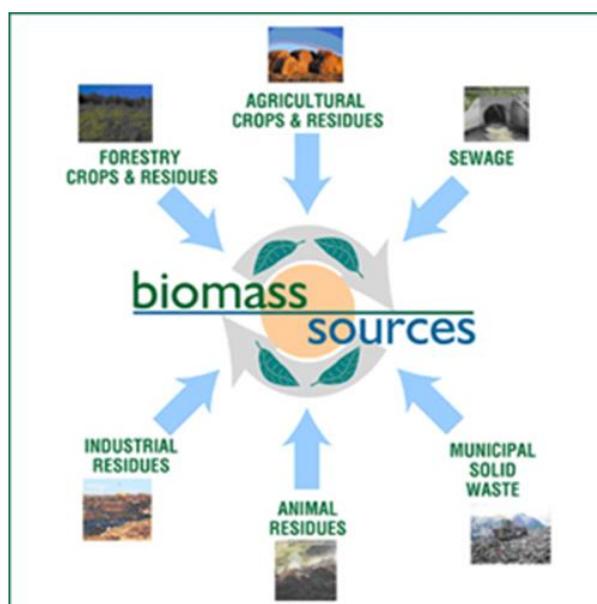


Figure 69. Représentation des différentes sources de biomasse

2) **ses constituants** (Chong et al, 2009), la biomasse étant alors:

- lignocellulosique (bois, paille, résidus verts, etc.),
- oléagineuse (colza, soja, tournesol, etc.),
- riche en sucres et en amidon, facilement hydrolysable (betterave, canne à sucre, blé, maïs, etc.).

3) qu'elle soit **volontairement produite** ou **simplement disponible** (De Cherisey et al, 2007):

- **gisements "fatals" concentrés** (par exemple les déchets des activités d'un site industriel)
- **gisements "fatals" diffus** (comme les rémanents des activités d'exploitation forestière : les branches, les souches, ou les sous-produits de l'activité agricole comme les pailles)
- **ressources dédiées**, qu'il s'agisse de cultures/boisements traditionnels dont les marchés sont organisés ou de productions agricoles ou forestières nouvelles dont il faut construire les filières.

11.3.2 Evaluation des gisements spécifiques potentiels pour la production de biohydrogène

Le projet international Energy for Biomass d'EKURC (2011) et les projets européens RENEW (Renewable Fuels for advanced Powertrains, 2008) et BEE (Biomass Energy Europe, 2010¹⁵) entre autres, ont mis en évidence la difficulté de l'évaluation des gisements des biomasses potentiellement mobilisables. D'après les principaux résultats de ces études, il apparaît que les estimations de gisements de biomasse dans une unité géographique donnée peuvent varier très fortement. Ces différences notables sont dues principalement à la grande hétérogénéité observée au niveau des approches méthodologiques, des données utilisées, des méthodes retenues pour identifier les surfaces potentielles, etc.

Les études existantes en matière d'évaluation de la biomasse varient également en fonction des catégories de biomasse retenues, de l'étendue spatio-temporelle des analyses et du type de potentiel examiné. Par conséquent, l'interprétation des résultats peut être erronée si les facteurs qui déterminent la mobilisation effective des gisements ne sont pas pris en compte.

Afin de pouvoir disposer de données correctes sur les quantités de biomasse disponibles pour un usage énergétique, le projet BEE a défini 4 types de gisements de la biomasse selon leur potentiel de mobilisation (Figure 25) :

1. Théorique
2. Technique
3. Economique
4. D'implémentation

Un cinquième potentiel d'implémentation « durable » de gisement qui intégrerait les aspects économiques, environnementaux et développement durable peut aussi être considéré (BEE, 2010a) [257]. Offermann et al (2010) [84] ont introduit également la notion de potentiel géographique, limité au potentiel terrestre excluant la biomasse marine.

La méthodologie adoptée pour la réalisation de cette étude de gisements est celle proposée par le projet BEE [257].

- 1) ***Au niveau mondial et européen, les études recensées dans cette revue concernent des données sur le potentiel théorique et/ou technique*** ; il a été en revanche plus difficile de trouver des données concernant les potentiels économiques et d'implantation. Ces valeurs peuvent varier de façon significative, en fonction du contexte de l'étude (méthodologie, période de temps, dimension régional, etc.). Pour certaines régions du monde comme l'Europe et l'Amérique du Nord les données disponibles sont considérées comme fiables, alors que pour certaines régions comme l'Afrique les données manquent et elles ne sont pas très fiables. Enfin, les études considèrent généralement uniquement la biomasse terrestre en détriment de la biomasse des océans.
- 2) Au niveau national en revanche, des données sur le potentiel des gisements « mobilisables » (équivalent aux gisements économique et d'implantation) sont disponibles, car il est plus aisé d'obtenir ces informations à l'échelle locale (départementale ou régionale).

¹⁵ Evaluation des gisements de biomasse en Europe.

Une étude réalisée par l'ADEME en 2013 [97] pour estimer les gisements potentiels de substrats utilisables en méthanisation a proposé une méthode équivalente à la méthode BEE, dans laquelle, après évaluation des gisements bruts disponibles, le gisement net disponible est évalué à partir d'un taux de mobilisation estimé selon des critères technico, socio-économiques (Figure 70).

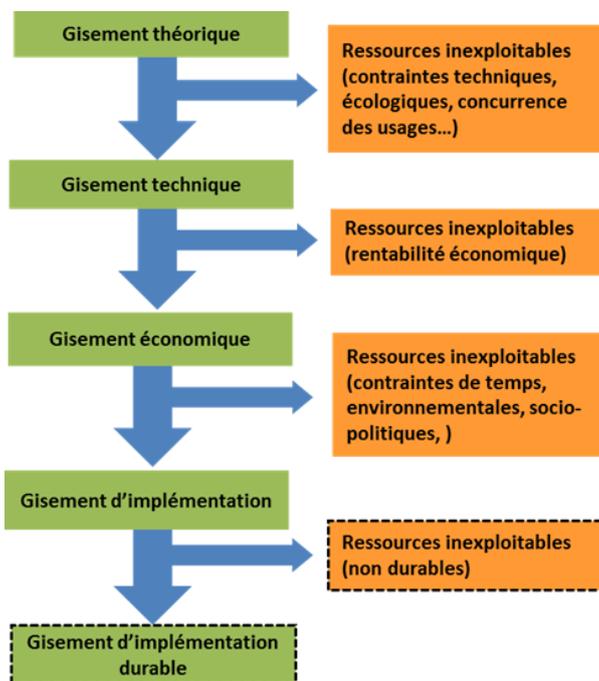
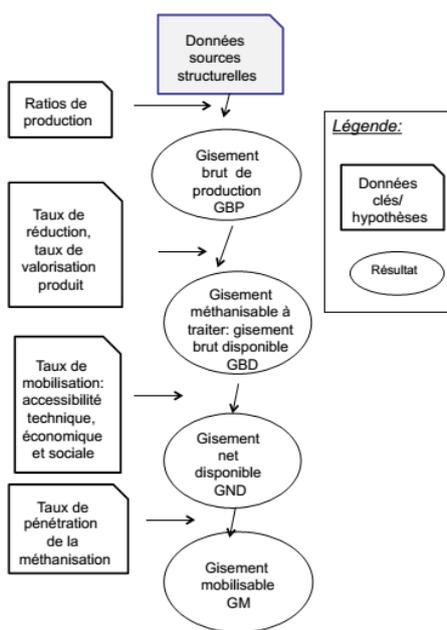


Figure 70. Potentiel de mobilisation des gisements de biomasse définis par le projet BEE en fonction des différentes contraintes (techniques, économiques, environnementales, etc. adapté de BEE, 2010 [94] et Offerman et al, 2010 [84]).



GBP : gisement brut de production
 GBD : gisement brut disponible
 GND : gisement net disponible
 GM : gisement mobilisable

Figure 24 : Estimation des gisements potentiels des substrats utilisables en méthanisation [97].

11.4 Annexe 4 : Synthèse bibliographique des microorganismes

Synthèse bibliographique des microorganismes rapportés dans la littérature comme producteurs d'hydrogène en cultures pures, dépendant non seulement du genre, mais également de l'espèce voire de la souche étudiée.

Souche	Substrat	Culture	Rendement max H ₂
<i>Clostridium acetobutylicum</i> ATCC824	Glucose	Batch	2 mol.mol glc ⁻¹
<i>Clostridium beijerinckii</i> Fanp3	Glucose	Batch	2,52 mol.mol glc ⁻¹
<i>Clostridium butyricum</i> CGS5	Saccharose / xylose	Batch	0,73 mol.mol xylose ⁻¹
<i>Clostridium butyricum</i> CGS5	Sucrose	Batch	2,78 mol.mol sucrose ⁻¹
<i>Clostridium butyricum</i> CGS2	Saccharose / xylose	Batch	0,95 mol.mol DCO ⁻¹
<i>Clostridium pasteurianum</i> CH1	Saccharose	Batch	2,07 mol.mol hexose ⁻¹
<i>Clostridium pasteurianum</i> CH ₄	Saccharose	Batch	2,07 mol.mol hexose ⁻¹
<i>Clostridium pasteurianum</i> CH5	Saccharose	Batch	2,07 mol.mol hexose ⁻¹
<i>Clostridium pasteurianum</i> CH7	Saccharose	Batch	2,07 mol.mol hexose ⁻¹
<i>Clostridium paraputrificum</i> M-21	Chitine et N-acetyl-glucosamine (GlcNAc)	Batch	-
<i>Clostridium thermocellum</i> 27405	Cellulose	-	-
<i>Clostridium thermocellum</i> 27405	Cellobiose	Batch	-
<i>Clostridium thermocellum</i> 27405	Sources cellulosiques	Batch	1,6 mol.mol glc ⁻¹
<i>Clostridium thermolacticum</i>	Lactose	continu	3 mol.mol lactose ⁻¹
<i>Clostridium</i> sp. strain no. 2	Cellulose	continu	2,14 mol.mol glc ⁻¹
<i>Clostridium</i> sp. Fanp2	Glucose	Batch	2,53 mol.mol glc ⁻¹
<i>Clostridium paraputrificum</i> M-21	N-acetyl-glucosamine (GlcNAc)	Batch	1,9 mol.mol GlcNAc ⁻¹
<i>Clostridium paraputrificum</i> M-21	N-acetyl-glucosamine (GlcNAc)	Batch	2,2 mol.mol GlcNAc ⁻¹
<i>Enterobacter aerogenes</i> HO-39	Glucose	Batch / continu	1 mol.mol glc ⁻¹
<i>Enterobacter aerogenes</i>	Glucose	Batch	-
<i>Enterobacter aerogenes</i> HU-101	Glycérol	Batch / continu	0,6 mol.mol glycerol ⁻¹
<i>Enterobacter aerogenes</i>	Amidon hydrolysé	Batch	1,09 mol.mol d'amidon ⁻¹
<i>Enterobacter aerogenes</i> E 82005	Molasse	continu	3,5 mol.mol de sucre ⁻¹
<i>Enterobacter cloacae</i> IIT-BT 08	Glucose	continu cellule fixée	-
<i>Enterobacter cloacae</i> IIT-BT 08	Saccharose / glucose	Batch	6 mol.mol sucrose ⁻¹
<i>Enterobacter cloacae</i> IIT-BT 08	Cellobiose	Batch	5,4 mol.mol cellobiose ⁻¹
<i>Enterobacter aerogenes</i> HU-101	Glucose	Batch	0,56 mol.mol gluc ⁻¹
<i>Enterobacter aerogenes</i> IAM1183	Glucose	Batch	1,54 mol.mol gluc ⁻¹
<i>Klebsiella</i>	Saccharose / xylose	Batch	0,73 mol.mol xylose ⁻¹
<i>Escherichia coli</i> MC13-4	Glucose	Batch	1,2 mol.mol glc ⁻¹
<i>Escherichia coli</i>	Glucose	Continu	2 mol.mol glc ⁻¹

Souche	Substrat	Culture	Rendement max H ₂
<i>Escherichia coli</i>	Glucose	Batch	2 mol.mol glc
<i>Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum</i> KU001	Glucose	Batch	2,4 mol.mol glc ⁻¹
<i>Thermococcus kodakaraensis</i> KOD1	Amidon ou pyruvate	Continu	-
<i>Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum</i> PSU-2	Saccharose	Batch	2,53 mol.mol hexose ⁻¹
<i>Thermotoga elfii</i>	Glucose	Batch	3,3 mol.mol glc ⁻¹
<i>Thermotoga neapolitana</i>	Glucose	Batch	2,4 mol.mol glc ⁻¹
<i>Caldicellulosiruptor saccharolyticus</i>	Saccharose	Batch	5,9 mol.mol sucrose ⁻¹
<i>Caldanaerobacter subterraneus</i>	Glucose	Continu	3,32 mol.mol glc ⁻¹
<i>Pseudomonas</i> sp. GZ1	Boue de STEP	Batch	0,007 mol.g DCOt ⁻¹
Hydrogen-producing bacteria B49	Glucose	Batch	0,1 mL.L culture ⁻¹
<i>Ruminococcus albus</i>	Glucose	Continu batch	/ 0,42 (continu) / 2,52 (batch) mol.mol glc ⁻¹
<i>Hafnia alvei</i>	Glucose	Batch	-
<i>Citrobacter amalonaticus</i> Y19	Glucose	Batch	2 mol.mol glc ⁻¹
<i>Ethanoligenens harbinense</i> YUAN-3	Glucose	Continu	1,93 mol.mol glc ⁻¹

11.5 Annexe 5 : Stockage d'hydrogène par adsorption sur acide formique

Bien qu'il ait été reconnu pour la première fois en 1978, le stockage du dihydrogène sous forme d'acide formique (HCOOH) semble aujourd'hui être une voie prometteuse. Cette technique fait notamment l'objet d'études menées par les chercheurs de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), dont les travaux ont débouchés sur la rédaction deux publications [249], [250].

L'intérêt suscité par l'utilisation de l'acide formique en tant que moyen de stockage du dihydrogène trouve son explication dans ses propriétés intrinsèques, qui sont notamment :

- une densité volumique en hydrogène de 53 g/L, soit près de deux fois supérieure à celle de l'hydrogène comprimé à 350 bars (voir Tableau 65).
- il est peu toxique,
- il se trouve à l'état liquide dans les conditions ambiantes.

Le principe de fonctionnement de cette technique de stockage repose sur un cycle réversible qui alterne les phases d'hydrogénation du dioxyde de carbone (phase de stockage, endothermique) et de décomposition de l'acide formique (phase de récupération, exothermique), comme illustré ci-dessous :

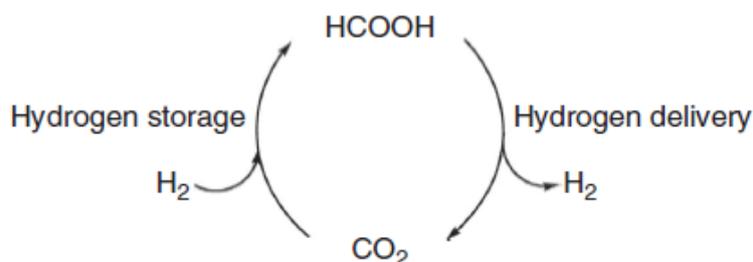


Figure 71. Cycle « Acide formique / dioxyde de carbone » pour le stockage de l'hydrogène [249]

Au niveau de la phase de récupération du dihydrogène, la décomposition de l'acide formique peut survenir selon deux réactions :



A noter que les deux réactions chimiques illustrées dans ce tableau sont reliées par la réaction de *Water Gas Shift*.