



STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE SOUS FORME DE GAZ COMPRIMÉ

Sommaire

1. **Remarques générales**
2. **Classes de réservoirs**
3. **Architecture type d'un réservoir « Haute Pression »**
4. **Les performances des stockages mobiles**
5. **Les solutions hybrides**
6. **Sûreté et Standards**
7. **Fabricants de réservoirs « haute pression »**
8. **Références**

1 – Remarques générales

Si le stockage d'hydrogène fut longtemps un verrou technique et scientifique pour le développement de la technologie de l'hydrogène (1) les progrès récents offrent des solutions attractives, même si des travaux sont encore nécessaires pour obtenir, dans le cas des véhicules automobiles, une bonne adéquation entre les spécifications demandées (tant techniques qu'économiques) et les systèmes de stockage certifiés.

Le stockage de l'hydrogène est techniquement plus difficile, et plus coûteux, que celui des autres gaz du fait de sa très faible densité et de la très basse température de sa liquéfaction. Si l'état liquide s'impose généralement quand le besoin se chiffre en tonnes, voire en dizaines de tonnes, par exemple pour des applications spatiales, le stockage à l'état gazeux sous pression reste le seul réaliste lorsque les quantités mises en jeu ne dépassent pas quelques kilogrammes ou dizaines de kilogrammes. C'est le cas, en particulier, des véhicules légers à pile à combustible pour lesquels on vise une autonomie de l'ordre de 600 à 700 km. C'est le cas également pour les véhicules électriques à prolongateur d'autonomie ("*Range Extender*", cf. fiche xxx) d'un usage essentiellement urbain ou périurbain dont le plein réclame entre 1 et 2 kg d'hydrogène.

Le transport et la livraison d'hydrogène sous pression sont des pratiques standards, depuis de très nombreuses années, avec des bouteilles ou assemblages de bouteilles cylindriques, en acier, généralement remplis à 20 MPa (types I et II). L'inconvénient de ce mode de stockage est son encombrement – seulement 14 kg/m³ à 20 MPa (à température de 15°C) et surtout son poids qui résulte de l'utilisation d'aciers à bas niveaux de contraintes pour éviter les problèmes de fragilisation par l'hydrogène. La situation a radicalement changé avec l'apparition de la technologie des réservoirs composites dits de type III (liner métallique) ou IV (liner polymère). Leur principe de base est de gérer séparément les deux fonctions étanchéité et résistance mécanique à la pression. Dans ce type de réservoir on associe une enceinte étanche en alliage métallique ou en résine (thermodurcissable ou thermoplastique) à une structure de renforcement qui résiste aux contraintes mécaniques engendrées par la pression. Elle est constituée d'un enroulement de fibres de verre, d'aramide ou de carbone qui présente l'avantage d'une masse beaucoup plus faible que celle des aciers mis en œuvre dans les bouteilles habituelles. C'est ainsi qu'une pression de 70 MPa est devenue un standard homologué. Du fait de la loi de compressibilité de l'hydrogène cette valeur est la limite au-delà de laquelle l'élévation de la pression augmente de moins en moins la densité du gaz, donc la masse de gaz stockée.

2 - Classes de réservoirs.

- Stockages mobiles

Lorsqu'il équipe des véhicules automobiles ce type de réservoirs se trouve au voisinage immédiat des passagers, typiquement sur le toit pour un bus, sous les sièges arrière pour une voiture particulière. Il peut être soumis à des agressions environnementales particulièrement sévères en cas d'accident (choc, écrasement, incendie, etc.), ils doivent donc être d'une grande robustesse car les protections annexes que l'on peut placer autour sont forcément limitées par les contraintes de poids et d'encombrement.

Une masse d'hydrogène de 4 à 5 kg pour un véhicule léger équipé d'une pile à combustible permet une autonomie de 500 à 600 km. Dans le cas de véhicules de type bus ou poids lourds, la masse d'hydrogène à stocker sera 5 à 10 fois plus importante.

Le premier prototype de réservoir haute pression à 70 MPa a été développé en France, au CEA, à partir de 1992, dans le cadre du programme national VPE/PAC (*Véhicule Propre et Econome/Pile à Combustible*) (cf Fig.1). Il était constitué d'une enceinte interne en alliage d'aluminium et d'un enroulement filamentaire en fibres de carbone. Il avait subi avec succès tous les tests de bon comportement jusqu'à 180 MPa (coefficient de sécurité de 2,5).



Figure 1 - Le premier réservoir composite 70 MPa développé au CEA (1993)

Dans la catégorie des stockages mobiles, il faut incorporer la famille des réservoirs destinés au transport de l'hydrogène. Ce transport est actuellement réalisé avec des bouteilles en acier renfermant de l'hydrogène à 20 MPa. Fin 2013, le groupe *Linde* a annoncé le développement (avec la société *Wystrach*) de réservoirs composites stockant de l'hydrogène sous 50 MPa, qui lui permettent de mettre en œuvre des remorques capables de transporter jusqu'à 1 100 kg d'hydrogène (13 000 Nm³). Plus récemment la société française *MaHyTec* a mis au point un réservoir composite stockant 9,7 kg sous 52,5 MPa, pour une application du même type que celle décrite précédemment. La société américaine *Hexagon Lincoln Composite* a également développé ce type de matériel.

- Stockages stationnaires

Afin de permettre un remplissage rapide du réservoir des véhicules se présentant « à la pompe » - moins de 5 minutes pour un véhicule léger et moins de 30mn pour un bus - les stations de remplissage doivent disposer d'unités de compression performantes et de réservoirs de stockage de grande capacité. Pour permettre cela, un stockage à pression intermédiaire, voire à plus haute pression, et des pompes de transfert, sont nécessaires. La maîtrise de l'échauffement, associé au

remplissage rapide, constitue un élément à contrôler de manière précise de manière à ce que le gaz, revenu à la température ambiante, n'ait pas une pression inférieure à celle attendue. Utiliser un gaz refroidi lors de son transfert permet d'y remédier. Dans ces conditions, le transfert de 5 kg d'hydrogène sous 700 bars, ne dure que 4 à 5 minutes.

A plus grande échelle, plusieurs études ont été lancées ces dernières années sur le stockage de grandes quantités d'hydrogène dans des réservoirs naturels souterrains destinés à être couplés à une source de production d'hydrogène en masse (champ d'éoliennes, centrale photovoltaïque, voire centrale nucléaire...).

Ainsi:

- le projet **HyFrance3**¹ (déclinaison française du projet européen *HyWays*) mené par l'Ademe de 2009 à 2011,
- le projet européen **HyUnder**² qui s'est achevé en juin 2014.
- une étude de faisabilité anglaise sur les solutions de stockage souterrain de longue durée dans des anciens puits de pétrole ou gaz et dans des aquifères, dont les résultats ont été publiés en avril 2016 (9).
- le projet **Underground Sun Storage** coordonné par le RAG (pour Rohöl-Aufsuchungs Aktiengesellschaft, société Autrichienne de pétrole et de gaz) qui a débuté en 2014 et qui s'achève fin 2016.
- le projet **Air Liquide** qui a mis en service, fin 2016, un très grand site de stockage souterrain (-1 500 m) à Beaumont (Texas, USA). Ce stockage mesure 70 m de diamètre. Ce site vient compléter des unités de production le long du Golfe du Mexique.

Ces projets, qui ont pris en compte tous les aspects d'une telle forme de stockage (géologiques, technologiques, réglementaires et économiques) ont démontré la faisabilité d'un tel concept.

3 - Architecture type d'un réservoir « Haute Pression »

Un réservoir comporte successivement, de l'intérieur vers l'extérieur (cf. fig.2):

- Une vessie étanche
- Une structure composite de renfort
- Une couche de protection

A l'une au moins des extrémités se trouve une soupape de sécurité qui décharge le réservoir en cas de surpression (incendie) ainsi qu'une embase qui permet le raccordement au circuit d'utilisation.



Figure 2 – Réservoir composite 70 MPa (700 bars)

¹ http://i-tese.cea.fr/files/LettreItese13/MarcheHydrogeneEte2011_08_03_v2-4.pdf

² <http://www.hyunder.eu/>

- La vessie étanche (ou liner)

On distingue deux types d'enveloppe pour cette vessie: métallique (type III) ou polymérique (type IV).

Type III : pour ce qui concerne les métaux, acier inoxydable et alliages d'aluminium ont été les plus couramment utilisés jusqu'à ces dernières années, car ils sont moins sensibles à la fragilisation par l'hydrogène (phénomène de corrosion fissurante). En plus, un autre avantage du métal est de simplifier le raccordement avec le circuit d'utilisation. Bien que le réservoir métallique contribue très faiblement à la tenue mécanique à la pression, il doit supporter la fatigue due aux cycles répétés de remplissage-vidange (variations de pression et de température). Pour mettre ce métal dans les conditions les plus favorables, on soumet le réservoir, en cours de fabrication, à une pression largement supérieure à la pression de service afin de provoquer une déformation plastique de cette enveloppe. Cependant, les problèmes liés à la tenue en fatigue constitue un point faible des réservoirs à haute pression (70 MPa) au contraire des réservoirs 35 MPa pour laquelle cela est déjà assuré. Il est également possible de dimensionner le réservoir en appliquant le concept « *leak before burst* » : si la pression interne augmente au-delà de la pression maximale admise³, la soupape de sécurité agit et/ou l'enveloppe métallique se déchire "en boutonnière" et perd son étanchéité bien avant la rupture de la structure composite.

Type IV : depuis plusieurs années, les matériaux polymères, comme les polyéthylènes haute densité, font l'objet de nombreuses recherches car plus favorables du point de vue coût, tenue en fatigue et disponibilité industrielle. Par contre ils sont, du moins pour l'instant, moins imperméables à l'hydrogène que les enveloppes métalliques. La conception de ce type de réservoir tient alors compte d'une fuite d'hydrogène et la gère par un contrôle de l'évacuation de cette faible quantité d'hydrogène. Diverses voies d'améliorations sont expérimentées pour accroître cette caractéristique (formulation du P.E ou de PA, charges, dépôt d'un film métallique). Les résultats déjà obtenus sont néanmoins compatibles avec les normes existantes, ce qui explique le succès actuel de cette technologie.

On notera encore que ce container cylindrique sert de mandrin pour le bobinage de la fibre et doit donc être suffisamment rigide ou pouvoir être rigidifié, par exemple par une légère pression interne ou par un autre procédé, pendant la durée de cette opération tout en conservant une géométrie précise. On notera également que la polymérisation des résines utilisées nécessite en général des températures pouvant atteindre 180°C pour celles qui sont thermodurcissables, voire plus pour les résines thermoplastiques.

Les résines les plus utilisées jusqu'à présent sont thermodurcissables, elles exigent d'être polymérisées dans des fours, à des températures et des durées variables selon la résine choisie et les dimensions de la pièce. D'autres méthodes de polymérisation ont également débouché à l'échelle industrielle (rayonnement électromagnétique, faisceau d'électrons) qui sont plus rapides à mettre en œuvre et qui présentent des avantages pour la polymérisation de pièces épaisses ou dont les épaisseurs sont fortement variables. Depuis plus d'une quinzaine d'années maintenant, de nombreux travaux visent à développer et industrialiser des résines thermoplastiques pour ce type d'application. Ces résines présenteraient des avantages en particulier vis-à-vis de la tenue dynamique et du recyclage, mais cependant la mise en œuvre de ces composites restent encore un point délicat.

³ Les réservoirs sont actuellement conçus pour supporter une pression calculée avec un coefficient de sécurité de 2,5. Soit 175 MPa pour un réservoir de pression nominale 70 MPa.

La figure 3 illustre une comparaison entre les divers types de réservoirs.

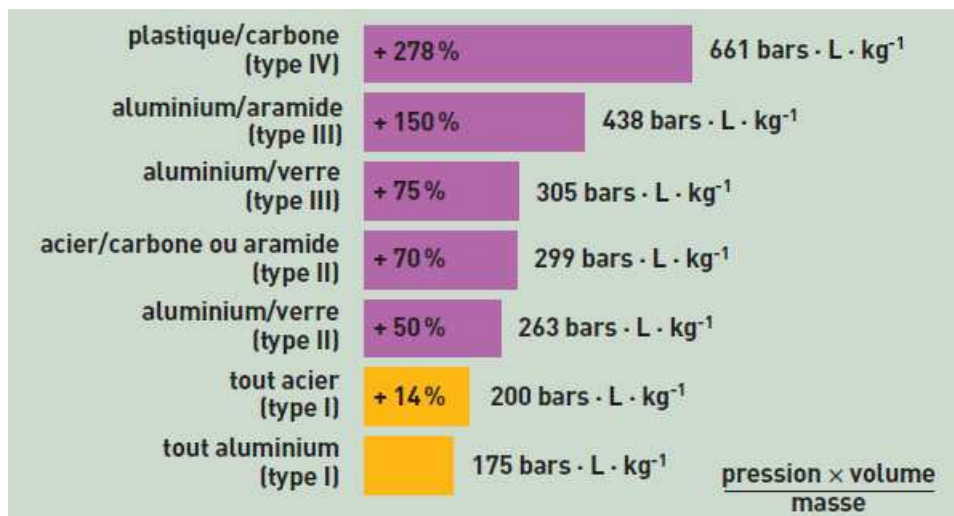


Figure 3 - Analyse comparée de l'indice de performance (pressionxvolume/masse) des différents types de réservoirs (document CEA)

- La structure résistante

C'est elle qui compense la quasi-intégralité des contraintes qu'exerce la pression sur les parois du container étanche. La fibre de carbone s'est imposée comme le meilleur choix pour la réaliser. Ces dernières années de nouveaux types de fibres de verre ont été développés qui permettraient d'offrir une alternative plus économique.

Les torons de fibres sont déposés par enroulement filamentaire (cf. Fig. 4) : ce procédé totalement automatisé permet, couche par couche, de choisir les angles d'enroulement. Ce sont ces angles qui vont permettre à la structure finale son aptitude à résister à la pression interne.



Figure 4 - L'enroulement filamentaire (document Xperion)

- La protection externe

Afin de garantir la tenue au choc et une protection aux agressions de l'environnement, en particulier de l'humidité, la structure de carbone est protégée par une couche extérieure de fibres de verre (bon marché) et d'une résine permettant aussi le marquage du réservoir. On peut faire appel à d'autres protections comme, par exemple, des structures de mousse et de polymère.

4 - Les performances des stockages mobiles

Trois types de stockage mobiles ont été successivement développés au fur et à mesure de l'avancement des technologies: le stockage d'hydrogène liquide, le stockage sous 35 MPa et enfin le stockage sous 70 MPa.

R. Chahine et T.K Bose (3) ont résumé leurs dimensionnements pour une valeur équivalente de stockage (3,6 kg, valeur commune pour un véhicule léger) dans le tableau ci-après:

	Diamètre extérieur (mm)	Longueur totale (mm)
H₂ à 34,5 MPa	533	900
H₂ à 69 MPa	478	759
LH₂ à 20K	478	724

Dimensions pour une masse d'hydrogène égale à 3,6 kg (3)

L'encombrement total du réservoir d'hydrogène (≈ 40 litres/kg H₂) est une contrainte pour l'architecture des véhicules légers, du moins tels qu'ils sont conçus aujourd'hui. Ce volume est alors le plus généralement aujourd'hui divisé en deux pour une meilleure intégration. Cela est beaucoup moins gênant pour des véhicules utilitaires ou des bus.

Le projet intégré européen **STORHY**⁴ (2004-2008) a permis de mettre en évidence plusieurs avancées. Des réservoirs 70 MPa de type III et IV ont été élaborés spécialement pour l'automobile. Le fabricant italien *Faber* a développé un réservoir de type III de volume interne utile de 39 litres pour une masse de 40 kg, soit un rapport massique d'hydrogène à 70 MPa/masse du réservoir de 3,9%. Le CEA affiche quant à lui un rapport de 5,2% pour un réservoir de type IV et un volume intérieur de 37 litres utiles pour des réservoirs de type IV. Dans le même programme européen, des réservoirs modulaires sous pression ont été étudiés pour tenter d'améliorer les formes extérieures possibles. Ces stockages modulaires sont, sans aucun doute, une des voies possibles pour améliorer la compacité, mais surtout l'adéquation avec la place disponible pour le stockage dans le véhicule. On peut noter que le fabricant américain *Quantum* et le fabricant canadien *Dynetek* ont annoncé, il y a plusieurs années, des performances de laboratoire atteignant 12% grâce à la mise en œuvre de fibres à très haute performance mais très onéreuses.

Nota: le véhicule Toyota Mirai affiche une densité de stockage de 5,7% grâce à une technologie « maison ».

Le CEA, centre du Ripault, développe⁵ un réservoir 70MPa de type IV capable de stocker 2,5 Kg d'hydrogène sous 70 MPa. Son homologation est prévue en 2019. Les travaux se font en concertation avec la société française *Raigi*.

Coût : le CEA a annoncé avoir démontré qu'il pouvait atteindre 600 euros/kg d'hydrogène stocké.

5 - Les solutions hybrides

Pour améliorer les performances et profiter des avantages d'autres solutions de stockage, il semble intéressant de combiner plusieurs voies ; ainsi parmi les combinaisons possibles, deux d'entre elles ont été développées :

- *Combinaison Haute Pression et Basse Température (HP/BT)*

Il est naturellement logique de chercher à combiner haute pression et basse température pour augmenter encore la masse volumique de l'hydrogène stocké. Ainsi, à 200K au lieu de 294K (21°C) et pour 35 MPa, le gain est supérieur à 60% et est encore supérieur à 30% pour 70 MPa. A cette température de 200K l'isolation thermique est relativement simple et peu encombrante. Des optimisations plus fines - portant sur le gain en masse volumique, la définition de l'isolation, les contraintes opérationnelles, etc...- permettraient de définir une plage des températures optimales en fonction des besoins. Le *Lawrence Livermore National Laboratory* (LLNL) a proposé une démarche (5) qui consiste à concevoir un réservoir capable d'être indifféremment chargé en hydrogène gazeux à haute pression ou en hydrogène liquide à 20K. Le constructeur BMW avait présenté un prototype de

⁴ <http://www.storhy.net/>

⁵ Revue « Les Défis du CEA », n°233 de décembre 2018

ce genre. Cet axe de recherche pouvait sembler intéressant mais les stations de remplissage devraient être capables d'assurer conjointement une double distribution d'hydrogène liquide et d'hydrogène comprimé ce qui en augmenterait la complexité et donc le coût. De plus, la présence d'hydrogène liquide complique sensiblement la gestion des fuites naturelles par évaporation. Pour ces raisons, cette solution n'a jamais été mise en œuvre.

- Combinaison hydrure et haute pression

Certains matériaux ont la capacité d'absorber l'hydrogène, c'est en particulier le cas d'intermétalliques formant des hydrures qui sont une des bases du stockage par voie solide. L'utilisation simultanée de haute pression et de ces matériaux est une des voies étudiées dans divers projets de recherche, comme par exemple le projet Européen HYTRAIN (2005-2008). On cherche par exemple à réaliser des réservoirs combinant résistance à la pression et optimisation des échanges thermiques. Toyota a évalué cette solution dans un stockage hybride utilisant des alliages BCC (base Ti-V-Cr) d'une capacité massique de 2,5% avec une pression de 35 MPa à -30°C. Au final c'est 2,2% en masse et donc 50 g/litre qui ont été obtenus, soit une densité volumique supérieure à celle obtenue à 70 MPa (~40g/litre) et voisine d'un stockage à 100 MPa. Aujourd'hui, aucun des trois constructeurs diffusant des véhicules légers à pile à combustible (Hyundai, Toyota, Honda) n'a, à ce jour, retenu cette solution.

6 - Sûreté et Standards

La sûreté des dispositifs de stockage a fait l'objet de nombreux développements dans divers pays. Les types de tests qui ont été réalisés par tous les fabricants sont décrits dans le rapport de la référence (7).

Les normes qui seront finalement imposées pèseront fortement sur les coûts de développement, de fabrication et d'usage des réservoirs. Ainsi, par exemple, les réservoirs actuels sont dimensionnés pour satisfaire un coefficient de sécurité de 2,5, c'est-à-dire qu'un réservoir 70 MPa doit résister à une pression interne de 187 MPa ; or il est vraisemblable que la fiabilisation de ce type de matériel pourra, dans le futur, induire une baisse de la valeur de ce coefficient de sécurité (comme cela a été le cas dans d'autres applications), ce qui conduira à une baisse du coût de fabrication.

L'élaboration en cours d'un **Standard International** précisera les règles à respecter pour la conception, la fabrication, les essais et l'utilisation des réservoirs d'hydrogène ne pourra que favoriser le développement de la filière hydrogène. Actuellement, un projet de l'ISO TC 197 (8) « *technologies de l'hydrogène* » qui est chargé de la normalisation des systèmes et dispositifs pour la production, le stockage, le transport et l'utilisation d'hydrogène travaille à ce projet ; on notera en particulier celui de la norme ISO/DIS 15869.3 « *Hydrogène gazeux et mélanges d'hydrogène gazeux - Réservoirs de carburant pour véhicules terrestre* ». En attendant, les différents groupes d'acteurs se mettent généralement d'accord sur des spécifications dérivées des normes valables pour le gaz naturel, comme le méthane. Citons : ISO/DIS 11119-1 ; 11119-2 ; 11119-3 et ISO/DIS 11623

7 – Fabricants de réservoirs « Haute Pression »

Il existe de nombreux fabricants de réservoirs « haute pression » type III et IV. On peut citer :

- **Ex-Dynetek**, Canada, qui a été repris par le groupe **LUXFER**:
<http://www.luxfercylinders.com/products/g-stor-h2>
- **Quantum Technologies**, USA, <http://www.qtw.com/>
- **Ullit**, France, www.ullit.com
- **EADS Composites Aquitaine**, France (STELIA Aerospace Composites)
http://www.composites-aquitaine.com/site/FO/scripts/siteFO_contenu.php?lang=FR&noeu_id=30
- **Faber**, Italie, <http://www.faber-italy.com/eng-product-hydrogen.asp>
- **Wystrach-GmbH**, Allemagne, <http://www.wystrach-gmbh.de/>
- **Mahytec**, France, <http://www.mahytec.com/en/products/compressed-hydrogen-storage/>
- **Maruhachi Corp.**, Japon, <http://www.maruhachi.co.jp/en/>
- **Worthington Industries**, USA, <https://worthingtonindustries.com/Products/Alternative-Fuels/Hydrogen-Fuel-Tanks->

- **Plastic Omnium**, France, - <https://plasticomnium.com/en/our-commitments/innovation/12-news/focus-innovation/190-hydrogen.html>
- **Hexagon Composites**, USA : <https://www.hexagongroup.com/> , fabricant de réservoirs dédiés au transport de l'hydrogène (The X-STORE® de type 4, ex- **Xperion**). Ils ont été commandés par Air Liquide qui a prévu de l'utiliser à partir de fin 2019. A noter que cette société a reçu l'autorisation du US/DOT, en décembre 2018, de mettre en œuvre des réservoirs sous 950 bars.
- **Raigi**, France: https://www.raigi.com/fr/fr_re_h2.php qui a un partenariat avec le CEA et qui équipe les véhicules Symbio.
- **Stelia-Aerospace**, France : <http://www.stelia-aerospace.com/en/1273-stelia-aerospace-composites-reconnises-a-new-hydrogen-storage-container/> qui a annoncé en 2017 un partenariat avec **Faurecia**.
- **Iijin Composites**, Corée du Sud, <https://www.iljin.co.kr/eng/business/business03.asp> qui équipe les véhicules Hyundai depuis fin 2017.
- **Toyota Gosei**, Japon, <https://www.toyoda-gosei.com/news/detail/?id=38>
- **NPROXX**, Pays Bas, Allemagne, <https://www.nproxx.com/contact-us/> réservoirs 500 bars certifiés TÜV.

Nota: certains constructeurs automobiles (comme Toyota) fabriquent désormais leurs propres réservoirs

8 - Références

- 1- K. Ross, Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars, Vacuum 80 (2006) 1084–1089
- 2- F. Gasquez, Thèse UFC, 2008
- 3- R. Chahine *et al* Hydrogen storage review, 10th Canadian Hydrogen Conference, Quebec-May 2000
- 4- S. Colom *et al*, STORHY : A European Development of Composite Vessels for 70MPa Hydrogen Storage, Proceeding WHEC2008, juin 2008, Brisbane
- 5- S. M. Aceves *et al*, Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels International Journal of Hydrogen Energy, Volume 31(2006), 2274-2283
- 6- Mori, *et al*. J. Japan Inst. Metals, 69, 308 (2005).
- 7- J. Chaineaux, C. Devillers et P. Serre-Combe : Sûreté des dispositifs de stockage de l'hydrogène sous haute pression équipant des véhicules routiers – Contrat n° 13461-97-11 Field ISP – Rapport Final (Décembre 2000) - www.ineris.fr/centredoc/rapfinalv3_1.pdf
- 8- http://www.iso.org/iso/fr/iso_technical_committee?commid=54560
- 9- [International Journal of Hydrogen Energy, Volume 41, Issue 12, 6 April 2016, Pages 5549–5558.](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.054)