

Acide formique et hydrogène

Autor(en): **Laurencyzy, G. / Grasemann, M. / Lorent, B.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin.ch : Fachzeitschrift und Verbandsinformationen von Electrosuisse, VSE = revue spécialisée et informations des associations Electrosuisse, AES**

Band (Jahr): **102 (2011)**

Heft 7

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-856831>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Acide formique et hydrogène

L'équation verte de l'énergie du futur

Le potentiel d'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie est immense, notamment avec le développement des piles à combustible (PàC). Mais, l'hydrogène doit être stocké, ce qui ne va pas sans de grosses contraintes. Pour les contourner, un procédé catalytique a été développé à l'EPFL. Il permet de stocker ce gaz de manière indirecte, en le transformant en acide formique. Une solution idéale pour stocker le courant éolien ou photovoltaïque.

forme liquide est considérablement énergivore, car il faut tout d'abord effectuer un changement de phase (gaz-liquide), maintenir ce liquide à une basse température, et mettre en place toutes les mesures de prévention, compte-tenu de son caractère extrêmement explosif... Devant tous ces obstacles, nous avons dans un premier temps travaillé sur l'élaboration d'un procédé catalytique permettant de stocker l'hydrogène de manière indirecte, en le transformant en acide formique.

G. Laurency, M. Grasmann, B. Lorent, P. Raspail

Face à la croissance démographique et économique mondiale, il est évident que les besoins en énergie ne cessent de croître. Selon les estimations de Lewis et Nocera (PNAS, Mai 2006), la consommation énergétique pourrait doubler d'ici 2050. L'hypothèse de l'utilisation de ressources fossiles (principalement charbon, gaz naturel et pétrole) est souvent avancée pour combler cette demande. Mais les problèmes environnementaux liés à l'émission massive de CO₂ dans l'atmosphère exigent que de nouvelles technologies à 0 émission de gaz à effet de serre soient développées et mises au point.

Parmi les ressources renouvelables, l'énergie extraite du soleil est de loin la plus exploitable. En effet, le soleil fournit à la terre plus d'énergie en une heure que toute l'énergie consommée par la population mondiale durant une année entière. Mais étant donné l'aspect intermittent d'une telle source d'énergie, l'un des plus gros défis reste le stockage et la redistribution de l'énergie solaire, en fonction de la demande. Depuis quelque temps, une approche innovante et séduisante est proposée au travers de différents travaux de recherche: l'utilisation d'un intermédiaire qui « capture » l'énergie solaire (formation de liaisons chimiques) et qui est capable de la restituer dans des conditions d'exploitation durables.

Procédé catalytique de stockage

Dans cette optique aussi, l'hydrogène est souvent présenté comme le carburant du futur. Son potentiel d'utilisation est immense comme vecteur d'énergie,

notamment dans le domaine des transports et de l'industrie automobile, avec le développement des piles à combustible (PàC). Ces dernières permettent de produire de l'électricité en combinant l'hydrogène avec l'oxygène contenu dans l'air, ne rejetant ainsi que de l'eau. Une révolution verte pour l'automobile!

C'est lors du stockage de l'hydrogène, étape indispensable pour la majorité des applications, notamment pour l'alimentation des automobiles, que l'hydrogène révèle ses principaux inconvénients. Extrêmement inflammable, il doit être stocké dans des conditions extrêmes de température (-253 °C) ou de pression dans d'encombrantes bouteilles.

Du fait de son poids « plume » (0,08 gramme par litre à température et pression ambiantes, matière la plus légère sur Terre), le stockage de l'hydrogène sous

Pourquoi l'acide formique ?

L'acide formique est un composé chimique liquide présent depuis des siècles dans la nature et bien connu de tous puisqu'il s'agit de la substance libérée par les fourmis, mais aussi contenue dans les poils de plantes telles que les orties. Son champ d'utilisation dans l'industrie est large : textile (traitements du cuir), insecticides, solvants, alimentation (additif E236), etc. Ce liquide, proche chimiquement du vinaigre (acide acétique) présente un point éclair de +69 °C. Cette caractéristique de l'acide formique met en avant le gain extrême en terme de sécurité par rapport aux autres combustibles, puisque les points éclair sont nettement inférieurs : +12 °C pour le méthanol et -40 °C pour l'essence.

L'acide formique est donc une solution idéale pour accumuler l'énergie de sources renouvelables comme l'éolien ou le solaire. Prenons l'exemple des cellules

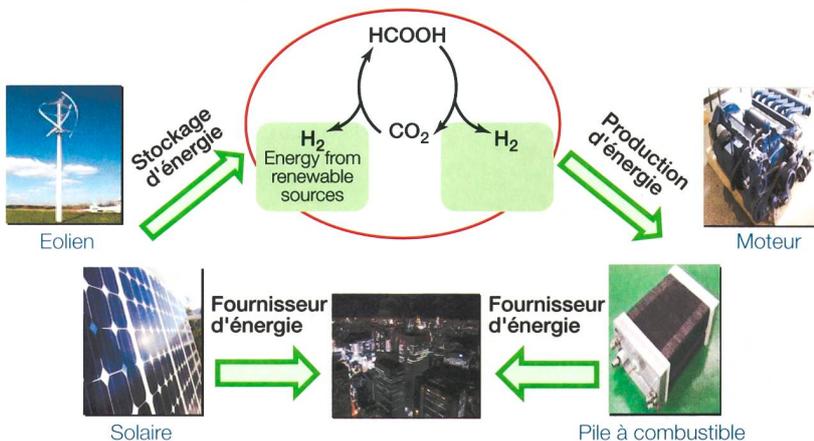


Figure 1 Cycle Acide formique-Hydrogène

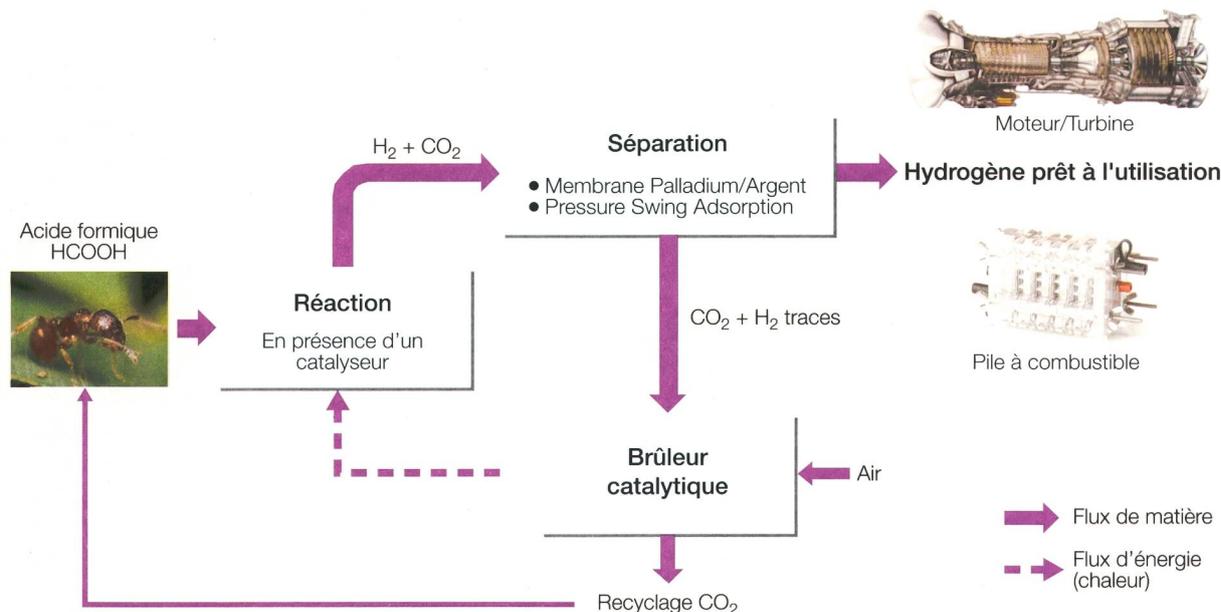


Figure 2 Description simplifiée du procédé développé au GCEE (EPFL).

solaires sur un toit. Durant des périodes de mauvais temps ou durant la nuit, une pile avec comme vecteur l'acide formique a la possibilité de restituer l'énergie accumulée durant une période de soleil intense. Un tel système permet de restituer plus de 60% de l'énergie électrique de départ et qui plus est à la demande.

L'acide formique libère de manière continue de très petites quantités d'hydrogène, donc ce procédé est extrêmement sûr. Un autre avantage indéniable de cette nouvelle voie de stockage d'énergie est que, pour un volume égal de stockage, l'acide formique aura un potentiel énergétique bien plus important. En effet, un litre d'acide formique à température ambiante contient plus de 53 grammes d'hydrogène contre seulement 28 grammes pour un litre de gaz d'hydrogène pur pressurisé à 350 bars !

Afin de faciliter la compréhension du phénomène, la figure 1 montre la facilité d'exécution du cycle catalytique acide formique - hydrogène.

Un cycle énergétique complet

Plusieurs possibilités sont en cours de développement pour recycler le CO₂ : la réduction électrochimique, la réduction photochimique. Récemment, les chercheurs du GCEE (Group of Catalysis for Energy and Environment, EPFL) ont progressé dans l'hydrogénation directe du CO₂ présent dans l'atmosphère en acide formique, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur. En effet, ils sont parvenus à provoquer le phénomène inverse:

par le biais d'une réaction catalytique, encore, l'acide formique retourne à l'état de CO₂ et d'hydrogène, ce dernier pouvant être ensuite transformé en énergie électrique.

Il s'agit donc bien d'un cycle. Depuis lors, ils développent un procédé complet mettant en œuvre la production d'hydrogène à partir d'acide formique, suivie d'une séparation de l'hydrogène obtenu et enfin d'un brûleur catalytique pouvant assurer l'autosuffisance thermique du procédé [figure 2].

Dans ce procédé, le catalyseur utilisé est un complexe métallique à base de Ruthénium, dissous dans l'eau, formant ainsi une phase homogène avec l'acide formique présent dans le réacteur. Des recherches sont en cours pour trouver un métal plus avantageux en terme économique.

Conditionnement aisé

Au contact de ce complexe métallique, la molécule d'acide formique, HCOOH, se scinde en deux pour donner une molécule d'hydrogène et une molécule de dioxyde de carbone. Il a été démontré que le catalyseur bien qu'actif à température ambiante montrait d'excellents résultats lorsque le milieu réactionnel était chauffé aux alentours de 80°C, d'autant que la réaction est légèrement endothermique (elle consomme de la chaleur pour se réaliser).

Des variantes sous forme solide ou structurée, plus aisées à conditionner ont été aussi développées. Les conditions réactionnelles optimales étant connues, un réacteur a été développé et construit afin de produire d'importantes quantités de gaz : de 30 à 200 L/min de mélange

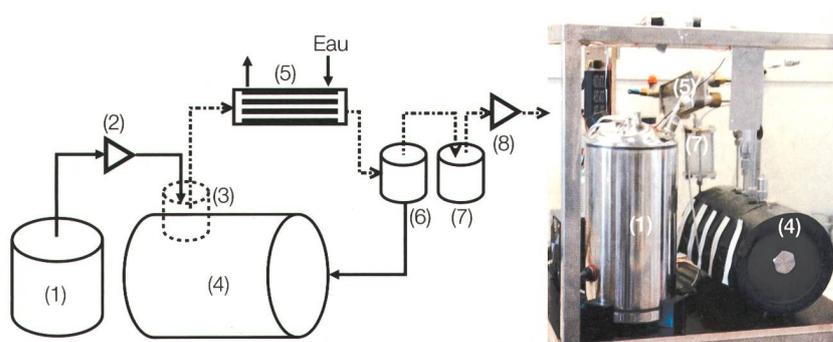


Figure 3 Réacteur (5L) et schéma de fonctionnement.

(1) Réservoir d'acide formique, (2) Pompe, (3) Echangeur de chaleur, (4) Réacteur, (5) Echangeur de chaleur, (6) Séparateur du condensat, (7) Filtre, (8) Régulateur massique des gaz.

H₂/CO₂ selon le volume du réacteur principal, permettant de fournir 2 à 5 kW de puissance.

Pour ce premier prototype, le cœur du système est constitué d'un réacteur en acier inoxydable, d'une capacité de 5 litres, contenant la solution catalytique [% vol]. Comme mentionnée précédemment, le catalyseur est plus efficace lorsqu'il est légèrement chauffé. A cet effet, le réacteur est équipé d'un manteau chauffant flexible, que l'on peut contrôler grâce à diverses sondes de température. La température est ainsi mesurée et régulée durant la réaction.

Quand l'acide formique devient hydrogène

Afin de minimiser les pertes thermiques, le réacteur a été isolé grâce à une couche de mousse polymère. Ce procédé continu se déroule ainsi : l'acide formique, stocké dans un réservoir inoxydable, est injecté de manière continue dans le réacteur avec une pompe doseuse. Au contact du catalyseur, l'acide formique, sous forme liquide, se transforme en hydrogène et dioxyde de carbone. Les gaz ainsi produits sont évacués du réacteur et ensuite refroidis grâce à un échangeur de chaleur.

Ainsi refroidi, ce mélange équimolaire de gaz est évacué via un régulateur massique de flux vers le système désiré : unité de séparation de gaz, pile à combustible, moteur thermique par exemple. Afin de garantir un fonctionnement continu et à long terme, un système de récupération des condensats a été intégré au système.

En effet, le catalyseur étant situé dans une solution aqueuse, celle-ci s'évapore lentement lors de la réaction. Cette vapeur est condensée dans l'échangeur de chaleur refroidissant le gaz produit puis les condensats sont capturés par un piège à eau. Un système de siphons leur permet de retourner dans le réacteur, garantissant ainsi que le bain catalytique ne s'assèche pas.

Prototype capable de fournir 5 kW

Enfin, l'ensemble de cette unité a été automatisé et régulé (par ordinateur) dans l'optique de travailler soit pour une production d'hydrogène voulue, soit pour une consommation d'acide formique donnée, en respectant une pression donnée à l'intérieur du réacteur. Ce réacteur a une capacité de production de 30 l/min de mélange d'hydrogène et de dioxyde de carbone, ce qui représente un potentiel de production électrique de 1 kW. Un second prototype de plus grand volume (7,5 Litres) est actuellement en construction et devrait être capable de fournir 5 kW.

Au sortir du réacteur de production, un flux de gaz composé à 50 % d'hydrogène et à 50 % de dioxyde de carbone est donc obtenu. La séparation des deux gaz est indispensable pour deux raisons : d'une part le recyclage du dioxyde de carbone et l'obtention d'hydrogène pur permettant un fonctionnement optimal des piles à combustibles ou autres appareils.

Deux technologies différentes sont étudiées : la séparation au moyen d'une membrane métallique et la séparation

par « adsorption par variations de pression », plus communément désignée sous l'appellation anglophone Pressure Swing Adsorption (PSA). La séparation par membrane est basée sur la perméabilité sélective pour l'hydrogène d'une membrane de Palladium à une certaine température (> 370 °C). L'échange au travers de la membrane fonctionne selon une succession de mécanismes comme l'illustre la figure 4.

Une pureté de 99,99 %

Pour établir une force motrice contre le gradient de concentration, l'unité a donc besoin d'une pression d'entrée supérieure.

La figure 5 illustre l'efficacité de séparation mesurée à deux pressions d'entrée différentes pour une température de membrane de 400 °C. On voit qu'on peut atteindre des taux de récupération élevés (95%). A cause de la basse perméabilité de la membrane pour le CO₂ et des autres contaminants, la pureté de l'hydrogène ainsi récupéré dépasse les 99,99%. Ce cas est idéal pour alimenter une pile à combustible.

La deuxième possibilité, c'est-à-dire la séparation d'hydrogène par PSA, est basée sur l'adsorption de CO₂ dans un lit de charbon actif, sous haute pression, pendant que l'hydrogène sort du lit à une pureté typique de 99,99%. Quand le charbon actif est saturé, le lit est alors purgé à basse pression pour enlever le CO₂ de sa surface. Pour fournir un flux continu d'hydrogène pur, un procédé PSA est réalisé en utilisant deux ou

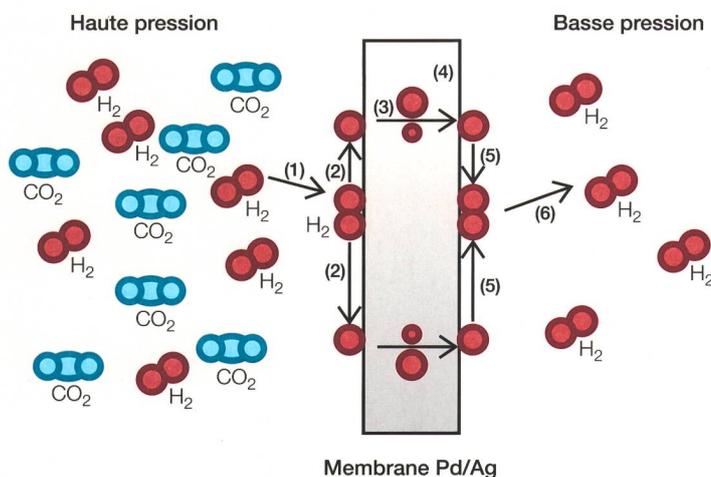


Figure 4 Membrane Palladium/Argent, principe de fonctionnement.

(1) Adsorption, (2) Dissociation, (3) Ionisation, (4) Diffusion, (5) Recombinaison, (6) Désorption.

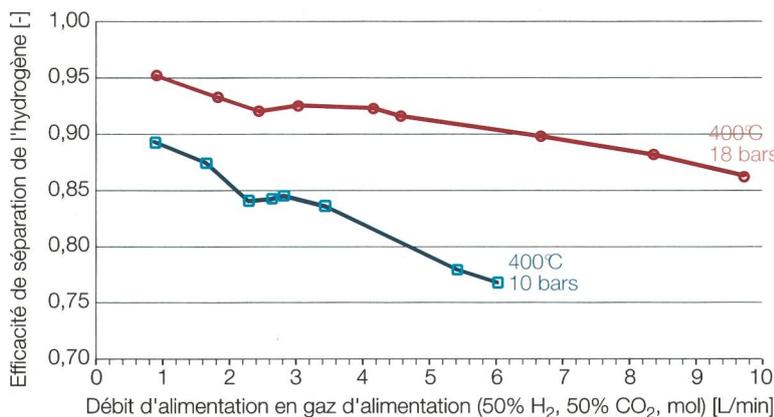


Figure 5 Efficacité de la séparation H₂/CO₂. Pour différents flux de gaz, avec la membrane Pd/Ag, sous différentes condition de pression.

Zusammenfassung

Ameisensäure und Wasserstoff
Die perfekte Verbindung zur effizienten Speicherung elektrischer Energie

Wasserstoff ist ein Energieträger der Zukunft, insbesondere in Verbindung mit der Brennstoffzelle. Er eröffnet auch neue Perspektiven für die Speicherung der aus Windkraft oder Solaranlagen gewonnenen Energie. Wasserstoff muss allerdings zunächst erzeugt werden und dies ist sehr umständlich. Daher haben die Forscher der GCEE (Group of Catalysis for Energy and Environment, EPFL) ein neues Verfahren entwickelt. Es ermöglicht, Wasserstoff indirekt zu speichern, indem man ihn in Ameisensäure umwandelt. Diese natürliche chemische Verbindung hat einen Flammpunkt von +69°C, im Hinblick auf die Sicherheit ein signifikanter Vorteil im Vergleich zu anderen Brennstoffen, deren Flammpunkt wesentlich niedriger ist: +12°C bei Methanol und -40°C bei Benzin. Ausserdem hat Ameisensäure ein hohes Energiepotenzial: Ein Liter Ameisensäure enthält über 53 Gramm Wasserstoff im Vergleich zu 28 Gramm in gasförmigem, unter 350 bar komprimiertem Wasserstoff. Diese Entdeckung ermöglicht eine sicherere, aber auch kompaktere und einfachere Nutzung des Wasserstoffs. Es ist nicht auszuschliessen, dass eines Tages die Autos mit Ameisensäure betankt werden. Aus technischer Sicht hat sich herausgestellt, dass dies durchaus möglich ist. Einige grosse Automobilhersteller zeigen schon jetzt Interesse. Anscheinend ist das einzige Hindernis noch ökonomischer Natur.

plusieurs lits en parallèle, avec un lit en phase d'adsorption et les autres en phase de désorption ou repressurisation.

Dans l'image 6 on voit un PSA muni de quatre adsorbeurs, dimensionnée pour 25 l/min d'hydrogène pur sous 30 bars de pression. On distingue facilement les quatre adsorbeurs remplis avec du charbon actif et une partie des vannes solénoïdes [X] utilisées pour gérer les différentes phases du cycle.

Une certaine flexibilité

Ces deux techniques présentent des avantages indéniables. La première per-

met d'obtenir un hydrogène très, très pur mais entraîne aussi des pertes non négligeables pour des conditions d'exploitation plutôt gourmandes en énergie. Bien que l'utilisation de la méthode PSA permette d'atteindre une pureté moins élevée, celle-ci est largement suffisante pour les PàC. De plus le PSA permet une meilleure flexibilité pour le traitement de flux importants de gaz.

A la sortie de l'unité de séparation des gaz, il subsiste quelques pertes d'hydrogène inhérentes à tout système. Etant donné le pouvoir énergétique de l'hydrogène, il serait intéressant de pouvoir l'exploiter. Comme cela a été expliqué, à diverses étapes du procédé, il est parfois nécessaire de chauffer tel ou tel élément (enveloppe du réacteur par exemple). Un brûleur catalytique a donc été développé afin de brûler ces petites quantités d'hydrogènes perdues au fil du procédé en présence d'un catalyseur. Cette réaction fortement productrice de chaleur (> 400 °C) permet de chauffer le réacteur, et ainsi d'économiser de l'énergie.

Demain, de l'acide formique à la pompe

La mise au point d'un tel procédé, novateur sur plusieurs points, promet une avancée dans la constitution d'une voie de consommation d'énergie verte. Il n'est pas exclu de pouvoir faire un jour un plein d'acide formique pour son véhi-

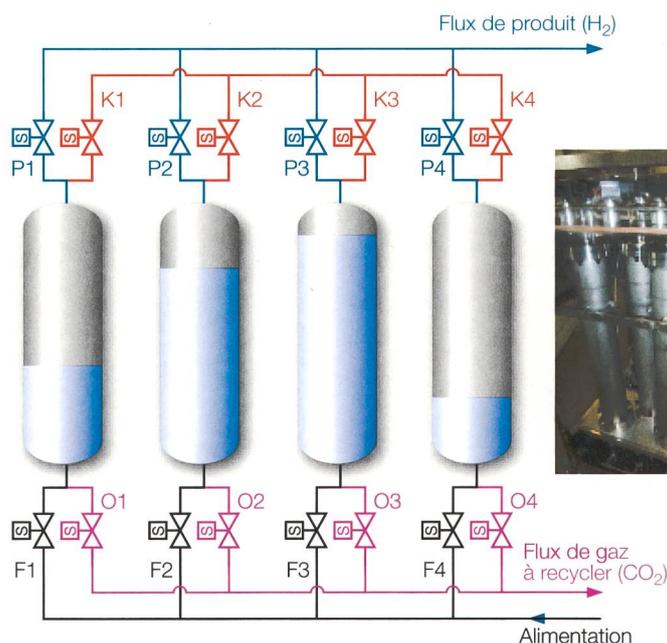


Figure 6 Pressure Swing Adsorption.

Figures: EPFL, GCEE

cule! Cette solution permet un stockage de l'hydrogène sûr mais aussi plus compact et simple. Techniquement, il est démontré que cela est tout à fait faisable et en accord avec les perspectives de développement durable. De grands constructeurs automobiles nous ont d'ores et déjà contactés, quand le baril de pétrole atteignait des sommets. Il semblerait que le seul obstacle soit donc économique. Pour combien de temps encore? Nous l'espérons le plus court possible.

Les auteurs remercient l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) et la Commission suisse pour l'Innovation Technologique (CTI) pour le support financier.

Lien

■ <http://gcee.epfl.ch/>

Définition

[X] Un solénoïde peut être employé pour convertir de l'énergie électrique en énergie mécanique. En effet, lorsqu'une composante mécanique est rattachée à une pièce de métal aimantée encerclée par un solénoïde et qu'un champ magnétique est créé, la pièce de métal, en se positionnant au centre de la bobine, occasionne le déplacement de l'autre composante.

Les auteurs

Le Prof. **Gabor Laurency** enseigne depuis 1986 à l'Université de Lausanne puis à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL). Citoyen suisse et hongrois, il a obtenu son diplôme de chimie avec félicitations et mention du jury puis son doctorat à l'université de Debrecen (Hongrie). Depuis, il est un scientifique reconnu dans le domaine de la chimie à haute pression, responsable durant plusieurs années de projets européens d'envergure. Avec ses collaborateurs du Groupe de recherche en Catalyse appliquée à l'Environnement et l'Energie (GCEE), de récents travaux ont permis la mise au point et le dépôt de brevet dans le domaine très prometteur du

stockage et de la production de l'hydrogène à partir d'acide formique.

EPFL, GCEE, 1015 Lausanne
gabor.laurency@epfl.ch

Le Dr **Martin Grasemann**, ingénieur chimiste, a obtenu son doctorat en 2009 à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Il travaille depuis lors au sein du GCEE, au design et l'optimisation de procédés et prototypes d'industrialisation, nécessaires à l'aboutissement du projet.

martin.grasemann@epfl.ch

Benoit Lorent, ingénieur mécanique diplômé en 2003, se spécialise dans l'automatisation et la robotique. Il intègre l'équipe du Prof. Laurency de 2009 à 2011 pour aborder la régulation des procédés, la conception et la pré-industrialisation de prototypes. Il rejoint ensuite le secteur de l'industrie horlogère pour traiter de la robotisation de procédés de production.

benoit.lorent@laposte.net

Pauline Raspail, a obtenu son diplôme d'ingénieur chimiste EPF en 2009, et travaille depuis au sein de laboratoires de l'EPFL, en recherche et développement (catalyse hétérogène, catalyse environnementale).

pauline.raspail@gmail.com

Anzeige

IS - E

die starke Softwarelösung für Energieversorger

- Abrechnung aller Energiearten und Dienstleistungen
- Flexible Produktgestaltung
- Ein- / Zwei-Vertragsmodell
- Unbundling
- CRM / Marketing
- Vertragsmanagement
- Business Intelligence (BI) / Management-Informationssystem (MIS)
- Integration von EDM-Systemen, Fernablesesystemen, Ablesegeräten, Smart Metering

Über 390 Energieversorger mit mehr als 1,9 Mio. Messgeräten setzen auf das führende Informationssystem IS-E.

 **InnoSolv**
www.innosolv.ch