

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **11 décembre 2024**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur Xiaolong JI**

Titre de la thèse : Stockage d'hydrogène dans le dibenzyltoluène par hydrogénation catalytique et transport d'hydrogène vers l'acétone grâce à l'hydrogénation par transfert

Résumé



Cette thèse est orientée vers l'objectif d'obtenir une compréhension approfondie du stockage d'hydrogène dans les liquides organiques porteurs d'hydrogène (LOHC) via a) l'hydrogénation catalytique hétérogène et b) une alternative de l'utilisation de l'hydrogène stocké, avec la réaction d'hydrogénation par transfert reliant les LOHC et l'acétone. L'hydrogène peut être efficacement stocké dans les LOHC via l'hydrogénation et finalement restitué sous forme moléculaire par la déshydrogénation des composés riches en hydrogène. Le mélange commercial des isomères de dibenzyltoluène et benzylbenzyltoluène (H0-DBT/BBT) avec leurs molécules correspondantes riches en hydrogène, le perhydro-dibenzyltoluène et perhydro-benzylbenzyltoluène (H18-DBT/BBT), peut être valorisé grâce à sa haute capacité de stockage, la grande plage de température dans laquelle il reste sous la forme d'un liquide et sa disponibilité commerciale. Mais un aperçu détaillé des isomères du mélange, leur comportement pendant l'hydrogénation et la cinétique du stockage d'hydrogène ne sont pas bien décrits dans la littérature, alors qu'ils sont cruciaux pour la conception des réacteurs et le développement des procédés. En outre, l'endothermicité de la restitution de l'H₂ demande un apport important d'énergie externe et par conséquent, entrave l'efficacité globale du procédé. Une réaction athermique d'hydrogénation par transfert entre le H18-DBT/BBT et l'acétone, qui peut avoir lieu à plus basse température que la déshydrogénation, est une solution potentielle à ce problème. Cette réaction génère de l'isopropanol en tant que produit qui

peut être utilisé dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons. Cette thèse a été effectuée en 4 phases, la première était une étude expérimentale sur l'hydrogénation du H0-DBT/BBT avec des catalyseurs à base de Pt dans un réacteur agité sous différentes conditions de température, pression, vitesse d'agitation, ratio catalyseur/réactifs, concentration des réactifs, et de taille des particules afin d'élucider les aspects importants de la réaction incluant les éventuelles limitations par transfert. La quantification précise des produits de la réaction a été effectuée par le suivi de la consommation d'H₂ et l'analyse du liquide. Dans la deuxième période du projet, une méthodologie analytique pour discriminer les isomères du mélange, regroupant la GC/MS, la spectrométrie de masse, complétée par des bilans massiques de la réaction, a été établie. Les mécanismes de fragmentation et de réarrangement ont fourni des informations importantes pour l'identification des isomères. L'attribution de la majorité des isomères présents dans le mélange a été obtenue, ce qui a été confirmé par les synthèses organiques, la chromatographie flash et l'hydrogénation des isomères de H0-DBT/BBT synthétisés. Durant la troisième phase de la thèse, basée sur les résultats obtenus des deux précédentes périodes, la modélisation rigoureuse du réacteur et de la cinétique intrinsèque a été effectuée de façon globale et sur les isomères individuels, en prenant en compte les phénomènes physiques, l'adsorption des molécules et la désactivation du catalyseur. Les modèles étaient conformes aux résultats expérimentaux et ont permis l'estimation des paramètres clés y compris les coefficients de transfert, les constantes de vitesse, les énergies d'activation et les coefficients d'adsorption. Durant la dernière phase du projet, l'hydrogénation par transfert entre le H18-DBT/BBT et l'acétone a été étudiée sous différentes conditions dans un réacteur agité conçu pour la quantification de la réaction complexe, impliquant des constituants aux propriétés physico-chimiques très différentes. Les résultats ont permis d'élucider les effets de transfert de masse, la limitation thermodynamique, les réactions secondaires et leurs mécanismes avec des catalyseurs Pt/SiO₂ et Pt/C, ce qui a également permis de proposer une conception d'un procédé adapté.

Mots-clés :

Hydrogénation par transfert, LOHC, Stockage d'Hydrogène, Modélisation cinétique, Identification d'isomères