



**HAL**  
open science

## Stockage d'hydrogène dans les LOHC : étude cinétique de l'hydrogénation des mélanges de dibenzyltoluène

X. Ji, Casimir Maudet, Essyllt Louarn, Valérie Meille, Isabelle Pitault

### ► To cite this version:

X. Ji, Casimir Maudet, Essyllt Louarn, Valérie Meille, Isabelle Pitault. Stockage d'hydrogène dans les LOHC : étude cinétique de l'hydrogénation des mélanges de dibenzyltoluène. Congrès de la Société Française de Génie des Procédés 2024, Oct 2024, Deauville, France. hal-04799165

**HAL Id: hal-04799165**

**<https://hal.science/hal-04799165v1>**

Submitted on 22 Nov 2024

**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.

# Stockage d'hydrogène dans les LOHC : étude cinétique de l'hydrogénation des mélanges de dibenzyltoluène

Xiaolong Ji<sup>1,2</sup>, Casimir MAUDET<sup>1</sup>, Essyllt LOUARN<sup>2</sup>, Valérie MEILLE<sup>2</sup> et Isabelle PITAUT<sup>1</sup>

<sup>1</sup>LAGEPP, Université Claude Bernard de Lyon, France

<sup>2</sup>IRCELYON, CNRS, France

isabelle.pitault@univ-lyon1.fr

## RESUME

Le stockage et le transport de l'hydrogène font partie des principaux défis de la transition énergétique. Une solution possible est le stockage de l'hydrogène dans des LOHC (Liquid Organic Hydrogen Carriers) par hydrogénation catalytique des composés LOHC, la restitution de l'hydrogène se faisant par déshydrogénation de leur forme riche en H<sub>2</sub>. De par leur large gamme de températures sous forme liquide (-34 ~ 386 °C) et leur capacité de stockage d'H<sub>2</sub> élevée (6,2 %pds), les mélanges d'isomères du dibenzyltoluène (H0-DBT) et du benzylbenzyltoluène (H0-BBT), vendus comme caloporteurs sous les noms Jarytherm® ou Marlotherm®, sont des LOHC prometteurs, mais nécessitent encore des recherches pour optimiser les réacteurs. L'hydrogénation des dibenzyltoluènes et des benzylbenzyltoluènes est une réaction consécutive en trois étapes, produisant les H18 (avec 3 cycles hydrogénés) avec une préférence pour les réactions latérales et médianes (SSM) produisant les H6 (avec 1 cycle hydrogéné) et les H12 (avec 2 cycles hydrogénés) comme intermédiaires (Do, G en 2016). Cependant, dans la littérature, le comportement des isomères dans le mélange et leur cinétique de stockage de l'hydrogène ne sont pas différenciés, malgré des structures moléculaires différentes, ce qui est crucial pour la conception du réacteur et du procédé. Une part importante de cette étude a donc été l'identification des isomères des H6-DBT, H12-DBT et H18-DBT, l'identification des H0-DBT étant décrite dans Ji, X. en 2023. Elle a été réalisée à l'aide de 4 outils principaux : la GC/MS, les bilans matières, la discrimination de schémas réactionnels par l'étude cinétique et enfin la synthèse de certains H0-DBT, H6-DBT, H12-DBT et H18-DBT ciblés. La seconde part a été d'estimer les paramètres cinétiques d'hydrogénation pour les mélanges commerciaux (75% de H0-DBT + 25% de H0-BBT), pour les isomères majoritaires (2,3-DBT, 2,4-DBT, 2,5-DBT, 2,6-DBT, 3,4-DBT) et le mélange de benzylbenzyltoluènes. Des modèles dynamiques détaillés du montage et du réacteur ont été réalisés pour prendre en compte les limitations par transfert, la variation du volume de liquide et les prélèvements liquides.

Les expériences cinétiques ont été réalisées dans un réacteur discontinu en acier inoxydable de 300 mL équipé d'un réservoir d'hydrogène avec contrôle de la pression. Les avancements des réactions ont été suivies par analyse chromatographie gazeuse (GC) de la phase liquide sur 2 colonnes (HeavyWax et DB-35) (Ji, X. en 2023) et enregistrement de la pression dans le réservoir d'H<sub>2</sub> en amont du réacteur. Deux plages de granulométrie ont été utilisées pour les catalyseurs (diamètre de particules ( $d_p$ ) < 50  $\mu$ m ;  $d_p$  > 50  $\mu$ m). Différents rapports molaires Pt/H0 (0,0075 - 0,03%) ont été testés entre 85 et 250°C (en mode isotherme ou avec des paliers de température), sous une pression de 20 à 50 bar de H<sub>2</sub> avec une vitesse d'agitation de 800 à 1200 rpm. Les bilans matière bouclent à 99,6% pour les charges totales et 90% pour les isomères. L'estimation des paramètres a été réalisée à l'aide de la routine Python d'optimisation *scipy.optimize.least\_squares* minimisant la différence entre les concentrations des composés et la pression d'hydrogène simulées et expérimentales. Les équations différentielles (ODE) ont été résolues en utilisant la routine Python d'intégration *scipy.integrate.solve\_ivp* avec la méthode *BDF*. Cette dernière a été préférée à la méthode *RK45*, à cause de la raideur du système, de la précision des calculs et du temps de calcul (5 min au lieu de 3 j).

L'identification des molécules a montré un ordre similaire de sortie de colonne aux H0-DBT pour les isomères des H6-DBT, H12-DBT et H18-DBT, sauf pour les 2,3- et 3,4-H12-DBT et les 2,3- et 3,4-H18-DBT qui sont inversés. De plus, les pics des isomères hydrogénés 2,5- et 2,6- étant souvent superposés et difficiles à identifier, l'estimation des paramètres cinétiques sur différentes possibilités de pics et de schémas réactionnels a permis de les discriminer. Il est apparu qu'il y avait un poison dans le mélange commercial avec une concentration de 0,005 %mol, en dessous des limites de détection GC, qui a réduit l'activité initiale des deux catalyseurs. Des changements de pente dans la courbe de stockage d'H<sub>2</sub> et les évolutions de concentrations, montrant des accélérations, ont été observés sur les deux catalyseurs conformément à

Jorschick, H. en 2017. Ces phénomènes ont pu être expliqués par un pseudo modèle de Langmuir-Hinshelwood avec inhibition des cycles aromatiques de bord et de centre des molécules. Le catalyseur Pt/C s'est aussi avéré sujet à une désactivation profonde après environ 60 minutes à des températures supérieures à 200°C. Celle-ci a été prise en compte dans le modèle par une fonction empirique de désactivation de forme identique à Pitault, I. en 1994. L'effet de la taille des particules a montré des limitations de transfert interne au début de la réaction à haute température et les estimations de paramètres de transfert entre les phases ont montré qu'il n'y a pas de limitations au transfert de l'hydrogène mais des limitations au transfert liquide-solide des molécules hydrocarbonées. Le modèle cinétique, établi pour chaque famille H0, H6, H12 et H18-Jary, isomères des DBT et des familles de BBT, s'est montré d'une grande fiabilité (fig. 1) avec des intervalles de confiance étroits. Les différences entre les paramètres estimés ont aussi montré l'effet de la position du méthyle sur les vitesses d'hydrogénation des isomères, montrant un frein si le méthyle est positionné en position méta d'un cycle aromatique. Tout ceci permet de fournir des orientations pour l'industrialisation de nouveaux mélanges LOHC, pour la synthèse de catalyseurs, mais aussi en génie des réacteurs pour la conception de réacteurs à température contrôlée et en Process System Engineering pour la gestion l'énergie thermique pour réduire le coût énergétique et économique des procédés de stockage d'H<sub>2</sub>.

## MOTS-CLES DU THEME

Stockage, transport, procédés de ruptures

## MOTS-CLES LIBRES

Hydrogène, LOHC, hydrogénation catalytique, cinétique

## FIGURES

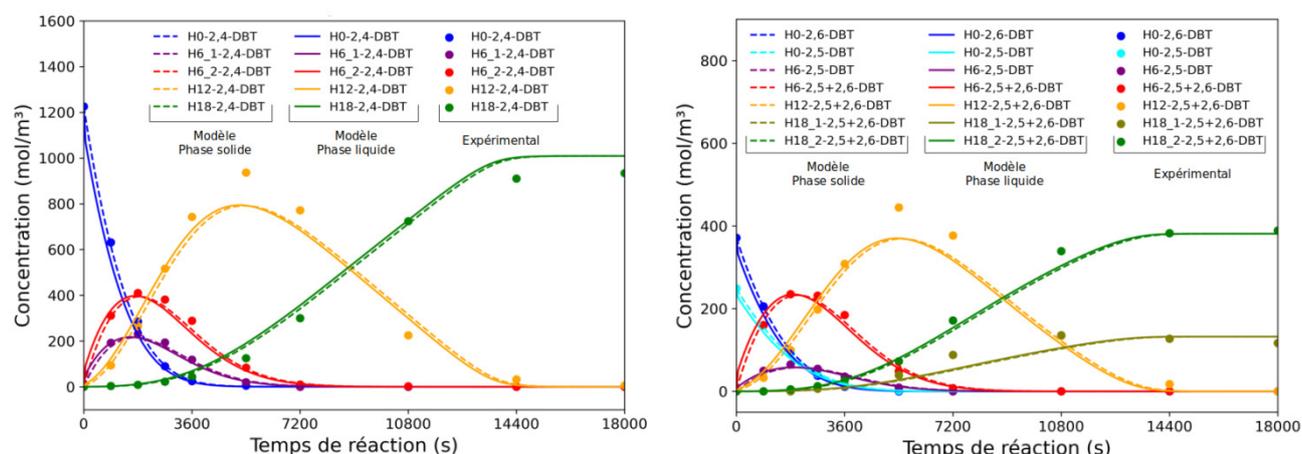


Fig. 1. Profils de concentration dans le liquide et sur le solide pour les isomères 2,4-DBT, 2,5-DBT et 2,6-DBT (H0) et leurs produits de réactions avec 1, 2 ou 3 cycles hydrogénés (H6, H12 et H18).

## RÉFÉRENCES

- Do, G., Preuster, P., Aslam, R., Bösmann, A., Müller, K., Arlt, W., Wasserscheid, P., 2016, Hydrogenation of the liquid organic hydrogen carrier compound dibenzyltoluene - reaction pathway determination by 1H NMR spectroscopy, *Reaction Chemistry & Engineering* 1:3:313-320, <https://doi.org/10.1039/C5RE00080G>
- Ji, X., Louarn, E., Fache, F., Vanoye, L., Bonhommé, A., Pitault, I. and Meille, V., 2023, Analysis of dibenzyltoluene mixtures, from fast analysis to deep characterization of the compounds, *Molecules* 28:9:3751, <https://doi.org/10.3390/molecules28093751>
- Jorschick, H., Preuster, P., Dürr, S., Seidel, A., Müller, K., Bösmann, A. and Wasserscheid, P., 2017, Hydrogen storage using a hot pressure swing reactor, *Energy & Environmental Science* 10:7:1652-1659, <https://doi.org/10.1039/C7EE00476A>
- Pitault, I., Nevicato, D., Forissier, M. and Bernard, J.R., 1994, Kinetic model based on a molecular description for catalytic cracking of vacuum gas oil, *Chemical Engineering Science* 49:24A:4249-4262, [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(05\)80018-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(05)80018-1)