



Cyrille MILLET (P90)

Responsable d'achat  
Énergie Europe  
AIR LIQUIDE

Jérôme PERRIN

Directeur du  
Programme de R&D  
Hydrogène-Energie  
AIR LIQUIDE

## Le stockage d'hydrogène

Extrait d'un article publié dans la revue Géopolitique n° 93 : "Énergies : quel futur ?"

### Introduction

Dans la perspective d'un développement durable avec réduction des émissions nettes de gaz à effet de serre, l'hydrogène semble, de prime abord, le carburant idéal puisque sa combustion ne produit que de l'eau. De plus, hydrogène et électricité font bon ménage puisque le passage de l'un à l'autre repose sur le couple réversible de la pile à combustible et de l'électrolyse de l'eau dont la disponibilité est quasi universelle. D'où le rêve d'une "économie de l'hydrogène", voire d'une "civilisation hydrogène"<sup>1</sup>, fondée sur l'énergie de la liaison O-H et sur une électricité d'origine entièrement renouvelable, échappant ainsi à la malédiction de la liaison C-O et des carburants fossiles.

Actuellement l'hydrogène est avant tout un produit chimique et sa production ne représente qu'environ 1,3% de la consommation mondiale d'énergie qui est actuellement autour de 10 000 Mtep. En effet la production mondiale totale d'hydrogène est d'environ 500 milliards de m<sup>3</sup> (Gm3)<sup>2</sup>, soit 45 millions de tonnes d'hydrogène<sup>3</sup>, ou encore près de 130 Mtep<sup>4</sup>.

Quant à l'hydrogène comme vecteur énergétique, sa consommation actuelle par les quelques projets de démonstration de véhicules urbains est encore dérisoire. À cela s'ajoute quelques projets de production d'électricité stationnaire par pile à combustible (PaC). Mais si

on peut raisonnablement penser qu'en 2020 quelques % des véhicules seront convertis à l'hydrogène<sup>5</sup> alors la consommation d'hydrogène-énergie deviendra tout à fait significative. Rappelons que les transports représentaient en 2001 environ 1600 Mtep, soit plus de dix fois la production totale d'hydrogène.

D'ores et déjà, une des rares applications réellement industrielles de l'hydrogène-énergie dans le transport est la propulsion spatiale. Des moteurs cryogéniques alimentés en hydrogène et oxygène liquides équipent la plupart des lanceurs modernes. Le réservoir d'Ariane 5, construit par Cryospace (filiale de L'Air Liquide et d'EADS) contient environ 27 tonnes d'hydrogène liquide que l'on remplit sur le pas de tir juste avant le lancement. Bon an mal an tous les lanceurs dans le monde consomment annuellement environ 5000 tonnes d'hydrogène, soit l'équivalent de la consommation de plusieurs dizaines de milliers de véhicules à pile à combustibles (environ 200 kg d'hydrogène par véhicule et par an pour 15 à 20 000 km parcourus)

### Stockage et distribution de l'hydrogène

Les moyens de distribution mis en œuvre dépendent de la quantité d'hydrogène à transporter et du type de production. Pour de petites consommations (1 à 50 m<sup>3</sup>/h) le transport à partir d'une production centralisée se fait sous forme gazeuse en bouteilles ou par semi-remorque

## Dossier : Stockage de l'Énergie

(de 3000 à 6000 m<sup>3</sup> d'H<sub>2</sub> à 200 bars). Pour quelques centaines de m<sup>3</sup>/h on peut : transporter l'hydrogène sous forme liquide par semi-remorque (45 000 litres à température cryogénique de 20°K). La capacité mondiale des unités de liquéfaction d'hydrogène était d'environ 300 tonnes par jour en 2004, dont 224 t/j aux États-Unis, 51 t/j au Canada et 20 t/j en Europe. Cette capacité devrait rapidement croître de plusieurs dizaines de tonnes avec de nouvelles unités au Japon et en Allemagne.

Enfin pour de très grandes quantités (plusieurs dizaines de milliers de m<sup>3</sup>/h) lorsque les besoins sont centralisés (gros clients ou clients suffisamment proches les uns des autres) on utilise des réseaux de canalisations. Le réseau d'Europe du nord (figure 1) est le plus grand au monde. Le gaz circule à 100 bars dans plus de 1200 km de canalisations. La quantité d'hydrogène qui circule - une partie de la production étant consommée sur place - est de plus de 50 000 m<sup>3</sup>/h. Une extension de ces réseaux de canalisations apparaît comme une nécessité incontournable dans la perspective d'une économie de l'hydrogène<sup>6</sup> car le transport par camion sous forme liquide ou gazeuse deviendrait rapidement prohibitif pour les raisons que nous allons maintenant évoquer. Pour ce faire on envisage sérieusement de pouvoir adapter le réseau existant de transport de gaz naturel<sup>7</sup>.



Fig. 1 : Le plus grand réseau de transport d'hydrogène par canalisation en Europe du Nord, exploité par Air Liquide (source Air Liquide)

Mais le stockage de l'hydrogène sous forme de gaz comprimé ou de liquide a un coût énergétique important, en tout cas bien supérieur à celui du gaz naturel. La compression de l'hydrogène représente environ 7% de son pouvoir calorifique pour passer de 1 à 200 bars et 10% pour atteindre 700 bars, et la dépense énergétique pour liquéfier l'hydrogène à 20 K représente 30% de son pouvoir calorifique. De plus, alors que l'hydrogène a une énergie spécifique meilleure que le pétrole (1 kg de H<sub>2</sub> équivalent à ~3 kg de pétrole), sa densité énergétique par unité de volume est relativement faible. Par exemple la densité de l'hydrogène liquide à 20 K n'est que 0.07 kg/litre, et elle n'est que de 0.04 kg/litre pour de l'hydrogène gazeux comprimé à 700 bars et 300 K. Ainsi, même en admettant qu'il suffise de 6 kg d'hydrogène pour assurer une autonomie d'environ 500 km à une voiture équipée un moteur à PaC (voir § suivant), le volume du carburant à lui seul occupe déjà 85 à 150 litres, auquel il faut rajouter le volume de l'enveloppe, des vannes et des autres accessoires. Par ailleurs le poids du réservoir lui-même peut devenir un handicap compte tenu du fait qu'il doit soit résister aux très hautes pressions, soit assurer une excellente isolation thermique. Enfin il faut compter avec les facteurs de

risques de la haute pression et de l'explosivité de l'hydrogène dans l'air, qu'ils soient réels ou surévalués<sup>8</sup>. C'est ainsi que la problématique du stockage embarqué de l'hydrogène est devenu un thème de recherche et développement en tant que tel.

Certains constructeurs automobiles, tel BMW, promeuvent la solution du stockage sous forme liquide avec des exigences accrues en matière d'isolation, et une gestion intelligente de la fuite d'hydrogène due à l'ébullition. Mais la plupart des autres constructeurs misent sur un stockage gazeux à 700 bars dans des réservoirs légers en structure composite renforcée par un bobinage de fibre de carbone. Il convient de rappeler aussi que certains, comme Daimler-Chrysler, avaient initialement testé une solution de stockage chimique sous forme de méthanol avec un reformeur embarqué pour produire l'hydrogène. Le méthanol, CH<sub>3</sub>OH est en effet très intéressant par sa fraction massique intrinsèque d'hydrogène de 12,5%, et par le fait qu'il est liquide à pression et température ambiante. Mais cette voie a été abandonnée à cause de la toxicité du méthanol. Néanmoins on continue d'envisager de faire du reformage embarqué à partir d'autres hydrocarbures liquides, bien que le CO<sub>2</sub> émis ne puisse être séquestré dans ces conditions.

Au delà de ces solutions déjà testées dans des voitures de démonstration, on continue de rechercher des procédés de stockages moins contraignants que la liquéfaction ou la compression, tout en gardant en ligne de mire les mêmes objectifs d'augmenter la densité volumique effective et la fraction massique de l'hydrogène par rapport au volume et au poids total du réservoir. Ceci concerne d'ailleurs non seulement les véhicules, mais aussi les applications stationnaires. Les solutions envisagées, plus ou moins abouties techniquement et commercialement, sont diverses :

- physisorption à basse température sur différentes formes de carbone nanostructuré<sup>9</sup> ou de nouveaux matériaux de synthèse appelés MOF ou COF (metal organic frameworks ou covalent organic frameworks).
- formation d'hydrures métalliques dont les températures et cinétiques d'adsorption-désorption et les fractions massiques d'hydrogène stockées sont plus ou moins adaptées à tel ou tel usage. Les matériaux a priori les plus attractifs seraient les alanates tels que LiAlH<sub>4</sub> and NaAlH<sub>4</sub> mais ces matériaux n'ont pour l'instant pas donné satisfaction en terme de reproductibilité et de sécurité de mise en œuvre
- stockage chimique thermoréversible dans des hydrocarbures aromatiques ou des aminoboranes cycliques
- stockage chimique dans un produit comme le borohydrure de sodium qui libère de l'hydrogène par hydrolyse : NaBH<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O (NaBO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>, et peut éventuellement être recyclé

Le diagramme de la figure 2 compare les performances de différents types de réservoirs d'hydrogène à celles d'autres réservoirs de carburants liquides et montre clairement la difficulté d'atteindre la densité d'énergie et l'énergie spécifique de l'essence quand on prend en compte le volume et le poids du réservoir.

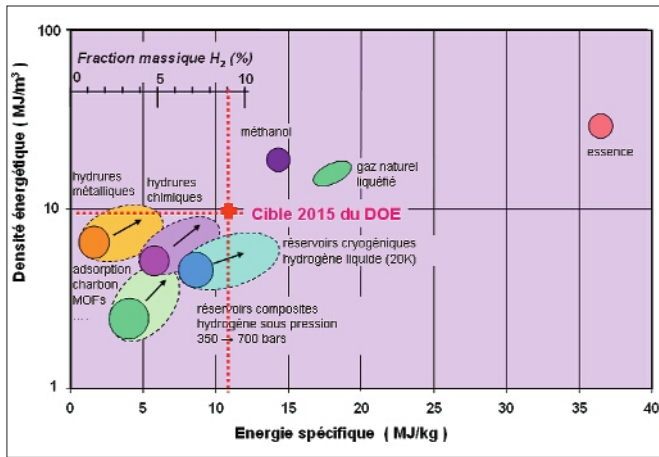


Fig. 2 : Performances actuelles (cercles) et espérées (ellipses en pointillé) de diverses solutions de stockage embarqué de l'hydrogène en prenant en compte le volume et le poids du réservoir.

## Vers une économie de l'hydrogène ?

Il y a pour l'instant suffisamment d'hydrogène produit "classiquement" pour permettre la démonstration et la commercialisation de plusieurs technologies de PaC ou de combustion utilisant de l'hydrogène-énergie. Le diagramme de la figure 3 présente une vision de la transition vers un marché de masse des systèmes à piles à combustibles et de la demande d'hydrogène en commençant par les applications portables et des marchés de niches pour le transport et les applications stationnaires avant que ne se développe éventuellement le marché des voitures individuelles à PaC.

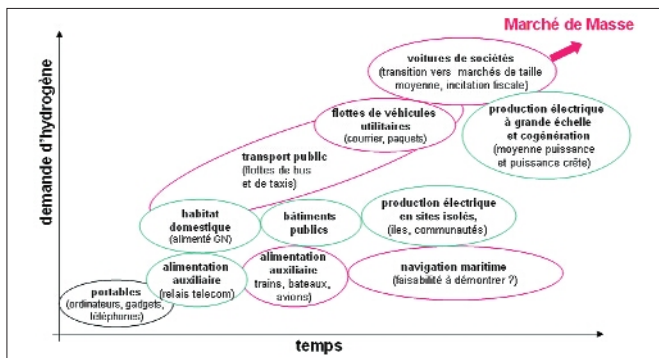


Fig. 3 : Estimation de l'introduction des applications de l'hydrogène-énergie dans différents secteurs d'usage (rouge : transport ; vert : stationnaire ; noir : portable) - d'après l'Etude du réseau européen HyNet : Towards a European Hydrogen Energy Roadmap, Executive Report, 12 mai 2004).

Actuellement plusieurs groupes de travail, réunissant les principaux acteurs industriels de l'énergie et du transport et les principaux instituts de recherche, élaborent des scénarios prospectifs de déploiement d'une économie de l'hydrogène à l'échelle européenne ou française<sup>10</sup>. Pour la France l'exercice est difficile puisqu'il doit tenir compte d'une part du fort couplage entre l'hydrogène et l'électro-nucléaire, d'autre part d'exercices ou de scénarios parallèles comme le scénario "Facteur 4" déjà évoqué dans l'introduction à cet article, ou le plan national biocarburants. Mais serait-il raisonnable d'attendre alors que le monde de l'énergie est en pleine effervescence ? ■

<sup>1</sup> Jeremy Rifkin, *l'Economie Hydrogène: après la fin du pétrole la nouvelle révolution économique*, Edition La Découverte, 2003.

<sup>2</sup> B. Suresh, S. Schlag et Y. Inoguchi , *CEH Marketing Research Report : Hydrogen*, Août 2004, *Chemical Economics Handbook-SRI Consulting*. Ce rapport donne des valeurs à minima.

<sup>3</sup> masse volumique de H<sub>2</sub> : 0.0899 kg/m<sup>3</sup>, en conditions normales (15°C, 1 atm)

<sup>4</sup> équivalence énergétique : 1 kg H<sub>2</sub> ( 33.33 KWh ( 120 MJ ( 2.855 kg équivalent pétrole.

<sup>5</sup> Les estimations les plus récentes (documents *Deployment Strategy de la plateforme européenne*) prévoient pour l'Europe en 2020 une vente cumulée de véhicules à pile à combustible hydrogène dans une fourchette de 1 à 5 millions d'unités. Les Etats Unis prévoient aussi le déploiement d'un marché de masse à cet horizon. Quant aux Japonais ils sont à la fois ambitieux et précis puisqu'ils annoncent 5 millions de véhicules à piles à combustible en 2020, et 50000 dès 2010. Dans tous les cas le décollage industriel des productions de voitures est prévu à partir de 2015.

<sup>6</sup> *Techno-economic assessment of hydrogen transmission & distribution systems in Europe in the medium and long term*, P. Castello, E. Tzimas, P. Moretto and S.D. Petevs, *The Institute for Energy*, European Joint Research Center-Petten, Report EUR 21586 EN (Mars 2005).

<sup>7</sup> C'est ce qu'étudie en ce moment le projet européen NaturalHy ; voir [www.naturalhy.net](http://www.naturalhy.net).

<sup>8</sup> L'accident du dirigeable Hindenburg gonflé à l'hydrogène en 1937 a tellement marqué les esprits qu'il a induit une réglementation draconienne et beaucoup d'appréhension, alors que l'on a pu montrer que c'est la combustion de l'enveloppe du ballon qui a provoqué la catastrophe.

<sup>9</sup> mais les nanotubes de carbone qui avaient suscité un fort engouement il y a quelques années ne s'avèrent pas plus performants que certaines formes de carbone pyrolytique, avec une fraction massique d'hydrogène stocké de 1 à 2% seulement dans des conditions normales de température et de pression.

<sup>10</sup> Les scénarios européens sont élaborés dans le cas du projet HyWays ([www.hyways.de](http://www.hyways.de)) auquel sont couplés des groupes de travail nationaux, dont le groupe HyFrance sous l'égide de l'ADEME.