

Les LOHC, une forme de stockage sûre de l'hydrogène

Résumé Le stockage de l'hydrogène par combinaison avec des molécules LOHC (« liquid organic hydrogen carriers ») est présenté comme une alternative au stockage de l'hydrogène moléculaire. L'hydrogène est stocké dans la molécule pendant une hydrogénation catalytique et libéré par une déshydrogénation catalytique. Le stockage en lui-même consiste simplement à transporter une molécule organique standard, liquide à température et pression ambiantes. Malgré 45 ans de recherche et quelques infrastructures commerciales existantes, il reste encore de la place pour l'utilisation de nouvelles molécules (biosourcées), de nouveaux catalyseurs (métaux non nobles) et de nouveaux réacteurs (gestion de la chaleur).

Mots-clés LOHC, hydrures liquides, hydrures organiques, stockage d'hydrogène.

Abstract LOHCs, a safe form of hydrogen storage

Hydrogen storage by combination with LOHC (liquid organic hydrogen carriers) molecules is presented as an alternative to molecular hydrogen storage. Hydrogen is stored in the molecule during catalytic hydrogenation and released by catalytic dehydrogenation. The storage itself simply consists of transporting a standard organic molecule, liquid at ambient temperature and pressure. Despite 45 years of research and some existing commercial infrastructure, there is still room for the use of new molecules (bio-based), new catalysts (non-noble metals) and new reactors (heat management).

Keywords LOHC, liquid hydrides, organic hydrides, hydrogen storage.

Si l'hydrogène est connu, comme l'hélium, pour être une très petite molécule et donc prendre le plus de volume dans les conditions ambiantes de température et de pression, il est moins connu pour ses propriétés physico-chimiques très particulières. En effet, contrairement aux autres gaz (sauf He), la compression de l'hydrogène est endothermique à température ambiante et sa détente est de fait exothermique. Sa diffusivité moléculaire comme sa conductivité thermique sont environ dix fois plus élevées que celles des autres gaz et sa solubilité dans les liquides augmente avec la température. Toutes ces propriétés font du stockage de l'hydrogène un vrai défi. Les techniques usuelles de stockage sont la compression à 300 ou 700 bars et la liquéfaction (à -253 °C) [1]. Cependant, elles nécessitent une sécurisation des installations et l'utilisation de réservoirs et de systèmes de transport adaptés aux hautes pressions ou aux ultra basses températures, parfaitement hermétiques à la diffusion de l'hydrogène.

Des techniques alternatives existent [1-2]. Elles consistent à stocker l'hydrogène en l'associant à des composés chimiques, soit par adsorption (sur des solides), soit par réactions chimiques telles que la synthèse d'hydrures ou d'ammoniac ou en l'associant avec des molécules organiques. C'est dans cette dernière catégorie que l'on classe les LOHC (« liquid organic hydrogen carriers »), qui sont des molécules organiques liquides dans les conditions ambiantes de température et de pression et qui, par réaction chimique réversible, peuvent stocker et restituer l'hydrogène.

Le procédé LOHC

Apparu dans les années 1980 [3], ce procédé a été imaginé pour différents domaines d'application : les stockages stationnaires saisonnier et journalier de l'électricité, le transport transcontinental de l'énergie, l'alimentation en énergie de moyens de transport tels que les bateaux, camions et automobiles, et le stockage de l'hydrogène pour l'industrie. Le système, bien adapté au stockage et transport très longues

durées et longues distances est déjà en exploitation. En effet, le groupe japonais Chiyoda Corp. qui importe des bateaux de méthylcyclohexane d'un pays producteur et y renvoie des bateaux de toluène, après avoir déstocké l'hydrogène, en est un exemple [4]. Pour les autres applications, les systèmes sont au stade de démonstrateurs et de montages de laboratoires. Pour toutes ces applications, le principe du procédé est le même (voir *figure 1*).

La réaction de stockage – l'hydrogénation catalytique – est exothermique et se fait à environ 150 °C et entre 10 et 50 bars d'hydrogène en fonction de la nature des LOHC qui sont toujours liquides dans les conditions de réaction. La différence de pression s'explique souvent par des différences de solubilité de l'hydrogène. La chaleur dégagée peut être facilement valorisée. La restitution est une déshydrogénation catalytique endothermique, en phase gaz ou liquide, mise en œuvre entre 200 et 300 °C à pression atmosphérique. Si ces conditions de réaction peuvent paraître contraignantes, l'avantage incontestable concerne le stockage longue durée et le transport des LOHC, à température ambiante et pression atmosphérique, sans plus de précautions que celles mises en place pour le transport de l'essence ou du gasoil dont sont issus la majorité des LOHC. Quelques exemples de molécules pouvant permettre ce stockage chimique réversible sont donnés en *figure 2* [3, 5].

Les couples LOHC

Le système le plus étudié et le plus documenté à ce jour est le couple toluène (TOL)/méthylcyclohexane (MCH). Avec une capacité de stockage massique d'hydrogène de 6,2 %, le MCH peut être déshydrogéné dans un réacteur catalytique en phase gazeuse à des températures supérieures à 300 °C , en présence d'un catalyseur à base de platine. Malgré quarante années d'expertise, et son utilisation dans des procédés réels avec une unité de démonstration ayant produit $50\text{ Nm}^3/\text{h}$ d'hydrogène pendant 10 000 heures [4], le système catalytique utilisé pour

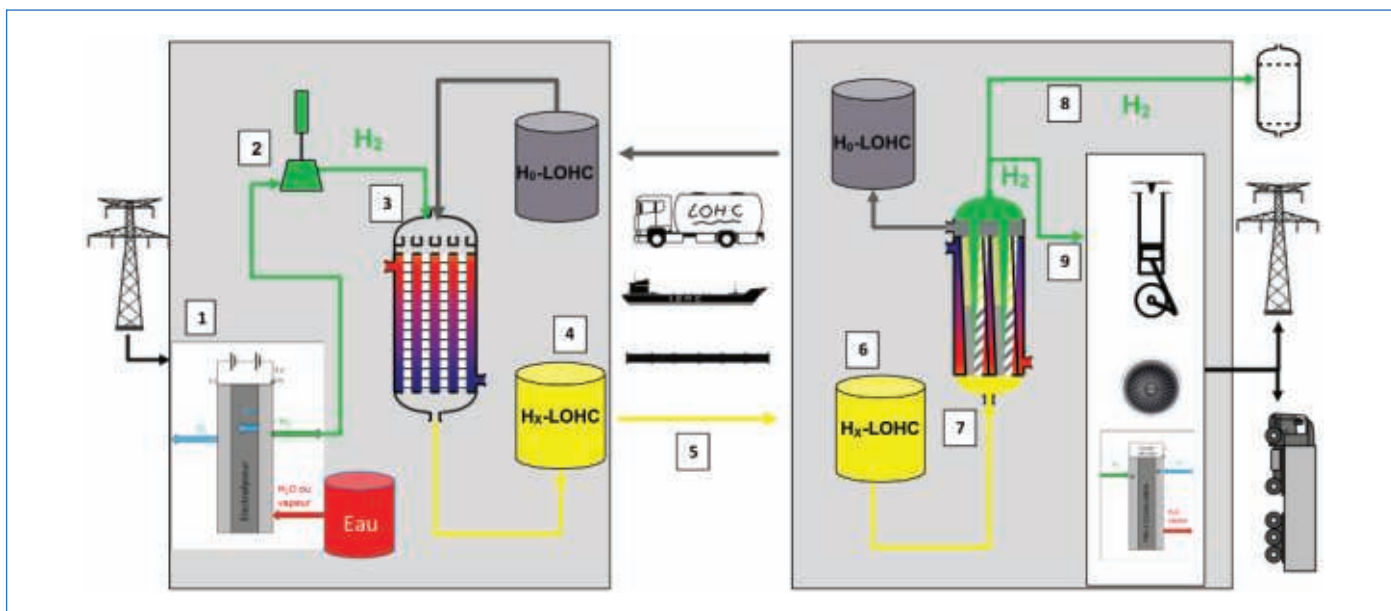


Figure 1 - Schéma du principe du procédé de stockage de H₂ dans les LOHC : (1) production de H₂ par électrolyse ; (2) compression ; (3) stockage par hydrogénation catalytique des LOHC ; (4) entreposage ; (5) transport des LOHC (optionnel) ; (6) distribution dans les unités de restitution de l'hydrogène ou dans des réservoirs de véhicule ; (7) restitution par déshydrogénation catalytique des LOHC ; (8) alimentation d'un procédé industriel ; (9) alimentation de moteur à combustion interne, turbine à gaz ou pile à combustible.

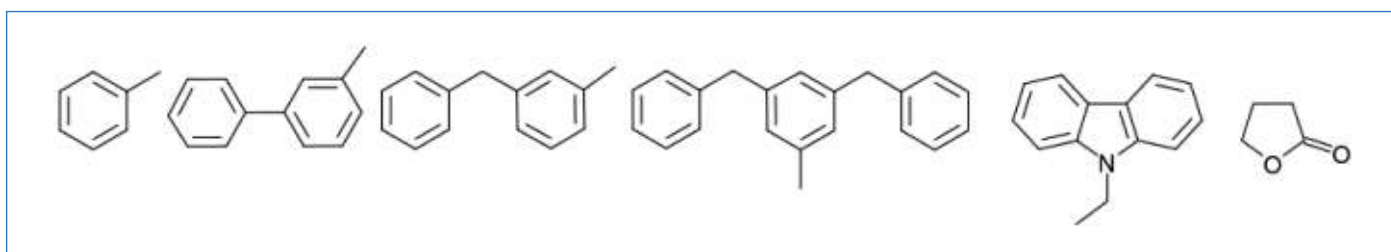


Figure 2 - Molécules pouvant servir pour le stockage de l'hydrogène par hydrogénation catalytique, utilisées dans des démonstrateurs industriels et/ou expérimentées à l'échelle du laboratoire.

ce couple pose deux problèmes : bien qu'extrêmement sélectif, il requiert des quantités importantes de platine et présente une désactivation constante. Le couple TOL/MCH pose également des défis au niveau du procédé. La déshydrogénation est effectuée en phase gaz, ce qui nécessite une étape de séparation poussée dans la mesure où la teneur en toluène dans l'hydrogène à température ambiante de l'ordre de 2 %vol est incompatible pour alimenter directement une pile à combustible. De plus, la réaction fortement endothermique ($\Delta H_R = 68 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$), qui doit être réalisée à haute température ($> 350 \text{ }^\circ\text{C}$), nécessite une source de chaleur (utilité ou chaleur fatale) pour éviter de devoir brûler une partie de l'hydrogène formé. Une étude réalisée en partenariat entre le CNRS et Renault a montré que l'utilisation d'un réacteur-échangeur de chaleur permettait d'optimiser l'efficacité énergétique en couplant la combustion d'une petite fraction de toluène à la déshydrogénation du méthylcyclohexane [6]. La combustion d'une fraction d'hydrogène couplée à un système de séparation efficace du toluène en amont serait une autre option pour éviter la formation de CO₂, mais réduirait la capacité de stockage du LOHC. Finalement, une option prometteuse est d'utiliser la chaleur fatale provenant d'un moteur ou d'une utilité chaude en usine par exemple.

Bien que présentant les mêmes inconvénients énergétiques et la même capacité de stockage massique que le couple TOL/MCH, les couples dibenzyltoluène(H0-DBT)/perhydrodibenzyltoluène(H18-DBT) et benzyltoluène(H0-BT)/perhydrobenzyltoluène(H12-BT) sont apparus dans les années 2010.

Les H0-DBT et H0-BT sont issus de la condensation de trois ou deux molécules de toluène. Ce ne sont pas des produits purs mais des mélanges d'isomères utilisés comme fluides caloporteurs et produits en gros tonnages. Contrairement au MCH et au TOL, ils présentent l'avantage d'être liquides dans une large gamme de températures ($- 39 ; + 380 \text{ }^\circ\text{C}$) ; les réactions ont lieu en phase liquide et la séparation de l'hydrogène gazeux est simplifiée. Des démonstrateurs de taille industrielle sont actuellement en cours de développement par la société Hydrogenious LOHC Technologies [7].

Avec une enthalpie de réaction d'environ $50 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$, la déshydrogénation des molécules hétérocycliques azotées requiert moins de chaleur que celles des cycloalcanes. De nombreuses propositions d'utilisation d'alkylcarbazoles ont ainsi été publiées. Cependant, ces molécules sont moins disponibles que les aromatiques et la plupart ont des températures de fusion trop proches de la température ambiante pour être utilisées sans risque de prise en masse.

Toutes les molécules précédemment citées sont actuellement issues de la pétrochimie. Même si les réactions sont sélectives et que les molécules ne sont théoriquement pas consommées, on peut toujours craindre la présence de sous-produits, et donc un appauvrissement du stock de LOHC au fur et à mesure des cycles d'utilisation. Il est donc souhaitable de se tourner vers des molécules biosourcées et de relever le défi de développer des catalyseurs adaptés. Parmi les nombreux autres couples de molécules à l'étude actuellement, on peut citer le couple γ -butyrolactone(GBL)/1,4-butanediol(BDO),

issu de la chimie de l'acide succinique [8]. Le BDO présente une capacité de stockage massique de 4,4 % mais l'enthalpie de réaction n'est que de 42 kJ/mol_{H₂}. De plus, des catalyseurs d'hydrogénation/déshydrogénation ne sont pas à base de métaux nobles, mais plutôt à base de cuivre, donc plus abondants et moins coûteux.

Perspectives

De nombreux défis scientifiques restent encore à relever en chimie en vue du développement à grande échelle du stockage LOHC : minimiser ou remplacer les métaux nobles des catalyseurs qui sont généralement utilisés et préconisés pour les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation, sans altérer la sélectivité des réactions, et chercher à biosourcer les molécules LOHC. Même si les BDO et GBL sont indirectement issus de la biomasse, via la chimie de l'acide succinique, il serait intéressant de développer des voies de production des bicyclics aromatiques, à partir de la lignine par exemple, pour ne plus dépendre du pétrole. Enfin, un défi est aussi de conserver, quels que soient les molécules et les catalyseurs choisis, un système totalement réversible en maximisant les sélectivités pour minimiser la production de déchets et avoir un procédé le plus durable possible.

Outre ces défis, il en reste aussi à relever en génie des procédés. En effet, plus les molécules auront une forte capacité de stockage de l'hydrogène, plus la gestion de l'expansion volumique et des transferts de chaleur lors de la déshydrogénation seront difficiles à gérer. Pour certaines applications, cela va induire de concevoir de nouvelles classes de réacteurs. De plus, face à la réduction des ressources énergétiques, l'optimisation de l'efficacité énergétique globale du système « production-stockage-utilisation » devient primordiale. Pour les procédés LOHC, cela ne pourra passer qu'en concevant des réacteurs et procédés intégrés, incluant des échanges de chaleur efficaces entre les réacteurs et les procédés de production et d'utilisation de l'hydrogène. En effet, des études sur les SOEC (« solid oxide electrolyzer cell ») montrent que leur rendement peut être augmenté de 40 % si elles sont couplées à des procédés chimiques exothermiques (synthèse du méthane ou hydrogénation par exemple). Il serait donc possible d'en faire de même sur toute la chaîne de stockage de l'hydrogène dans les LOHC par rapport à un stockage d'hydrogène à 700 bars.

Si l'avantage des LOHC est de pouvoir stocker l'hydrogène dans les infrastructures pétrolières existantes, pour les applications mobiles, il sera nécessaire d'adapter les systèmes de distribution au cycle LOHC. En effet, le Hx-LOHC doit être chargé dans les réservoirs des véhicules en station-service comme un carburant classique et le H0-LOHC, stocké dans le véhicule après déshydrogénation, devra être déchargé en même temps. Idéalement, le LOHC sera réhydrogéné en station, ce qui nécessitera un changement de concept de l'usine chimique. Même si la technologie des LOHC est moins mature que celles utilisant l'hydrogène moléculaire gazeux ou liquéfié, des démonstrateurs ont prouvé sa viabilité en Allemagne, Norvège, Finlande, Chine et Japon, et les projets de recherche en cours devraient permettre son développement à court terme.

- [1] J. Deschamps, Le stockage, un verrou majeur de la filière hydrogène, *Polytechnique insights*, juillet 2021, www.polytechnique-insights.com/dossiers/energie/lhydrogene-vert-doit-encore-faire-ses-preuves/le-stockage-un-verrou-majeur-de-la-filiere-hydrogene
- [2] M. Aziz, A.T. Wijayanta, A.B.D. Nandiyanto, Ammonia as effective hydrogen storage: a review on production, storage and utilization, *Energies*, 2020, 13, p. 3062; <http://www.mdpi.com/1996-1073/13/12/3062/htm>
- [3] V. Meille, I. Pitault, Liquid organic hydrogen carriers or organic liquid hydrides: 40 years of history, *Reactions*, 2021, 2(2), p. 94; <http://www.mdpi.com/2624-781X/2/2/8>
- [4] Chiyoda's hydrogen supply chain business: www.chiyodacorp.com/en/service/spera-hydrogen/demo-plant/ et www.chiyodacorp.com/service/hydrogenevent/index-en.html
- [5] P.C. Rao, M. Yoon, Potential liquid-organic hydrogen carrier (LOHC) systems: a review on recent progress, *Energies*, 2020, 13, p. 6040; <http://www.mdpi.com/1996-1073/13/22/6040>
- [6] I. Pitault, P. Kerleau, F. Bornette, V. Meille, Conception, réalisation et évaluation d'un réacteur à plaques milli-structurées pour le couplage autotherme de la déshydrogénation du méthylcyclohexane et de la combustion du toluène, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 2011, 101, <https://hal-univ-lyon1.archives-ouvertes.fr/hal-01935850>
- [7] Hydrogenious LOHC technologies, www.hydrogenious.net/index.php/en/hydrogen-2-2
- [8] A. Chappaz, A. Bengaouer, Utilisation de liquides organiques hydrogénés notamment dans des dispositifs de conversion d'énergie, Brevet EP3725738, 21 oct. 2020, <https://patents.google.com/patent/EP3725738A1/fr>

Valérie MEILLE et Isabelle PITAULT,

Chargées de recherche au CNRS, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), Laboratoire d'Automatique, Génie des Procédés et Génie Pharmaceutique (LAGEPP, CNRS/UCBL).

* valerie.meille@cnrs.fr ; isabelle.pitault@univ-lyon1.fr

Congrès SCF2023
26 au 28 juin 2023
Cité des Congrès de Nantes
Chimie, Lumière, Couleur
Week-end Grand Public
au Muséum de Nantes : 24 et 25 juin 2023

<http://scf2023.fr/> | contact@scf2023.fr

- Ouverture des inscriptions et des soumissions : 1^{er} septembre 2022
- Fermeture des soumissions : fin février 2023