

LIQUEFACTION, STOCKAGE ET TRANSPORT DE L'HYDROGENE SOUS FORME CRYOGENIQUE

Sommaire

- 1 - Introduction
- 2 - Liquéfaction de l'hydrogène
- 3 - Stockage de l'hydrogène liquide
- 4 - Transfert de l'hydrogène liquide
- 5 - Transport de l'hydrogène liquide
- 6 - Références

1 - Introduction

Les gaz que nous connaissons à la température ambiante sous la pression atmosphérique se liquéfient tous si l'on abaisse suffisamment leur température en maintenant leur pression constante. Les températures de cette « condensation » sont en fait très différentes suivant la nature du gaz : ainsi l'hydrogène, maintenu à la pression atmosphérique, devient liquide à 20,3 K soit $-252,85\text{ °C}$. Il est alors près de 800 fois plus dense que le gaz, d'où, à priori, l'intérêt évident que présente cette forme liquide pour le stocker et le transporter, mais un certain niveau de technologie cryogénique est à mettre en œuvre que ce soit pour le liquéfier ou pour le conserver à l'état liquide.

L'hydrogène est utilisé sous cette forme depuis longtemps par les industriels, et en particulier par ceux qui le distribuent aux divers utilisateurs.

2 – Liquéfaction de l'hydrogène

La liquéfaction de l'hydrogène à 20,3 K ne s'obtient pas uniquement par un apport de froid au gaz mais par un effet combiné de ce refroidissement et de la propre détente adiabatique du gaz après qu'il ait été préalablement comprimé. La première liquéfaction de l'hydrogène fut obtenue par l'anglais *Sir James Dewar* en 1898. Le procédé fut amélioré quelques années plus tard par le procédé du français *Georges Claude* – le fondateur de la société *Air Liquide* – qui perfectionne la machine de réfrigération par compression conçue par l'allemand *Linde*.

De nos jours, trois procédés peuvent être appliqués à la liquéfaction de l'hydrogène :

► Le cycle de Claude.

Il consiste d'abord en un pré-refroidissement de l'hydrogène gazeux par un échangeur de chaleur à azote liquide. L'hydrogène subit ensuite une succession de compressions-détentes diminuant chaque fois sa température. Une partie de cet hydrogène froid est utilisé pour aider à l'abaissement de la température du système : en d'autres termes l'hydrogène est en partie son propre réfrigérant. La dernière étape, conduisant au liquide, est une détente de Joule-Thomson¹.

► Le cycle de Brayton.

Il utilise un réfrigérant séparé, l'hélium, le seul gaz à se liquéfier à une température plus basse que celle de l'hydrogène. Mais de par son faible poids moléculaire, l'hélium est mal adapté à la compression : aussi est-il souvent mélangé à du néon pour mieux remplir son rôle de réfrigérant lors des cycles de compression - détente (ce dernier gaz n'est pas utilisé seul car sa température de liquéfaction est de 27 K).

¹ La détente de Joule-Thomson est une détente du gaz à faible vitesse qui n'échange ni travail ni chaleur avec le milieu extérieur : détente isenthalpique. Elle s'accompagne d'un refroidissement du gaz si la température initiale est inférieure à la température dite d'inversion (au dessus elle produit un réchauffement, c'est le cas de l'hélium et de l'hydrogène à la température ambiante).

► La liquéfaction à partir des effets magnétothermiques.

Les matériaux magnétiques s'échauffent lorsqu'ils sont soumis à un fort champ magnétique et, à l'inverse, se refroidissent lorsque qu'il est supprimé. Il suffit donc d'évacuer la chaleur dégagée par l'application du champ magnétique pour disposer d'un refroidissement lorsque ce même champ magnétique est supprimé. Ce procédé est encore, à l'heure actuelle, du domaine du laboratoire et demande de la R&D avant d'être envisageable au niveau industriel.

Le rendement de l'opération de liquéfaction

La réalité physique de l'hydrogène à la température ambiante est un peu complexe car ce gaz est, dans ces conditions, un mélange à 75% d'ortho-hydrogène et à 25 % de para-hydrogène. Ces deux composants diffèrent par l'orientation des spins² des protons qui constituent les noyaux des deux atomes de la molécule H₂. Ces spins sont parallèles pour l'ortho-hydrogène et anti-parallèles pour le para-hydrogène. La proportion entre ces deux variétés varie avec la température : ainsi le mélange 75% – 25%, dit hydrogène normal, devient à 99.8% du para-hydrogène à l'état liquide. Le passage d'un hydrogène à l'autre est réversible ; il est exothermique dans le sens ortho-para et endothermique dans le sens para-ortho. Lors de sa liquéfaction, l'hydrogène normal se conserve mais le liquide obtenu se transforme ensuite en para-hydrogène avec, pour conséquence, un dégagement de chaleur qui produit une évaporation supplémentaire à celle que causent les pertes thermiques du récipient cryogénique. Pour remédier à cet inconvénient, la conversion ortho/para-hydrogène est effectuée durant la liquéfaction grâce à un catalyseur approprié. Selon la thermodynamique, l'énergie théorique W_{th} nécessaire pour liquéfier l'hydrogène dépend de la différence entre la température ambiante et la température de l'hydrogène liquide et du taux de conversion ortho/para-hydrogène. Plus précisément cette énergie est la somme :

- de l'énergie nécessaire pour refroidir le gaz de la température ambiante à celle de l'hydrogène liquide,
- de l'énergie correspondante à la chaleur de changement de phase (chaleur latente de liquéfaction),
- de l'énergie mise en jeu lors de la conversion ortho/para-hydrogène.

Le rendement d'un liquéfacteur, appelé par certains « rendement de Carnot », est le rapport η de l'énergie théorique précédente W_{th} à l'énergie réelle W_r, qu'il faut mettre en œuvre pour liquéfier l'hydrogène :

$$\eta = W_{th} / W_r$$

L'énergie de liquéfaction W_{th} est de l'ordre de 3,9 kWh/kg_{LN₂} pour de l'hydrogène gaz pris au départ à la pression atmosphérique de 0,1 MPa. Elle est réduite à 2,8 kWh/kg_{LN₂} pour de l'hydrogène gaz à la pression de 3 MPa provenant des colonnes de purification PSA qui équipent la sortie des unités de production à reformage vapeur (cf. fiche 3.1). L'énergie réelle W_r, et par suite le rendement η , dépendent en plus de l'isolation thermique du liquéfacteur, de l'efficacité de ses échangeurs de chaleur, et du rendement de ses compresseurs.

Ainsi le rendement s'améliore avec la taille de l'installation et donc avec sa capacité de liquéfaction : 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.

Unités de liquéfaction

Il existe actuellement une trentaine d'unités de liquéfaction dans le monde. Leurs productions journalières s'étendent de quelques tonnes à 54 tonnes pour la plus importante (Sacramento, USA, *Union Carbide*). La production mondiale atteindrait 355 tonnes (cf réf. 8). La plus grande partie (84%) de cette production se situe aux USA : son utilisation principale y est l'industrie pétrochimique pour 33,5% suivie par l'espace pour 18,6% et pour laquelle fut construite la première usine (programme Apollo) en 1960. Les piles à combustible n'en utiliseraient actuellement que 0,1%.

² Le spin d'une particule est le moment cinétique associé à sa rotation sur elle-même.

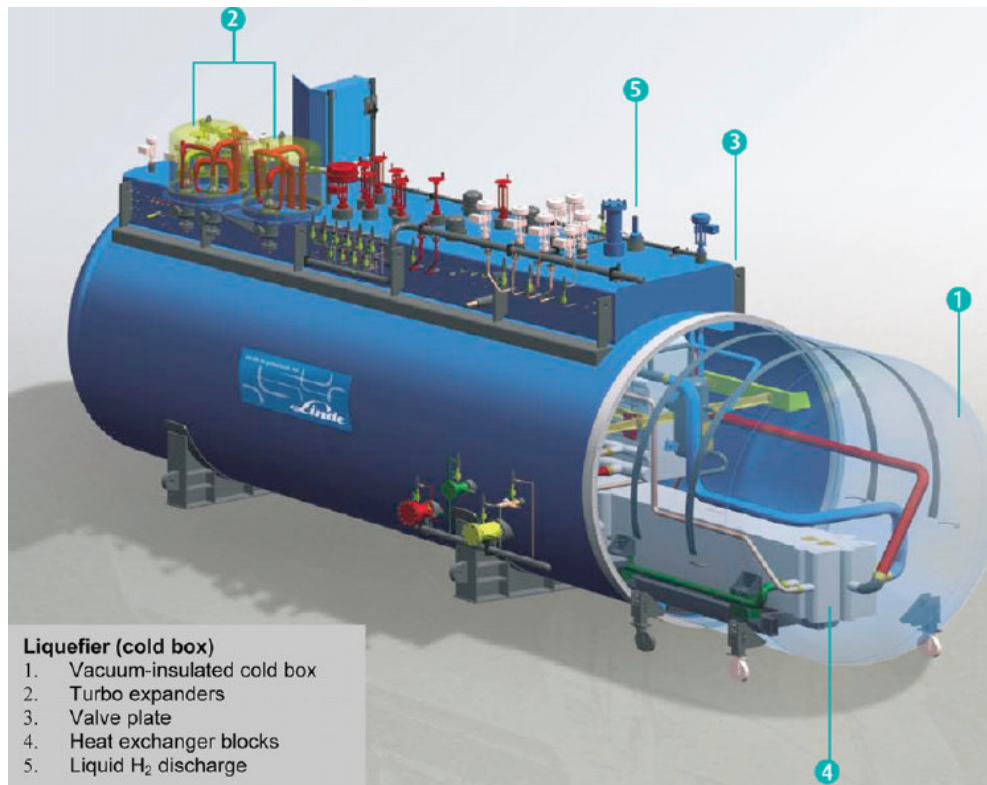


Figure 1 – Liquefacteur Linde à Leuna (2008)

3 – Stockage de l’hydrogène liquide

Alors que la densité de l’hydrogène gazeux, à la pression atmosphérique et à 20°C, est de 0,0838 kg.m⁻³ (et est de 14,885 kg.m⁻³ pour l’hydrogène comprimé à 22 MPa -220 bars- dans les containers de gaz commercialisés), elle est de 70,9 kg.m⁻³ à l’état liquide. Cette densité peut être atteinte par le gaz à la température ambiante à une pression de 182 MPa, valeur peu raisonnable pour une application pratique. En revanche, la pression de 70 MPa, pour laquelle la densité de l’hydrogène atteint 39,6 kg.m⁻³, est un bon compromis : c’est la pression de l’hydrogène que l’on stocke dans les réservoirs composites développés pour les applications sur véhicules.

Liquide ou à haute pression, les deux modes de stockage exigent un certain degré de technologie et il est difficile d’établir une hiérarchie de leur sécurité car l’un et l’autre présentent des risques et exigent des protocoles de sécurité rigoureux.

Quant à l’énergie nécessaire pour atteindre ces états, elle est importante : 22 MJ.kg⁻¹ pour le gaz comprimé à 70 MPa et deux à dix fois plus pour la liquéfaction selon qu’elle est effectuée en grande ou en petite quantité. La conséquence est, dans les deux cas, un surcoût significatif (cf. la Fiche 10 : Etude technico-économique sur le coût de l’hydrogène).

Comme tous les liquides à basse température, dits liquides cryogéniques, l’hydrogène liquide est conservé dans des « cryostats », récipients à double isolation thermique dont le but est de limiter les apports inévitables de chaleur de l’extérieur. La première barrière est une isolation thermique contre les apports de chaleur par conduction directe : elle est assurée par le vide maintenu dans la double paroi du cryostat. La seconde, contre les apports de chaleur par rayonnement, est assurée par un multi-feuille métallique réfléchissant disposé dans l’espace entre les parois.

Autrefois en verre³, les cryostats sont aujourd’hui, pour la plupart, en acier inoxydable avec une capacité qui peut aller de quelques litres au mètre cube, voire à plusieurs dizaines, centaines de mètres cubes comme le sont

³ Le célèbre vase Dewar en verre à double paroi métallisée avec vide à l’intérieur : il est en fait une amélioration du vase de d’Arsonval qui ne comportait pas de parois réfléchissantes évitant le réchauffement par rayonnement.

les unités de stockage et de transport prévues dans diverses applications, comme les applications spatiales. Ainsi, sur le site de lancement de Kourou, l'hydrogène liquide est stocké dans 5 réservoirs de 320 m³ chacun (masse totale stockée de 22 t) dont les performances thermiques limitent l'évaporation à 0,3% par jour de la capacité stockée.

L'isolation thermique de ces récipients, aussi bonne soit-elle, n'est pas totale⁴ avec pour conséquence une légère ébullition de l'hydrogène due aux faibles apports de chaleur correspondants à cette imperfection d'isolation. Un cryostat n'est donc pas étanche afin de permettre un dégagement permanent d'hydrogène gazeux (très précisément de la vapeur d'hydrogène) qui évite un accroissement excessif de la pression. Cette évaporation permanente, qui correspond à une perte en poids de 0,5 à 1% par jour selon les technologies mises en œuvre, est un des inconvénients majeurs du stockage de l'hydrogène sous sa forme liquide. Dans le cas de l'application à l'automobile, par exemple, l'utilisateur ne peut laisser son véhicule dans un lieu non ventilé. Les concepteurs ont trouvé une parade partielle en mettant en œuvre des réservoirs cryogéniques résistant à la pression ce qui permet d'éviter toute évaporation pendant deux à trois jours avec des réservoirs résistant à des pressions de 0,5 à 0,8 MPa, comme ceux qui ont équipé certains prototypes de la firme BMW (735i ; 750hl ; Mini Cooper et 745h). Cette amélioration conduit toutefois à un surcoût pour un réservoir déjà très coûteux.

Pour de grosses installations fixes on peut imaginer une récupération de cet hydrogène par cryoadsorption (cf. Fiche 4.4) dans des enceintes supportant la pression et qui, réchauffées à la température ambiante, deviendront des réservoirs d'hydrogène comprimé, sans dépense supplémentaire d'énergie.

Au début des années 2000, ce type de stockage sous forme liquide a été utilisé par des constructeurs automobiles pour équiper certains de leurs prototypes de voiture à hydrogène : Daimler-Chrysler Necar 4, General-Motors HydroGen1 et 3, VW Bora HyMotion, Renault Fever, BMW Série 7. Seul BMW a conservé cette technique pour alimenter son moteur thermique : il contient 9,5 kg d'hydrogène et pèse 145 kg, soit un rapport en poids de 6,5 %. A titre de comparaison, ce pourcentage est voisin de celui obtenu avec des réservoirs de gaz sous pression, de 350 à 700 bars, pour les versions commerciales de ce type de stockage.

Une amélioration récente a été apportée par BMW à cette technologie pour mieux gérer l'évaporation de l'hydrogène liquide : en effet, jusqu'à maintenant, l'hydrogène liquide était maintenu à la pression ambiante et l'hydrogène gazeux évaporé était perdu. L'amélioration a consisté à utiliser une structure composite étanche qui permet de conserver cet hydrogène gazeux dans le réservoir, un certain temps (quelques heures) ; le réservoir monte donc en pression ; dès qu'une pression limite est atteinte (par exemple 10 bars), une soupape libère une partie de cet hydrogène s'il n'a pas été utilisé auparavant par le moteur (cf. Fig. 2).

⁴ En d'autres termes, des conditions parfaitement adiabatiques sont matériellement irréalisables.

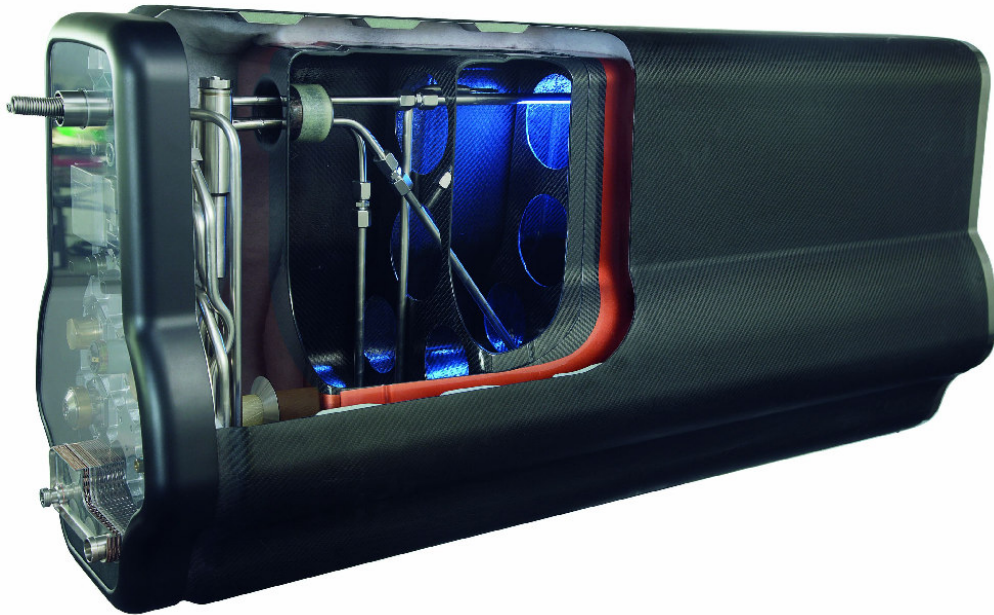


Figure 2 – Le réservoir BMW composite (2008)

Un autre exemple de l'utilisation de l'hydrogène liquide concerne **l'aéronautique et le spatial** (cf. Fiches 5.1.2 pour les applications thermiques et 9.4.3 pour les applications avec piles à combustible).

En effet, depuis un demi-siècle, des turboréacteurs à hydrogène ont été mis au point et essayés dans diverses parties du monde et, dans tous les cas, c'est de l'hydrogène liquide qui était embarqué. Les premiers réservoirs étaient en nacelles accrochées à l'extrémité des ailes comme le sont les réservoirs supplémentaires de kérosène. Une autre solution avait été retenue pour le projet *Cryoplane*⁵ (cf. Fig. 3), un projet européen d'avion à hydrogène dérivé de l'Airbus A 300 dont les études de faisabilité ont été menées de 2000 à 2002 : un réservoir cylindrique placé au dessus de la cabine pressurisée et le plus long possible pour réduire la section du maître couple. Si, pour une réserve d'énergie équivalente⁶, la masse d'hydrogène représente 30 à 35 % de celle du kérosène, le volume correspondant est de près de quatre fois plus important d'où le choix de l'emplacement le plus approprié, à savoir au dessus de la cabine.

C'est en fait dans le domaine de **l'aérospatial** que l'hydrogène liquide est le plus utilisé comme combustible pour la propulsion des fusées. Par exemple, la dernière version de la fusée Ariane (V) embarque deux réservoirs d'hydrogène liquide : l'étage principal embarque 28 t d'hydrogène et l'étage supérieur 14,7 t (voir Fig. 4).

⁵ Voir : http://www.fzt.haw-hamburg.de/pers/Scholz/dglr/hh/text_2001_12_06_Cryoplane.pdf

⁶ à titre d'exemple, pour un vol de 10 000 km à Mach 0,85 emmenant 400 passagers il faut prévoir 26 t d'hydrogène ou 85 t de kérosène.



Figure 3 - Le projet Cryoplane (2000-2002)



Figure 4 – L'étage principal cryotechnique d'Ariane V (ECP)

4 – Transfert de l'hydrogène liquide

Pour transférer de l'hydrogène liquide d'un cryostat à un autre, que ce soit d'une unité de production à la citerne cryogénique d'un camion pour son transport, de la réserve d'une station service au réservoir d'un véhicule ou du

remplissage des réservoirs de fusée, il existe deux méthodes. La première est le système habituel de transfert des liquides cryogéniques : l'enceinte à vider est rendue étanche et ainsi se pressurise naturellement par l'hydrogène qui se vaporise en raison des pertes thermiques (cf. ci-dessus). Un tube plongé dans le liquide, dit canne de transfert, se prolonge à l'extérieur jusqu'au récipient récepteur et permet l'écoulement. L'inconvénient de la méthode est de soumettre le cryostat à une surpression ce qui n'est pas le cas de la seconde méthode qui met en jeu une pompe cryogénique à piston.

5 – Transport de l'hydrogène liquide

5-1 – Transport par route

Le transport de l'hydrogène liquide par camion est le plus courant pour l'alimentation des stations-services à hydrogène comme cela est le cas pour les stations de démonstration mises en œuvre dans de nombreux pays (cf. Fiche 4.5.1). L'hydrogène est contenu dans des réservoirs cryogéniques cylindriques à l'image des camions citernes transportant des liquides. Ces véhicules peuvent transporter jusqu'à 3.5 t d'hydrogène liquide pour un poids total de 40 t.

Quand il est utilisé en grande quantité comme substance chimique de base (industrie pétrolière, synthèse de l'ammoniac) l'hydrogène est en général acheminé par gazoduc (cf. Fiche 4.1), le transport sous forme liquide par camion étant plutôt réservé à des applications nécessitant des quantités moindres, comme l'industrie électronique.

5-2 – Transport par mer

Le fait que l'hydrogène liquide soit dense et que les réservoirs cryogéniques le contenant puissent avoir de très importantes capacités suggère assez naturellement le transport par mer depuis les lieux pouvant avoir une grande capacité de production à ceux de forte consommation. C'est ce qu'avaient prévu les projets japonais WE-NET et européen Euro-Québec EQHHPP en adaptant à l'hydrogène liquide ce qui se fait pour le gaz naturel liquéfié.

Le prototype japonais consistait en un cargo pouvant transporter 14 000 t d'hydrogène liquide contenu dans quatre réservoirs. L'idée de base du projet EQHHPP (1991 - 1995) était de transporter par mer, du Canada vers l'Europe, de l'hydrogène produit au Québec par électrolyse de l'eau, grâce aux importantes ressources hydroélectriques de ce pays. L'hydrogène liquide aurait été contenu dans de grands réservoirs cryogéniques sphériques à double paroi de 3 000 m³.

Ces projets en sont restés à des études de faisabilité. Il n'y a, à ce jour, aucune mise en œuvre de ce type de transport.

6 – Références

(1) *Thierry Alleau* - EDP Sciences, « L'Hydrogène, énergie du futur? », *Collection Bulles de Sciences*, décembre 2007

(2) *Raymond Drnevich/Praxair* - Hydrogen Delivery – Liquefaction & Compression.– Strategic Initiatives for Hydrogen Delivery Workshop – Mai 2003 -
http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/liquefaction_comp_pres_praxair.pdf?pagewanted=all

(3) *DOE Hydrogen Program FY 2005 Progress Report 437* – Liquefaction - Combined Reverse-Brayton Joule Thompson Hydrogen Liquefaction Cycle -
http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress05/v_e_1_shimko.pdf

(4) *Takashi FUKANO, Urs FITZI, Karl LÖHLEIN, Isabelle VINAGE* - Efficiency of Hydrogen Liquefaction Plants - 2003
http://www.linde-kryotechnik.ch/public/fachberichte/efficiency_of_hydrogen_liquefaction_plants.pdf

(5) « *Encyclopédie des Gaz* » - L'Air Liquide, 1985.

(6) *Philippe Buffet* - « Propulsion spatiale: L'hydrogène, un carburant léger pour lanceurs lourds » - L'actualité Chimique, Décembre 2001.

(7) *Jean Gallarda* - « Les Techniques de l'Ingénieur » - (2001) : <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-genie-de-la-reaction-chimique-ti452/liquefaction-de-l-hydrogene-j3603/>

(8) *Songwut Krasae-in, Jacob H. Stang, Petter Neksa*, Development of large-scale hydrogen liquefaction processes from 1898 to 2009 - International journal of hydrogen energy 35 (2010) 4524 – 4533