



**HAL**  
open science

# Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbon actif: Etude des effets thermiques lors de la charge dynamique d'un réservoir à lit fixe adsorbant

Guillaume Hermosilla-Lara

► **To cite this version:**

Guillaume Hermosilla-Lara. Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbon actif: Etude des effets thermiques lors de la charge dynamique d'un réservoir à lit fixe adsorbant. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT: . tel-00526495

**HAL Id: tel-00526495**

**<https://theses.hal.science/tel-00526495v1>**

Submitted on 14 Oct 2010

**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.

UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER – GRENOBLE 1

*Ecole Doctorale Mécanique et Energétique*

n° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

# THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER**

Spécialité : Mécanique des fluides et transferts

Présentée et soutenue publiquement

par

**Guillaume Hermosilla-Lara**

le 15 février 2007 à Villetaneuse

---

**Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbon actif : Etude  
des effets thermiques lors de la charge dynamique d'un réservoir  
à lit fixe adsorbant**

---

Thèse dirigée par Khaled Hassouni et Philippe MARTY

(Exemplaire provisoire)

Jury :

<b>Mme. Luo L.</b>	Université de Savoie	Rapporteur
<b>M. Pons M.</b>	CNRS-LIMSI, Orsay	Rapporteur
<b>M. Perreux D.</b>	Université de Franche-Comté	Examineur
<b>M. Gicquel A.</b>	Université Paris 13	Examineur
<b>M. Marty Ph.</b>	Université Joseph Fourier	Directeur de thèse
<b>M. Hassouni K.</b>	Université Paris 13	Directeur de thèse
<b>M. Flament G.</b>	CNRS-PROMES, Perpignan	Invité



## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé en collaboration au Laboratoire des Ecoulements Géophysiques et Industriels, à Grenoble, et au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions, à Villetaneuse. A ce titre, je remercie en premier lieu MM. J. Verron, Directeur de Recherche au CNRS et directeur du LEGI, et M. J.-F. Bocquet, Professeur à l'Université Paris 13 et directeur du LIMHP, pour m'avoir accueilli dans leur équipe de recherche respective.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes deux directeurs de thèse, MM. les Professeurs Khaled Hassouni et Philippe Marty. Ils m'ont tous deux guidé le long de ce chemin "initiatique" que représente la thèse. Leurs précieux conseils et leur rigueur m'ont été d'une grande aide dans tous les moments au cours des trois années. A cela il faut ajouter leurs qualités humaines sans lesquelles je n'aurais pu passer de tels moments en leur présence. Pour cela je leur exprime mon plus profond respect.

Je remercie les membres du jury d'avoir examiné avec attention ce manuscrit et notamment Mme L. Luo et M M. Pons qui ont accepté d'être mes rapporteurs.

J'adresse mes remerciements à M G. Radilla, maître de conférences à l'Ecole des Mines de Nancy, pour avoir effectué les mesures de caractérisation des charbons actifs.

Je tiens à remercier Gelareh pour les discussions scientifiques enrichissantes et sa compagnie agréable.

Je remercie Delphine, Michael (dit "Pierre") et Najia pour la très agréable ambiance dont ils sont "responsables" et leur support dans les toutes les situations.

Enfin je tiens à remercier les chercheurs des équipes 4 et 5 du LIMHP, Fabien, Xavier et Xavier, et Guillaume pour leur bonne humeur à toute épreuve.



## SOMMAIRE

<i>Nomenclature</i> .....	10
<i>Introduction générale</i> .....	15
<b>I. Hydrogène comme vecteur d'énergie</b> .....	<b>21</b>
<b>I.1 Généralités sur l'hydrogène</b> .....	<b>21</b>
<b>I.2 Production d'hydrogène</b> .....	<b>22</b>
I.2.1 L'électrolyse .....	22
I.2.2 Le reformage .....	23
<b>I.3 Utilisation de l'hydrogène comme carburant</b> .....	<b>23</b>
I.3.1 Les normes DOE .....	23
I.3.2 La pile à combustible .....	25
I.3.3 Comparaison des différents types de carburants .....	27
<b>I.4 Les différentes méthodes de stockage de l'hydrogène</b> .....	<b>29</b>
I.4.1 Stockage par compression à haute pression .....	30
I.4.1.1 Principe de la compression .....	30
I.4.1.2 Les réservoirs adaptés au stockage par compression .....	34
I.4.2 Stockage par liquéfaction cryogénique .....	35
I.4.2.1 Principe de la liquéfaction de l'hydrogène .....	35
I.4.2.2 Les réservoirs adaptés au stockage cryogénique.....	37
I.4.2.3 Les limites du stockage par liquéfaction cryogénique .....	38
I.4.3 Stockage par absorption sur des hydrures métalliques .....	38
I.4.4 Stockage dans les milieux poreux non métalliques .....	40
<b>I.5 Coût du stockage de l'hydrogène</b> .....	<b>40</b>
I.5.1 Coût du stockage haute pression .....	40
I.5.2 Coût du stockage sous forme liquide .....	42
I.5.3 Coût des hydrures métalliques .....	42
<b>I.6 Conclusions</b> .....	<b>43</b>
<b>II. L'adsorption et sa modélisation</b> .....	<b>47</b>
<b>II.1 Introduction au processus d'adsorption</b> .....	<b>47</b>
II.1.1 Adsorption physique et caractérisation des adsorbants poreux .....	47
II.1.2 Chaleur isostérique d'adsorption.....	51
<b>II.2 Les mécanismes de transport dans un lit fixe poreux</b> .....	<b>51</b>
II.2.1 Ecoulement visqueux .....	51

II.2.2	Diffusion de Knudsen.....	52
II.2.3	Diffusion de surface .....	53
<b>II.3</b>	<b>Les adsorbants adaptés au stockage de l'hydrogène .....</b>	<b>55</b>
II.3.1	Les charbons actifs et nanostructurés .....	55
II.3.1.1	Les charbons nanostructurés .....	55
II.3.1.2	Les charbons actifs .....	57
II.3.2	Corrélation entre la capacité d'adsorption d'un matériau et ses propriétés structurelles.....	58
<b>II.4</b>	<b>Les modèles d'isothermes d'adsorption .....</b>	<b>61</b>
II.4.1	Adsorption à très faible taux de recouvrement ou loi de Henry .....	62
II.4.2	Modèle simple de Langmuir.....	62
II.4.3	La théorie de Dubinin-Stoeckli et l'équation de Dubinin-Astakhov (DA).....	63
II.4.4	Les limites de l'équation de DA : l'adsorption supercritique .....	65
<b>II.5</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>68</b>
<b>III.</b>	<b><i>Outils expérimentaux et numériques mis en œuvre.....</i></b>	<b>71</b>
<b>III.1</b>	<b>Banc expérimental de mesures dynamiques de températures et de pression au sein du lit fixe adsorbant .....</b>	<b>71</b>
III.1.1	Description du dispositif expérimental .....	71
III.1.2	Mesure du débit massique .....	73
III.1.3	Le système d'acquisition des données.....	74
III.1.3.1	Présentation générale .....	74
III.1.3.2	Mise en place de l'interfaçage de l'acquisition des données sous l'environnement Labview 7.0™	75
III.1.4	Procédure expérimentale .....	78
<b>III.2</b>	<b>Simulations numériques .....</b>	<b>79</b>
III.2.1	Présentation du logiciel Fluent .....	79
III.2.2	Résolutions numériques proposées par Fluent.....	80
III.2.2.1	Méthodes numériques .....	80
III.2.2.2	La méthode découplée .....	81
III.2.3	Equations de conservation pour un domaine défini statistiquement.....	82
III.2.3.1	Considérations générales .....	82
III.2.3.2	Equation de continuité .....	85
III.2.3.3	Equation de conservation de la quantité de mouvement (qdm) .....	86
III.2.3.4	Equilibre thermique local.....	88
III.2.3.5	Equation d'énergie.....	88
<b>III.3</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>90</b>
<b>IV.</b>	<b><i>Caractéristiques des matériaux.....</i></b>	<b>93</b>

<b>IV.1</b>	<b>Densités et porosité .....</b>	<b>93</b>
IV.1.1	Densité réelle ou densité d'hélium de l'adsorbant.....	93
IV.1.2	Densité apparente du lit poreux .....	94
IV.1.3	La porosité totale du lit.....	95
<b>IV.2</b>	<b>Mesures de surface spécifique et de distribution de pores .....</b>	<b>95</b>
IV.2.1	La théorie BET .....	95
IV.2.2	Le graphe BET .....	96
IV.2.3	Caractéristiques BET de l'IRH3.....	96
<b>IV.3</b>	<b>Mesures de perméabilité et de conductivité thermique du lit poreux utilisé.....</b>	<b>98</b>
IV.3.1	Mesure de la conductivité thermique d'un lit poreux de charbon actif IRH3 sous atmosphère d'air et estimation de la valeur de la conductivité sous hydrogène.....	99
IV.3.2	Mesures de la perméabilité d'un lit poreux .....	102
<b>IV.4</b>	<b>Modèle d'isothermes d'adsorption sous conditions supercritiques.....</b>	<b>104</b>
<b>IV.5</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>106</b>
<b>V.</b>	<b><i>Expériences sur le stockage de l'hydrogène et confrontations aux simulations .....</i></b>	<b><i>109</i></b>
<b>V.1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>109</b>
<b>V.2</b>	<b>Analyse de l'échauffement lors de remplissages dynamiques d'enceintes vides .....</b>	<b>110</b>
V.2.1	Travail préliminaire : analyse macroscopique des phénomènes thermiques lors du remplissage d'un réservoir vide.....	110
V.2.1.1	Conséquences d'un changement brusque de la section de passage du gaz.....	111
V.2.1.2	Calcul de l'échauffement global lors d'un remplissage instationnaire en régime adiabatique	113
V.2.1.3	Prise en compte des pertes par convection-conduction vers les parois du réservoir.....	116
V.2.2	Validation du logiciel Fluent en <b>régime adiabatique</b> dans le cas d'enceintes vides.....	118
V.2.3	Validation du logiciel Fluent en <b>régime de paroi isotherme</b> dans le cas d'enceintes vides .....	121
V.2.4	Conclusion.....	122
<b>V.3</b>	<b>Expérience de charge dans un réservoir à paroi isotherme sans matériau adsorbant</b>	<b>123</b>
V.3.1	Description de la phase de remplissage : exemple d'un remplissage en hydrogène d'un réservoir sans lit adsorbant .....	123
V.3.2	Charge de l'hydrogène dans un réservoir vide .....	125
V.3.2.1	Résultats expérimentaux .....	125
V.3.2.2	Résultats de simulation et validation qualitative.....	129
V.3.3	Charge de l'hélium dans un réservoir vide.....	131
V.3.4	Conclusions sur les échauffements lors de remplissages dynamiques d'enceintes vides.....	133

<b>V.4</b>	<b>Analyse de l'échauffement lors de charges dynamiques de réservoir en présence de lit fixe poreux .....</b>	<b>134</b>
V.4.1	Charge à l'hydrogène d'un réservoir à lit fixe adsorbant .....	134
V.4.1.1	Etude de l'influence de la valeur de débit pour un remplissage à 100 bars .....	135
V.4.1.2	Effet de la pression de charge dans le cas de remplissages à $9,2 \times 10^{-4}$ m <sup>3</sup> /s à l'hydrogène .....	139
V.4.2	Charge de l'hélium dans un réservoir à lit fixe et comparaison à la charge de l'hydrogène .....	141
V.4.3	Effet de la température initiale du lit sur la capacité stockée dans le cas de l'hydrogène .....	145
<b>V.5</b>	<b>Confrontation des résultats expérimentaux et numériques et analyse de l'échauffement .....</b>	<b>148</b>
V.5.1	Validation du modèle numérique .....	148
V.5.2	Retour sur l'analyse de l'échauffement lors d'un remplissage de réservoir à lit fixe dans le cas de l'hydrogène.....	154
<b>V.6</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>156</b>
<b>VI.</b>	<b><i>Etude paramétrique et dimensionnement d'un diffuseur thermique interne pour réservoirs cylindriques à lit fixe poreux adsorbant.....</i></b>	<b>161</b>
<b>VI.1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>161</b>
<b>VI.2</b>	<b>Etude paramétrique du remplissage de réservoirs à lit fixe adsorbant .....</b>	<b>163</b>
VI.2.1	Introduction .....	163
VI.2.2	Effet de la conductivité thermique du lit pour des valeurs identiques des températures d'alimentation et de parois .....	165
VI.2.3	Effet de la température du gaz d'alimentation dans le cas de l'IRH3.....	169
VI.2.4	Effet de la température de parois dans le cas de l'IRH3.....	172
VI.2.5	Effets conjugués d'un abaissement de la température de paroi et d'une augmentation de la conductivité thermique .....	174
VI.2.6	Comparaison des performances de stockage des charbons IRH3 et AX21 .....	177
VI.2.6.1	Propriétés du charbon actif AX21 .....	177
VI.2.6.2	Comparaison des capacités de stockage effectives des réservoirs à l'IRH3 et l'« AX21 » .....	178
<b>VI.3</b>	<b>Etude d'un dissipateur thermique interne.....</b>	<b>180</b>
VI.3.1	Dimensionnement 2D d'un dissipateur thermique interne .....	180
VI.3.2	Effet de la conductivité thermique du matériau adsorbant dans le cas d'un dissipateur à 3 étages .....	188
VI.3.3	Etude 3D d'un dissipateur thermique interne .....	190
<b>VI.4</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>195</b>
	<b><i>Conclusion générale.....</i></b>	<b>197</b>
	<b><i>Références bibliographiques.....</i></b>	<b>201</b>

*Annexe A : Liste des figures* ..... 211

*Annexe B : Liste des tableaux*..... 216

## Nomenclature

Variable	Définition	Unité
A	Potentiel d'adsorption	$\text{kJ mol}^{-1}$
a	Diffusivité thermique du milieu poreux	$\text{m}^2/\text{s}$
$a_{\text{BET}}$	Surface spécifique de l'adsorbant	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
$A_{\text{M}}$	Section moléculaire de l'adsorbat	$\text{m}^2$
b	Paramètre structural d'hétérogénéité	
c	Concentration de la phase fluide	$\text{kmol}/\text{m}^3$
C	Constante	
$C_{\text{pf}}$	Chaleur spécifique à pression constante du gaz	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$C_{\text{ps}}$	Chaleur spécifique à pression constante du solide	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$C_{\text{v}}$	chaleur spécifique à volume constant	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
D	Coefficient effectif de diffusion	$\text{m}^2/\text{s}$
$D_{\mu}$	Coefficient de diffusion apparente de surface ou diffusivité de Fick	$\text{m}^2/\text{s}$
$D_{\mu}^{\circ}$	Diffusivité de surface à taux de recouvrement nul	$\text{m}^2/\text{s}$
$D_{\mu}^*$	Diffusivité de surface au niveau d'énergie zéro	$\text{m}^2/\text{s}$
$d_{\text{pore}}$	Diamètre de pores	m
e	Densité d'énergie interne du fluide	$\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$
E	Energie caractéristique d'adsorption	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_{\text{a}}$	Energie d'activation de la diffusion de surface	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_{\text{l}}$	Energie d'adsorption dans la monocouche	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_{\text{L}}$	Energie de liquéfaction de l'adsorbat	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_{\text{tot}}$	Energie totale par unité de masse	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
$E_{\text{tot}/V}$	Energie totale par unité de volume	$\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$
F	Force de pression des parois sur le fluide	N
$\vec{g}$	Vecteur de gravité	$\text{m}^2/\text{s}$
$\Delta H$	Enthalpie de la réaction d'adsorption	J/mol
$\dot{J}_{\mu}$	Flux de diffusion dans la phase adsorbée	$\text{kmol}/\text{m}^2/\text{s}$
$\dot{J}_{\text{kn}}$	Flux molaire de Knudsen	$\text{kmol}/\text{m}^2/\text{s}$

$\dot{J}_{vis}$	Flux molaire visqueux	kmol/m <sup>2</sup> /s
k	Perméabilité du lit poreux	m <sup>2</sup>
k <sub>a</sub>	Constante de réaction d'adsorption	mol/s/Pa
k <sub>d</sub>	Constante de réaction de désorption	mol/s
k <sub>eq</sub>	Constante d'équilibre de la réaction d'adsorption	
K	Constante de Henry	Pa/m <sup>3</sup> /mol
Kn	Nombre de Knudsen	adimensionnel
L	Longueur entre les prises de pression	m
L <sub>r</sub>	Longueur du réservoir	m
m	Masse d'adsorbant	kg
M <sub>H2</sub>	Masse molaire de l'hydrogène	g/mol
$\vec{n}$	Vecteur normal à la surface	
n	Nombre de moles adsorbées	mol kg <sup>-1</sup>
n <sub>o</sub>	Nombre maximal de moles adsorbées	mol kg <sup>-1</sup>
N <sub>A</sub>	Constante d'Avogadro	mol <sup>-1</sup>
p	Pression	Pa
P <sub>0</sub>	Pression à l'état initial	Pa
p <sub>1</sub> , p <sub>2</sub>	Pressions initiale et finale dans la cellule d'expansion	Pa
P <sub>1</sub> , P <sub>2</sub>	Pressions amont et aval dans la cellule de mesure de la perméabilité	Pa
P <sub>amont</sub> , P <sub>aval</sub>	Pressions du fluide en amont et aval de l'élargissement brusque, respectivement	Pa
p <sub>i</sub>	Pression partielle de la phase gazeuse du composant <i>i</i>	Pa
p <sub>lim</sub>	Pression limite d'adsorption	Pa
p <sub>s</sub>	Pression de vapeur saturante du gaz	Pa
q	Concentration de la phase adsorbée	kmol/m <sup>3</sup>
Q	Chaleur isostérique d'adsorption	J/mol
$\overline{Q}_S$	Terme source surfacique général	
$\overline{Q}_V$	Terme source volumique général	
q <sub>macro</sub>	Concentration de la phase gazeuse dans les macropores	kmol/m <sup>3</sup>
q <sub>s</sub>	Concentration de la phase adsorbée à saturation	kmol/m <sup>3</sup>

$Q_m$	Débit massique d'alimentation	kg/s
$r$	Coordonnée radiale adimensionnelle	
$r^*$	Coordonnée radiale	m
$R$	Constante des gaz parfaits	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
$\overrightarrow{\Delta R_B}$	Terme d'interaction fluide-solide	
$S$	Surface du domaine considéré	$m^2$
$S_{colonne}$	Section de la colonne de mesure de la perméabilité	$m^2$
$S_h$	Terme source de chaleur dû à l'adsorption	$W.m^{-3}$
$S_m$	Terme source de masse dû à l'adsorption	$kg.m^{-3}.s^{-1}$
$S_1, S_2$	Sections de passage en amont et aval de l'élargissement brusque, respectivement	$m^2$
$t$	Temps	s
$\tilde{t}$	Temps adimensionnel	
$\langle T \rangle$	Température moyenne volumique	K
$\tilde{T}$	Température adimensionnelle	
$T_{amont}, T_{aval}$	Températures du fluide en amont et aval de l'élargissement brusque, respectivement	K
$T_{bain}$	Température du bain thermostaté	K
$T_e$	Température du fluide à l'entrée du réservoir	K
$T_f$	Température du gaz	K
$T_m$	Température constante de la cellule d'adsorption	K
$T_0$	Température du fluide à l'état initial	K
$T_s$	Température du solide	K
$\vec{U}$	Vitesse du gaz	m/s
$u$	Composante de $\vec{U}$ suivant z	m/s
$v$	Composante de $\vec{U}$ suivant r	m/s
$V_{amont}, V_{aval}$	Vitesses du fluide en amont et aval de l'élargissement brusque, respectivement	m/s
$V_A$	Volume adsorbé	$m^3$
$V_{app}$	Volume apparent du lit d'adsorbant	$m^3$
$V_{cellule}$	Volume de la cellule d'adsorption	$m^3$
$V_M$	Volume d'une monocouche d'adsorption	$m^3$

$V_r$	Volume de la cellule d'expansion	$m^3$
$V_t$	Volume total du fluide	$m^3$
$x_i$	Coordonnée cartésienne	m
$z$	Coordonnée axiale adimensionnelle	
$z^*$	Coordonnée axiale	m
	<i>Lettres grecques</i>	
$\beta$	Coefficient d'inertie du milieu	$m^{-1}$
$\gamma$	Rapport des chaleurs spécifiques à pression et volume constants	
$\delta$	Tenseur de Kronecker	
$\varepsilon$	Porosité totale du lit d'adsorbant	
$\zeta$	Paramètre du modèle de DA modifié	$J.mol.K^{-1}$
$\theta$	Taux de recouvrement des sites d'adsorption	
$\kappa$	Paramètre du modèle de DA modifié	$kJ.mol^{-1}$
$\lambda_{eff}$	Conductivité thermique effective du lit poreux	$W.m^{-1}.K^{-1}$
$\lambda_f$	Conductivité thermique du fluide	$W.m^{-1}.K^{-1}$
$\lambda_{moyen}$	Libre parcours moyen des molécules	m
$\lambda_s$	Conductivité thermique de la phase solide	$W.m^{-1}.K^{-1}$
$\mu$	Viscosité dynamique du gaz	Pa.s
$\mu_{chimique}$	Potentiel chimique de l'hydrogène	J/mol
$\mu_p$	Facteur de tortuosité	
$\xi$	Quantité scalaire conservative	
$\sigma$	Rapport des sections de passage	
$\tau$	Tenseur de contraintes visqueuses	$kg.m^{-1}.s^{-2}$
$\rho$	Densité finale du gaz dans la cellule d'adsorption	$kg.m^{-3}$
$\rho_1, \rho_2$	Densités initiale et finale du gaz dans la cellule d'expansion	$kg.m^{-3}$
$\rho_{amont}, \rho_{aval}$	Densités du fluide en amont et aval de l'élargissement brusque, respectivement	$kg.m^{-3}$
$\rho_a$	Densité de la phase adsorbée	$kg.m^{-3}$
$\rho_{app}$	Densité apparente du lit d'adsorbant	$kg.m^{-3}$
$\rho_e$	Densité du fluide à l'entrée	$kg.m^{-3}$
$\rho_f$	Densité du gaz	$kg.m^{-3}$

$\rho_{He}$	Densité réelle de l'adsorbant	$kg.m^{-3}$
$\rho_s$	Densité de la phase solide	$kg.m^{-3}$
$\chi$	Paramètre du modèle de DA modifié	$mol.kg^{-1}.K^{-1}$
$\Psi$	Paramètre du modèle de DA modifié	$mol.kg^{-1}$
	<i>Exposants</i>	
(F)	Phase fluide	
(FP)	Frontière fluide-solide	
(S)	Phase solide	

## Introduction générale

L'hydrogène semble être le carburant du futur du point de vue de l'évolution des besoins énergétiques humains. En effet c'est le carburant le plus propre, sa combustion ne produisant que de l'eau, et a un pouvoir calorifique trois fois supérieur au pétrole. Cependant il n'existe pas à l'état naturel mais doit être produit par l'homme. Ainsi l'hydrogène est un produit manufacturé trois fois plus cher que les produits pétroliers. Il existe des problèmes de recyclage de l'hydrogène à partir de l'eau mais l'approvisionnement du marché en hydrogène et le coût de celui-ci ne constituent pas un frein à la conception de véhicules à hydrogène aujourd'hui. L'un des problèmes à l'établissement d'une économie de véhicules à hydrogène est le stockage de l'hydrogène. Le Département de l'Energie américain (DOE) a déterminé que 4 kg d'hydrogène étaient nécessaires afin d'obtenir une autonomie comparable aux véhicules standard à essence, soit 500 Kms environs. En réalisant que cette masse correspond à 50 m<sup>3</sup> aux conditions standard, on peut facilement imaginer le déficit technologique que représente le stockage de l'hydrogène pour des applications mobiles. Les différentes technologies disponibles aujourd'hui ne permettent pas les critères DOE relatifs au stockage de l'hydrogène pour des applications mobiles. Certaines de ces technologies présentent, cependant, des potentialités d'applications intéressantes dans d'autres domaines d'utilisation. Dans ce travail nous nous sommes focalisés sur l'utilisation de matériaux carbonés en tant que lits poreux adsorbants. Le stockage par adsorption sur charbons actifs permet de diminuer la pression de remplissage (30-40 MPa) par rapport à la compression (70 MPa). Cette technologie permet de diminuer les risques liés à l'utilisation des très hautes pressions, de réduire les coûts liés au refroidissement nécessaire à la liquéfaction et d'utiliser des lits adsorbants plus légers que les lits d'hydrures métalliques. Cependant ces matériaux carbonés possèdent deux inconvénients majeurs. Ces supports ne sont pas très performants en terme de capacité de stockage autour de la température ambiante. Le deuxième inconvénient est lié à la nature de la réaction mise en jeu dans le processus d'adsorption. Cette réaction est exothermique et conduit à un échauffement non négligeable durant le remplissage dynamique d'un réservoir. Cet échauffement va diminuer les performances de ce réservoir en termes de quantité stockée. Pendant un temps donné le matériau adsorbera moins que lors du remplissage isotherme du même réservoir.

L'objectif de cette thèse est l'analyse des échauffements intervenant lors de la charge dynamique à l'hydrogène d'un réservoir à lit fixe adsorbant. Des prédictions de cet

échauffement pour un matériau différent, pour différentes conditions aux parois ou pour différentes valeurs de conductivité thermique ont été effectuées. A l'issue de ce travail paramétrique, une étude de dissipateurs thermiques internes a été menée. L'objectif est de limiter l'augmentation de température au sein du lit, avec l'idée d'optimiser les performances du réservoir considéré en termes de capacité de stockage. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel commercial Fluent® pour simuler numériquement les échauffements ayant lieu lors de la charge d'un réservoir. Cette étude numérique a été validée par des expériences de charges dynamiques d'un réservoir à lit fixe adsorbant pour des pressions de remplissage comprises entre 10 et 15 MPa.

Le document est divisé en six chapitres.

Le premier chapitre décrit les spécificités de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique. Sont résumées les différentes méthodes de stockage et les caractéristiques de l'hydrogène comme carburant. Nous comparerons les performances de l'hydrogène aux autres carburants plus conventionnels.

Le deuxième chapitre traite du phénomène de l'adsorption et les modèles adaptés à la description des isothermes d'adsorption. Les mécanismes de transport en milieu poreux sont détaillés et les différents régimes diffusionnels sont décrits. Les différents adsorbants adaptés au stockage de l'hydrogène par adsorption sont étudiés.

Le troisième chapitre décrit les outils expérimentaux et numériques mis en œuvre dans cette étude. Nous présenterons en détails le dispositif expérimental utilisé et les outils d'exploitation associés pour la mesure dynamique de champs de température et de pression au sein d'un lit poreux pendant la charge d'un réservoir de stockage. Dans un deuxième temps nous aborderons les outils numériques utilisés pour la modélisation de remplissages dynamiques de réservoirs. Nous présenterons le logiciel Fluent. Nous discuterons les différentes méthodes numériques qu'il incorpore et celle que nous avons choisie plus particulièrement. Nous développerons les équations de conservation de masse, de quantité de mouvement et d'énergie en milieu poreux résolues par le logiciel Fluent.

Le quatrième chapitre présente les caractéristiques du matériau utilisé, le charbon actif IRH3. Nous présenterons les méthodes de mesure de la densité réelle d'un matériau poreux, de sa densité apparente, de sa surface spécifique et de sa distribution de tailles de pores. Pour chaque mesure nous donnerons la caractéristique de l'IRH3. Ensuite nous avons aussi mesuré la perméabilité et la conductivité thermique d'un lit fixe d'IRH3. Ces valeurs nous permettent d'utiliser l'outil numérique présenté au chapitre III.

Le cinquième chapitre présente une analyse expérimentale des effets thermiques lors des phases dynamiques de charge de l'hydrogène et de l'hélium dans un réservoir cylindrique rempli ou non de charbon actif IRH3. Le but principal est de discrétiser les différentes contributions à l'échauffement global observé. Puis nous utiliserons ces résultats expérimentaux pour valider le modèle numérique mis en place au chapitre III.

Finalement, le sixième chapitre présente une étude paramétrique de l'échauffement et la quantité stockée lors de charges dynamiques de l'hydrogène dans le réservoir utilisé au chapitre IV. Ensuite une première étude d'un dissipateur thermique interne en géométrie 2D axisymétrique est menée pour un réservoir adapté aux besoins de l'automobile en termes d'autonomie. La variation de la quantité stockée dans ce même réservoir sera étudiée dans le cas d'un dissipateur thermique interne comprenant des tubes de refroidissement axiaux supplémentaires. Cette étude sera enfin réalisée en géométrie 3D.



**Chapitre I : L'hydrogène comme vecteur d'énergie**



## I. Hydrogène comme vecteur d'énergie

### I.1 Généralités sur l'hydrogène

L'hydrogène a été identifié comme une substance distincte par Henry Cavendish en 1776, mais il doit son nom à Antoine Lavoisier. L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'univers. Il est présent à 75% en masse et 90% en nombre d'atomes. Relativement à son abondance, l'hydrogène est par contre très rare dans l'atmosphère terrestre, soit environ 1 ppm en volume. Sous conditions normales, l'hydrogène est composé à 75% de la forme ortho et 25% de la forme para. Ces formes sont définies selon l'orientation relative du spin des protons de la molécule. Les principales voies de production d'hydrogène sont le vaporeformage d'hydrocarbures légers, l'oxydation partielle appliquée aux hydrocarbures (légers, lourds, asphaltes) mais aussi au charbon et à la biomasse. L'électrolyse de l'eau ne représente pour l'instant qu'une faible part de la production d'hydrogène. En effet cette technique possède un coût élevé lié au prix de l'énergie électrique dont elle est très consommatrice.

Le rôle industriel de l'hydrogène est très important. Il se traduit par une consommation mondiale annuelle d'environ 110 Mt<sup>1</sup>. L'hydrogène est très répandu dans l'industrie pour la production d'HCl, d'ammoniac et de méthanol. La synthèse de l'ammoniac consomme à elle-seule 20 Mt par an. L'hydrogène est utilisé dans l'industrie pétrolière pour l'hydrodésulfuration qui transforme les composés sulfurés indésirables en sulfures d'hydrogène, l'hydrogénation des hydrocarbures insaturés et l'hydrocraquage des distillats. Il est également utilisé dans l'industrie agroalimentaire pour l'hydrogénation des huiles et autres matières grasses. Enfin on utilise l'hydrogène liquide pour la propulsion d'engins spatiaux comme la fusée Ariane, par exemple.

L'hydrogène a des caractéristiques uniques qui en font un candidat énergétique idéal [Veziroglu, 1992]. Ceci inclut le fait que : (1) il peut être produit et converti en électricité avec de hauts rendements ; (2) c'est un combustible *renouvelable*, ou plus exactement recyclable, si l'on considère le cycle parfait de l'hydrogène ; (3) il peut être stocké sous forme

---

<sup>1</sup> Association française de l'hydrogène : [www.afh2.org](http://www.afh2.org)

gazeuse (ce qui est pratique pour les stockages à grande échelle), sous forme liquide (transports aériens et spatiaux) ; (4) il respecte l'environnement car son utilisation avec une pile à combustible génère moins de polluant ou gaz à effet de serre que les autres carburants [Sherif, 2005].

## ***1.2 Production d'hydrogène***

L'hydrogène n'existe pas dans la nature dans son état élémentaire, mais il doit être produit à partir de sources comme l'eau ou le gaz naturel. Idéalement, l'énergie fournie au système pour la production d'une quantité donnée d'hydrogène doit être égale à l'énergie qu'est capable de restituer cette quantité. Malheureusement, des pertes énergétiques sont toujours associées aux procédés d'élaboration de l'hydrogène. Il existe deux techniques principales de production d'hydrogène que nous allons détailler : l'électrolyse et le reformage.

### ***1.2.1 L'électrolyse***

Produire de l'hydrogène à partir de l'eau par électrolyse est une des méthodes les plus demandeuses en énergie. L'électrolyse est la réaction inverse d'oxydation de l'hydrogène dans une pile à combustible. Alors que sous des conditions normales de température et de pression (NTP) thermiquement neutres, la thermodynamique prévoit un fonctionnement d'un électrolyseur mettant en jeu les couples  $H^+/H_2$  et  $O_2/H_2O$  à un potentiel de Gibbs de 1.23 V, les aspects cinétiques obligent à une surtension qui fixe le potentiel de coupure de l'eau en hydrogène et oxygène à une valeur de 1,48 V [Tzimas, 2003]. Cependant dans les conditions opératrices une tension plus importante est demandée pour compenser la polarisation et les pertes ohmiques. En réalité, c'est un potentiel de 1,83 V qui doit être fourni pour générer de l'hydrogène dans les conditions pratiques. Pour une quantité d'hydrogène donnée, les effets de surtension conduisent à un rendement maximum de 1.48/1.83, soit 81%. Pour des taux de production plus importants ce rendement tombe à 74%. En prenant en compte, les pertes énergétiques dues à la conversion de la haute tension alternative en courant continu, l'énergie utilisée pour les pompes et le refroidissement, les pertes totales sont estimées à 33% de l'énergie PCS d'hydrogène délivrée.

Malgré cela, l'électrolyse reste pratiquement le seul dénominateur commun entre les énergies renouvelables (énergie cinétique du vent, l'eau et les vagues, l'énergie solaire) et les piles à combustibles mobiles demandées pour les transports.

### **I.2.2 Le reformage**

L'hydrogène peut être extrait des hydrocarbures par reformage à la vapeur. Dans le cas du méthane ce reformage consiste en la suite de réactions :



Théoriquement la transformation en hydrogène par un procédé de reformage autotherme d'un vecteur énergétique riche en hydrogène comme le méthane (CH<sub>4</sub>) ou le méthanol (CH<sub>3</sub>OH) ne demande aucune énergie externe. Cependant, dans le cas de procédés endothermiques les pertes de rendement ne peuvent être évitées et l'énergie PCS contenue dans l'hydrogène produit est toujours inférieure à celle de l'hydrocarbure d'origine. .

## ***I.3 Utilisation de l'hydrogène comme carburant***

### **I.3.1 Les normes DOE**

Le Département de l'Energie américain (DOE) a établi des critères pour le stockage de l'hydrogène (Tableau I-A). Le premier objectif du DOE concerne l'application aux systèmes embarqués car ils offrent un défi technologique plus important que le stockage d'hydrogène pour des applications stationnaires. Ce choix reflète bien la volonté de transition de l'Administration vers une économie de l'hydrogène. Les normes technologiques du DOE sont basées sur les besoins automobiles et ne différencient pas les formes chimiques ou physiques du stockage de l'hydrogène.

Ainsi le DOE préconise une densité d'hydrogène de 63 kg.m<sup>-3</sup> dans le volume interne du réservoir tout en respectant une norme massique de 6.5% correspondant au rapport de la masse d'hydrogène stockée sur la masse du système de stockage [Dresselhaus, 1999]. Ces normes permettent d'envisager le chargement de 5 kg d'hydrogène à bord d'un véhicule pouvant ainsi parcourir 500 kms.

Chapitre I : L'hydrogène comme vecteur d'énergie

Paramètres de stockage	Unité	2005	2010	2015
Energie spécifique utilisable de l'hydrogène (énergie nette utilisable/masse maximale du système)	KWh/kg (kg H <sub>2</sub> /kg)	1,5 (0,045)	2 (0,06)	3 (0,09)
Coût du système de stockage <sup>2</sup>	\$/kWh net (\$/kg H <sub>2</sub> )	6 (200)	4 (133)	2 (67)
Coût du carburant	\$ par gallon d'essence équivalent à la pompe	3	1,5	1,5
Température ambiante opératrice	°C	-20/50	-30/50	-40/60
Cycle de vie (1/4 de réservoir à plein) <sup>3</sup>	Cycles	500	1000	1500
Variation de cycle de vie <sup>4</sup>	% du minimum@ % de confiance	N/A	90/90	99/90
Minimum et maximum de la température de disponibilité de l'hydrogène	°C	-20/100	-30/100	-40/100
Flux total minimum	(g/s)/kW	0,02	0,02 FC <sup>5</sup> 0,027 ICE	0,02 FC 0,033 ICE

Tableau I-A. Objectifs techniques du DOE pour les systèmes embarqués de stockage de l'hydrogène <sup>6</sup>

<sup>2</sup> Coût comprenant tout changement de pièce pendant 15 ans ou 150000 miles

<sup>3</sup> Equivalent à 100000, 200000 et 300000 miles respectivement

<sup>4</sup> Tous les objectifs doivent être atteints en fin de vie

<sup>5</sup> FC=Pile à Combustible; ICE=Moteur à Combustion Interne

<sup>6</sup> Proceedings, Workshop on Compressed and Liquefied Hydrogen Storage, 16 octobre 2002  
[http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/comp\\_liq\\_h2\\_stor\\_work\\_proceedings.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/comp_liq_h2_stor_work_proceedings.pdf)

### I.3.2 La pile à combustible

Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible est extrêmement simple. Il s'agit d'une combustion électrochimique contrôlée d'hydrogène et d'oxygène avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur selon la réaction globale :



Cette réaction s'effectue entre deux électrodes (l'anode et la cathode) séparées par un électrolyte ; c'est la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau. Cette réaction électrochimique peut intervenir dans une large gamme de températures, de 70°C à 1000°C.

Le Tableau I-B ci-dessous détaille les divers types de piles couramment développées.

Type de pile	Electrolyte	T (°C)	Domaine d'utilisation
Alcaline (AFC)	Potasse (liquide)	80	Espace, transport Gamme : 1-100 kW
Acide polymère (PEMFC et DMFC)	Polymère (solide)	80	Portable, transports, stationnaire Gamme : 1 W-1 MW
Acide phosphorique (PAFC)	Acide phosphorique (liquide)	200	Stationnaire, transports Gamme : 200 kW-10 MW
Carbonate fondu (MCFC)	Sels fondus (liquide)	650	Stationnaire Gamme : 500 kW-10 MW
Oxyde solide (SOFC)	Céramique (solide)	700 à 1000	Stationnaire, transports Gamme : 1 kW-10 MW

Tableau I-B. Les différents types de piles à combustible <sup>7</sup>

Le rendement brut moyen d'une pile PEMFC est de l'ordre de 50% à 2.5 bar et 80 °C (basé sur le pouvoir calorifique inférieur de l'hydrogène) [Ahluwalia, 2005].

---

<sup>7</sup> AFH2, Mémento de l'Hydrogène, Fiche 5.2.1

Le choix entre ces divers types de piles à combustibles pourra être fait sur des critères spécifiques aux besoins de l'utilisateur, comme :

- la température de fonctionnement qui a des conséquences sur le temps de démarrage et sur la possibilité ou non de valoriser la chaleur produite,
- la durée de vie : les piles « tout solide » (PEMFC et SOFC) ont une durée de vie supérieure à celles qui fonctionnent à l'aide d'un électrolyte liquide et qui, par conséquent, nécessitent le remplacement de ce liquide,
- les contraintes de volume et de masse : la PEMFC se présente comme la plus compacte (2 kW/litre et 1,4 kW/kg pour la pile seulement et 500 W/litre et par kilogramme pour le système générateur électrique complet),
- le coût attendu : la pile PEMFC sera probablement la moins chère du marché du fait de ses nombreuses applications (environ 50 €/kW pour les applications automobiles à durée de vie limitée à 3000 heures et 500-1000 €/kW pour les applications stationnaires à durée de vie supérieure à 30000 heures).

La Figure I-1 détaille le principe de fonctionnement d'une pile du type « acide à polymère solide » (PEMFC).

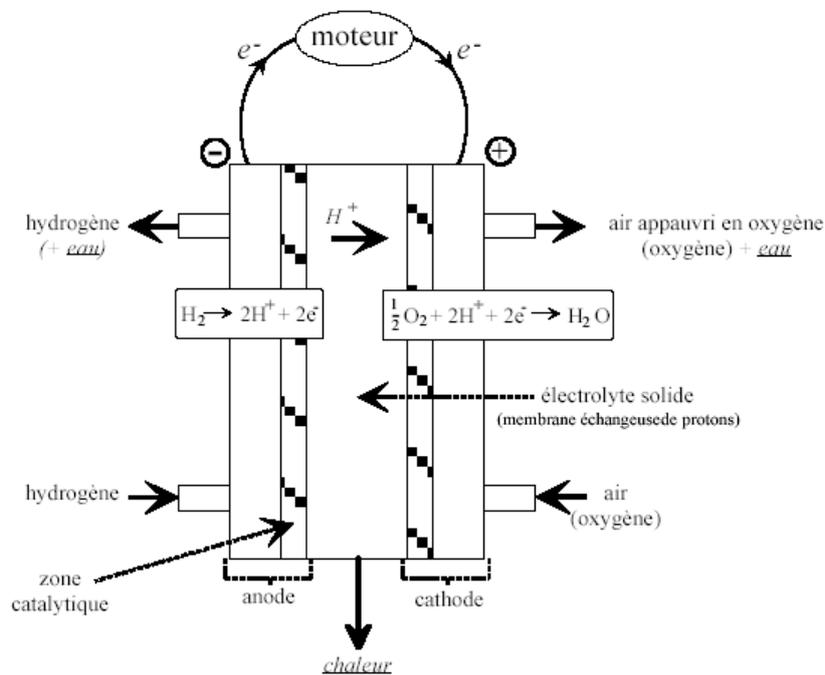


Figure I-1. Schéma de principe d'une pile à combustible PEMFC <sup>8</sup>

<sup>8</sup> AFH2, Mémento de l'Hydrogène, Fiche 5.2.1

### I.3.3 Comparaison des différents types de carburants

Comme le montre la figure I-2 [Das, 2000 ; Das, 2002], les carburants hydrocarbonés actuels rejettent environ la même quantité de CO<sub>2</sub> par unité de puissance, et même les hydrocarbures possédant un pourcentage élevé d'hydrogène n'apportent pas d'amélioration substantielle (moins de 20 % de différence entre les taux d'émission en CO<sub>2</sub> de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Aussi l'hydrogène présente les caractéristiques distinctives d'un carburant sans carbone. Contrairement à celle des hydrocarbures, la combustion de l'hydrogène ne produit aucune molécule toxique comme le monoxyde de carbone, les oxydes de soufre, les acides organiques et le dioxyde de carbone. La combustion de l'hydrogène produit essentiellement de l'eau avec une très faible quantité d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) si l'hydrogène utilisé contient des impuretés.

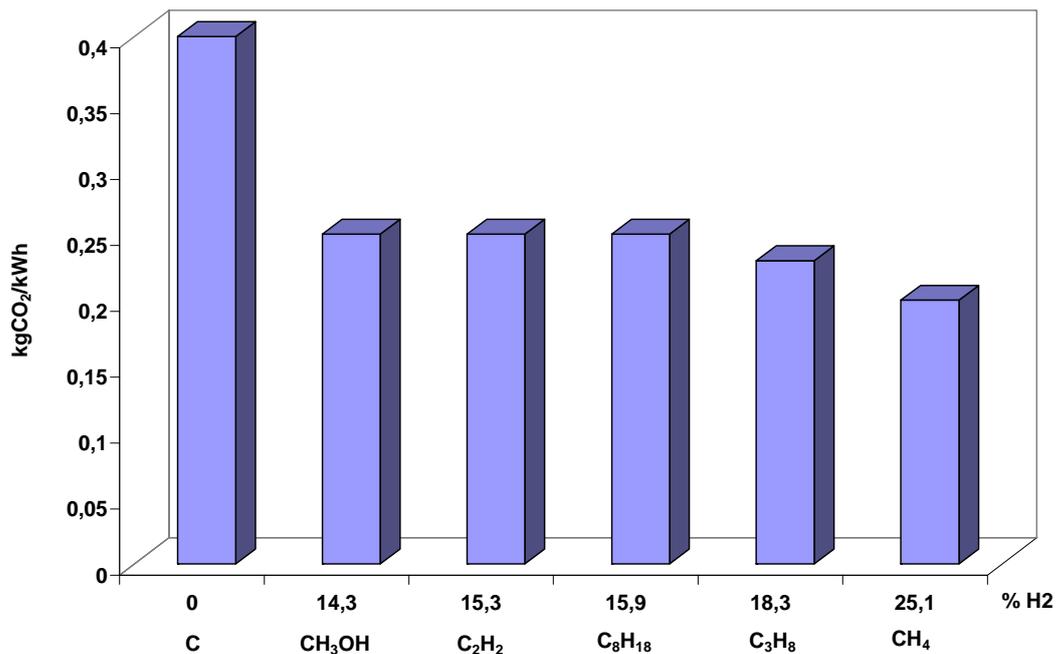


Figure I-2. Emission de CO<sub>2</sub> de carburants conventionnels [Das, 2002]

L'hydrogène possède le pouvoir calorifique le plus élevé. A masse équivalente, la combustion de l'hydrogène produit 2.8 fois plus d'énergie que l'essence. Cependant la faible masse volumique de l'hydrogène est un handicap. Ainsi, en comprimant l'hydrogène de manière à augmenter la masse stockée par unité de volume, l'hydrogène peut se montrer aussi performant que l'essence sur le plan densité énergétique volumique.

Concernant l'aspect sécurité chaque carburant a ses inconvénients et ses avantages et aucune solution ne représente la panacée. Deux paramètres importants donnent à l'hydrogène une forte spécificité : la diffusion élevée dans l'air et la perméabilité des parois des réservoirs à l'hydrogène. On peut noter la vitesse élevée de diffusion de l'hydrogène dans l'air (Tableau I-C) qui aura pour conséquence d'assurer sa meilleure dispersion de l'hydrogène, par rapport à l'essence, et donc d'abaisser facilement sa concentration dans des espaces ouverts ou ventilés. Par contre, la forte perméabilité de la plupart des matériaux d'enveloppe de réservoirs à l'hydrogène peut avoir des conséquences dramatiques. La diffusion de l'hydrogène à travers les parois du réservoir peut en effet conduire à des atmosphères hautement explosives en milieu fermé. Une autre caractéristique liée à la sécurité et dont on doit tenir compte dans l'utilisation de l'hydrogène est sa faible énergie d'inflammation. Celle-ci est en effet dix fois plus faible que celles du gaz naturel ou de l'essence.

	Hydrogène	Gaz naturel	Essence (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )
Masse volumique (kg.Nm <sup>-3</sup> )	0,0899	0,717	730
Pouvoir calorifique inférieur (MJ.kg <sup>-1</sup> )	119,93	44,24	43
Température d'auto-inflammation (K)	858	813	530
Energie minimale requise pour l'inflammation dans l'air (MJ)	0,02	0,29	0,24
Vitesse de diffusion dans l'air (cm.s <sup>-1</sup> )	<2,00	<0,51	<0,17

Tableau I-C. Propriétés thermo-physiques de différents carburants <sup>9</sup>

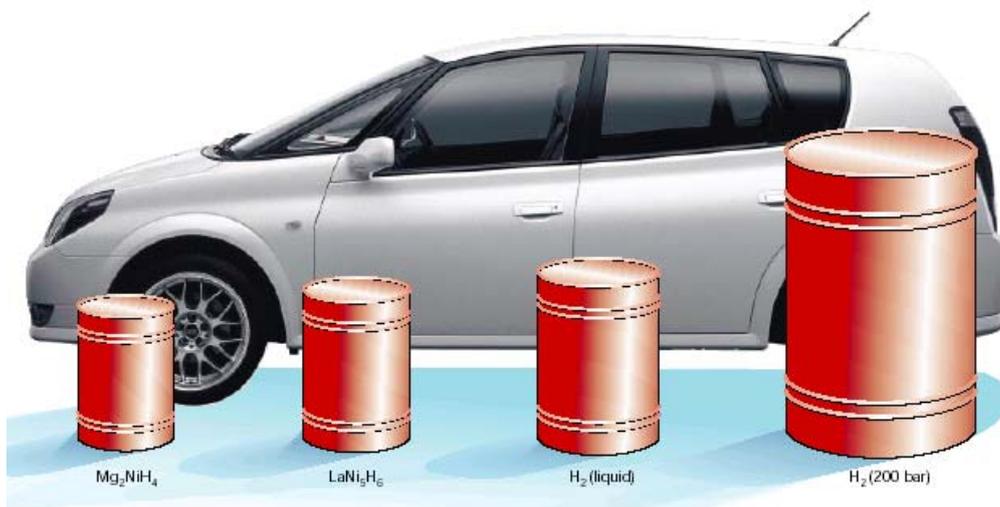
<sup>9</sup> AFH2, Mémento de l'Hydrogène, Fiche 5.2.1

#### 1.4 Les différentes méthodes de stockage de l'hydrogène

Le stockage est une question importante pour faire de l'hydrogène un carburant économiquement compétitif pour les applications mobiles et dans les transports. Il doit se conformer à un grand nombre d'exigences de la part des constructeurs automobiles et des utilisateurs.

Un véhicule roulant à l'hydrogène peut aussi bien brûler l'hydrogène dans un moteur à combustion interne (MCI) avec l'oxygène de l'air, ou le consommer électrochimiquement avec l'oxygène de l'air dans une pile à combustible.

En pratique, un véhicule moderne commercialisable ayant une autonomie de 400 kms consomme environ 24 kg de pétrole dans un moteur à combustion. Pour des performances similaires, 8 kg d'hydrogène sont nécessaire dans la version MCI ou 4 kg d'hydrogène dans le cas d'un véhicule électrique propulsé par une pile à combustible. Dans ce dernier cas l'hydrogène occuperait un volume de 45 m<sup>3</sup> à pression atmosphérique et température ambiante. Ainsi le plus grand défi est de trouver une solution pour diminuer la taille du réservoir d'hydrogène (Figure I-3).



**Figure I-3. Volume de 4 kg d'hydrogène compactés de différentes façons, et comparés relativement à la taille d'une voiture [Schlapbach, 2001]**

L'hydrogène, contrairement aux hydrocarbures, ne se trouve pas à l'état naturel mais est fabriqué par l'homme. Ceci implique un coût supplémentaire qui conduit à un prix final actuel 3 fois plus cher que les produits pétroliers. De plus la méthode de stockage ne doit pas augmenter considérablement le prix de l'hydrogène comme carburant.

La nécessité de la réversibilité des phénomènes de capture et de relargage de l'hydrogène exclue l'utilisation des composés hydrocarbonés covalents comme matériau de stockage car l'hydrogène est libéré à des températures supérieures à 800°C. Les méthodes de stockage intéressantes et développées ci-après sont la compression, la liquéfaction, les hydrures métalliques et la physisorption. La physisorption sur des matériaux carbonés est détaillée dans le chapitre II puisqu'elle constitue l'objet de cette thèse.

#### I.4.1 Stockage par compression à haute pression

C'est actuellement la méthode la plus simple, la plus utilisée et la plus efficace pour stocker de l'hydrogène jusqu'à 200 bars. Cependant la densité énergétique est trop faible pour satisfaire la demande en carburant dans des applications mobiles. Le dimensionnement des réservoirs, qui est basé sur les approches d'ingénierie classique, n'est pas encore optimisé : les réservoirs sont actuellement surdimensionnés ; il y a une utilisation peu efficace des matériaux et une durée de vie des réservoirs peu optimisée.

##### I.4.1.1 Principe de la compression

Afin de calculer précisément le travail de compression de l'hydrogène, la connaissance d'une équation d'état appropriée et d'une équation calorifique est nécessaire, mais ce sont des informations difficilement accessibles. Afin de passer outre ces obstacles et de simplifier les calculs, nombre de chercheurs considèrent la compression de l'hydrogène comme un processus isentropique. On suppose donc qu'il n'existe aucun échange de chaleur entre le compresseur et l'environnement et que le processus de compression est réversible.

Le travail de compression adiabatique d'une mole d'hydrogène considérée parfaite est :

$$W_{\Delta S \rightarrow 0, idéal} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R T_1 \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad \text{I-2}$$

où

W [J/kg]	travail spécifique de compression
P <sub>1</sub> [Pa]	pression initiale
P <sub>2</sub> [Pa]	pression finale
T <sub>1</sub> [K]	température de l'hydrogène à la pression P <sub>1</sub>

$\gamma$  [-] rapport des chaleurs spécifiques, ou coefficient adiabatique

Par exemple, pour l'hydrogène et le méthane, les coefficients adiabatiques et les volumes spécifiques initiaux ( $V_0$ ) sont :

$$\text{H}_2 \quad \gamma = 1,41 \quad V_0 = 11,11 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$\text{CH}_4 \quad \gamma = 1,31 \quad V_0 = 1,39 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Pour la compression adiabatique de l'hydrogène diatomique et du méthane penta-atomique à partir de la pression atmosphérique, l'énergie consommée est montrée Figure I-4. Clairement, la compression de l'hydrogène réclame beaucoup plus d'énergie par kilogramme que celle du méthane.

Cependant, comme la compression adiabatique n'est pas un processus réversible, une divergence du modèle idéal est prise en compte par l'introduction d'une efficacité isentropique de compresseur. Ainsi le travail réel de compression est donné par la relation suivante :

$$W_{\text{réel}} = \frac{W_{\Delta S \rightarrow 0}}{\eta_{\text{adiabatique}}} \quad \text{I-3}$$

où  $\eta_{\text{adiabatique}}$  est l'efficacité du procédé adiabatique qui est typiquement de l'ordre de 75-85% [Drnevich, 2003].

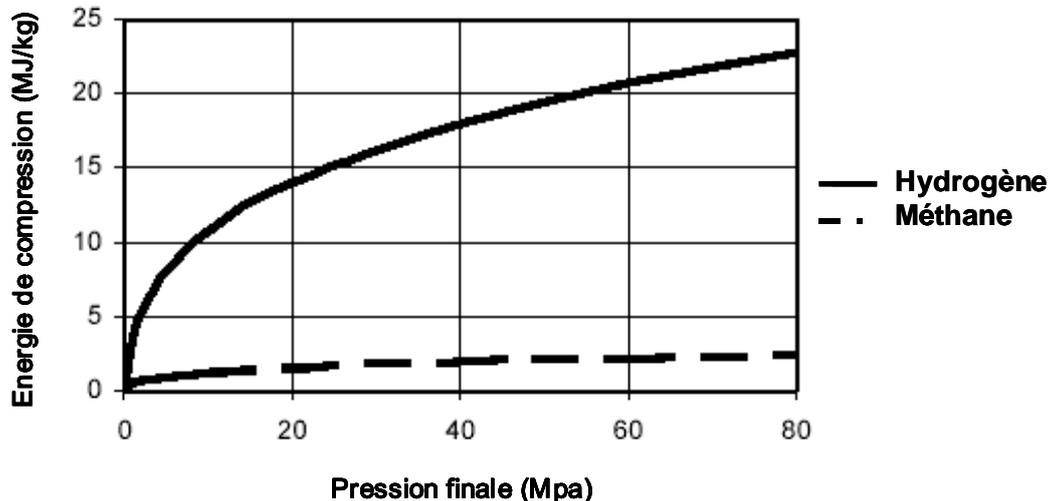


Figure I-4. Travail de compression adiabatique en fonction de la pression finale dans les cas de l'hydrogène et du méthane [Dresselhaus, 1999]

Le travail requis pour la compression de l'hydrogène dépend de la pression initiale (pression de suction) : plus la pression de suction est élevée, plus la demande en énergie pour la compression est faible. En d'autres mots, beaucoup moins d'énergie est demandé pour

augmenter la pression d'hydrogène de 350 bars à 700 bars que pour le compresser de la pression atmosphérique à 350 bars. Cette relation entre le travail et la pression met bien en évidence les avantages de rendement énergétique qu'offrent des méthodes de production d'hydrogène qui le délivrent sous haute pression, comme les électrolyseurs pressurisés et les reformeurs. Selon la thermodynamique, le procédé de la compression réelle se passe dans des conditions intermédiaires entre les conditions théoriques d'une compression isotherme et d'une compression isentropique, qui représente les limites inférieures et supérieures du travail de procédés de compression réversibles respectivement [Eastop, 1998]. La compression réelle est mieux décrite par la thermodynamique en utilisant un chemin polytropique réversible, où  $PV^n$  est constant.  $n$  est l'indice polytropique qui dépend de la nature du gaz et du processus de compression. Quand l'indice polytropique,  $n$ , est plus grand que  $\gamma$ , de la chaleur est fournie au gaz durant la compression. Au contraire, quand  $n < \gamma$ , de la chaleur est rejetée par le gaz durant la compression. Si  $n$  vaut  $\gamma$ , nous avons alors une compression isentropique. Le travail d'une compression polytropique d'une mole d'hydrogène d'une pression de suction  $P_1$  à une pression de décharge  $P_2$  est :

$$W_{polytropique} = \frac{n}{n-1} RT_1 \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] \quad \text{I-4}$$

Comme dans le cas d'une compression isentropique, le travail réel de la compression est supérieur au travail calculé ci-dessus. Le travail réel peut être calculé lorsque la valeur de l'efficacité polytropique du processus,  $\eta_p$ , est connue. L'efficacité polytropique est souvent l'efficacité rapportée par les fournisseurs d'équipement et peut être utilisée pour relier l'indice polytropique ( $n$ ) au rapport des chaleurs spécifiques ( $\gamma$ ) [Eldridge, 2003] :

$$n = \frac{\eta_p \gamma}{1 + \eta_p \gamma - \gamma} \quad d'où \quad \frac{n}{n-1} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \eta_p \quad \text{I-5 et I-6}$$

Comme montré sur la Figure I-5 le travail requis pour une compression isotherme est inférieur à celui correspondant à une compression isentropique (ou polytropique) pour un ratio de compression et une pression initiale donnés. De plus, comme la compression de l'hydrogène est un processus polytropique, la température du gaz change durant le processus de  $T_1$  à  $T_2$  selon l'équation suivante :

$$T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad \text{I-7}$$

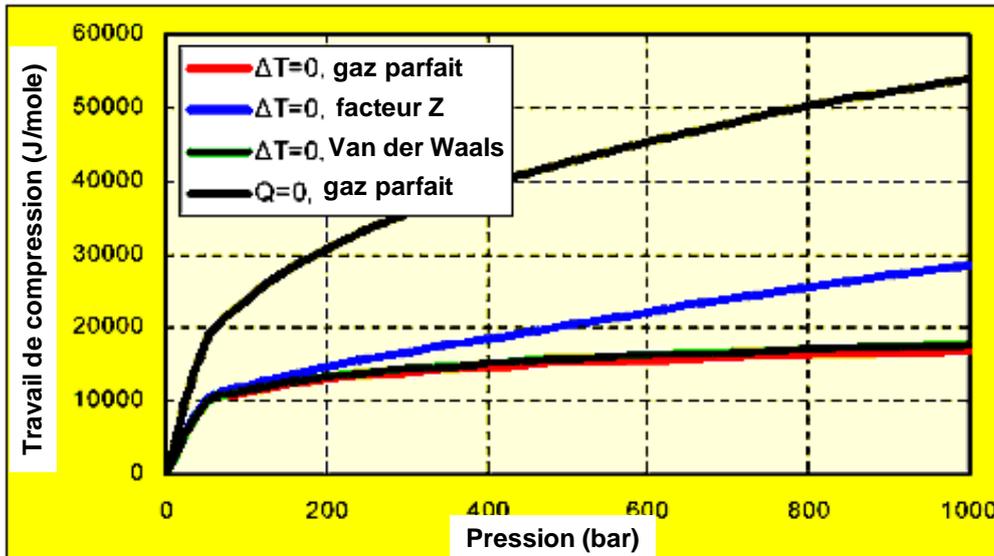


Figure I-5. Travail de compression d'après différentes hypothèses : conditions isothermes ( $\Delta T=0$ ) considérant que l'hydrogène se comporte comme un gaz parfait (rouge), un gaz de Van der Waals (vert), et un gaz compressible en utilisant le facteur Z (bleu) ; et en compression adiabatique ( $Q=0$ ) en considérant que l'hydrogène est un gaz parfait (noir) [Tzimas, 2003]

Des compresseurs agissant en plusieurs étages avec un refroidissement interne opèrent entre les deux cas extrêmes des compressions isothermes et adiabatiques (Figure I-6).



Figure I-6. Compresseurs à flux radial (multi-étages)

Pour une pression finale de 20 Mpa, l'énergie réelle requise pour une compression multi-étages correspond à 8% environ de l'énergie PCS contenue dans l'hydrogène. Ce pourcentage devient 12% pour une compression à 70 Mpa. Cependant ces chiffres ne prennent pas en compte les pertes électromécaniques dans le système d'alimentation. Ces pertes électromécaniques représentent de l'ordre de 10% (5% mécanique et 5% électrique) du PCS de la quantité d'hydrogène comprimée. La dépense énergétique, au niveau du compresseur et

de son alimentation, pour comprimer à 70 MPa une quantité donnée d'hydrogène se monte donc à 22% (12+10). Si on tient compte du fait que l'électricité utilisée pour alimenter le compresseur provient d'une centrale électrique qui présente des rendements de 40%. L'énergie de source primaire (hydrocarbure ou charbon) nécessaire à la compression d'une quantité donnée de H<sub>2</sub> à 70 MPa représente alors 35% du PCS de cette quantité.

#### *1.4.1.2 Les réservoirs adaptés au stockage par compression*

Selon le programme européen EIHP (European Integrated Hydrogen Project, [www.eihp.org](http://www.eihp.org)), qui a en charge le développement des standards de régulations pour les tests d'hydrogène et les certifications des composants et des systèmes utilisant l'hydrogène, les réservoirs de stockage d'hydrogène sont classés en quatre types :

*Type I* : tous métalliques

*Type II* : liner portant métallique enveloppé de filaments continus imprégnés de résine

*Type III* : liner non-portant métallique axial enveloppé circulairement de filaments continus imprégnés de résine

*Type IV* : liner non-portant non-métallique axial enveloppé circulairement de filaments continus imprégnés de résine

Le système de stockage le plus léger et perfectionné dans le cas du gaz comprimé consiste en un réservoir, qui est un système en composite utilisant un liner axial, ne supportant pas la charge, métallique (Type III) ou plastique (Type IV) et enveloppé circulairement de filaments continus imprégnés de résine. Leur structure utilise sur deux composants fondamentaux : le liner, qui sert essentiellement de barrière de perméation à l'hydrogène et l'élément composite qui assure l'intégrité mécanique du réservoir.

Quelques compagnies européennes travaillant dans ce domaine utilisent leur expérience du gaz naturel comprimé pour développer des réservoirs composite de stockage de l'hydrogène comprimé. Il y a par exemple : Dynetek GmbH, une filiale de Dynetek Industries, travaillant sur des réservoirs cylindriques en acier inoxydable de Type II ; Composites Aquitaines (Groupe EADS) en France ; le CEA et Ullit en France, et aussi COMAT GmbH en Allemagne qui développent des cylindres de Type IV.

Une pression d'environ 700 bars est nécessaire pour satisfaire les besoins relatifs aux applications mobiles. Les industriels se sont fixés comme but de construire des cylindres capables de supporter des pressions jusqu'à 700 bars et pesant 110 kg afin d'atteindre des densités massiques de 6% et des densités volumétriques de 30 kg/m<sup>3</sup>. La densité de l'hydrogène reste cependant basse comparée à celle obtenue lors de la cryo-adsorption et les coûts élevés de la compression et du réservoir peuvent entraver sa commercialisation. Un rapport de la compagnie Linde estime que le coût de l'hydrogène comprimé est supérieur à celui de l'hydrogène liquide. De plus, la sécurité des cylindres pressurisés est un point des plus importants surtout dans les régions très peuplées.

## I.4.2 Stockage par liquéfaction cryogénique

### *I.4.2.1 Principe de la liquéfaction de l'hydrogène*

La méthode de liquéfaction la plus simple est le cycle de Linde pré-refroidit également appelé cycle de Joule-Thomson. Initialement, le gaz est comprimé à température ambiante. Il est ensuite refroidit, à 80 K par un flux à contre-courant d'azote liquide. Des échangeurs de chaleur sont utilisés pour abaisser la température encore plus de l'hydrogène en transférant la chaleur du flux d'hydrogène au flux froid d'hydrogène recyclé (cf. figure I-7). Pour une pression de travail donnée, la réduction de température doit permettre d'atteindre la température d'inversion en deçà de laquelle une détente adiabatique conduit à une diminution de la température. Finalement, le gaz comprimé et refroidi passe au travers d'une vanne d'étranglement ou détendeur mécanique où une détente isenthalpique a lieu jusqu'à la pression ambiante en produisant de l'hydrogène liquide. L'hydrogène liquide est soustrait et le gaz frais est renvoyé au compresseur via les échangeurs de chaleur (Figure I-7).

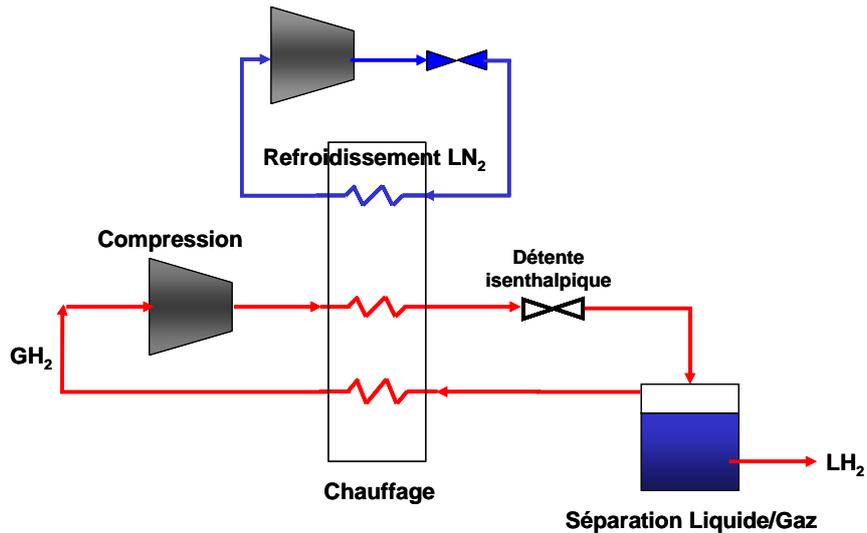


Figure I-7. Le cycle de Linde pré-refroidi à l'azote liquide [Zemansky, 1997]

L'effet Joule-Thomson (JT) est d'un intérêt particulier dans le processus de liquéfaction. En faisant passer un gaz réel dans une vanne adiabatique, la pression chute avec un changement de sa température. La température peut augmenter ou diminuer selon la nature du gaz et sa température initiale. La courbe d'inversion de Joule-Thomson dans le cas de l'hydrogène est présentée en Figure I-8. A des températures inférieures au point d'inversion l'hydrogène se refroidit quand il se détend, alors que pour des températures supérieures au point d'inversion, la température de l'hydrogène augmente lors d'une expansion.

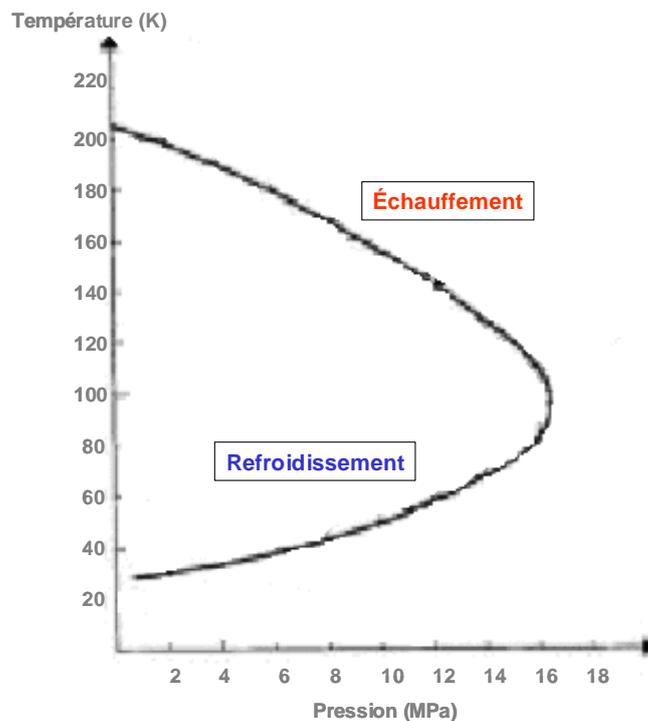


Figure I-8. Courbe d'inversion de Joule-Thomson pour l'hydrogène [Zemansky, 1997]

La liquéfaction est une méthode très demandeuse en énergie. Théoriquement, seulement 14,2 MJ/kg<sub>LH2</sub> doivent être soustraits pour refroidir l'hydrogène gazeux de 298 K à 20,3 K et condenser le gaz à 20,3 K à pression atmosphérique. Cette analyse inclut l'énergie nécessaire pour l'élimination de la chaleur dégagée par la conversion para-ortho des spins de l'hydrogène à basses températures.

Une usine de liquéfaction de taille moyenne de Linde Gas AG à Ingolstadt en Allemagne produit 182 kg<sub>LH2</sub>/h avec une consommation spécifique d'énergie d'environ 54 MJ/kg<sub>LH2</sub>, alors que la plus grande usine américaine demande 36 MJ/kg<sub>LH2</sub> pour liquéfier l'hydrogène. Avec ce type de procédé l'effet de taille a un impact important sur le coût final de l'hydrogène.

#### *1.4.2.2 Les réservoirs adaptés au stockage cryogénique*

Les réservoirs cryogéniques utilisés pour stocker l'hydrogène liquide, appelés quelque fois cryostats, sont des systèmes à double paroi métallique avec une isolation au sein de cette double paroi.

Le stockage cryogénique, grâce à sa faible pression de travail comparée à celle des systèmes haute pression, permet de réduire le poids et améliorer les performances de ces systèmes en utilisant des nouveaux matériaux composites. Avec de tels systèmes, l'énergie massique spécifique stockée peut être similaire à celle de réservoirs traditionnels de carburant.

Cependant une grande attention doit être portée au design du réservoir afin d'assurer la protection contre tout échange possible de chaleur, et empêcher ainsi l'évaporation de l'hydrogène (phénomène de « boil-off »). Ce phénomène ne peut être évité, mais seulement minimisé. Si un véhicule, équipé d'un tel système, n'est pas utilisé pendant une courte durée (3 jours environ) la pression augmentera sous l'effet d'apport de chaleur. Une pression critique est finalement atteinte et déclenche des pertes inacceptables d'hydrogène par évaporation. Cette situation peut être améliorée en utilisant un système de refroidissement (développé par Linde AG) qui peut minimiser les pertes par évaporation. La durée critique de non utilisation avant que le phénomène de boil-off n'ait lieu peut être étendue à 12 jours et plus [Tzimas, 2003].

#### I.4.2.3 Les limites du stockage par liquéfaction cryogénique

La liquéfaction cryogénique rencontre des difficultés liées au faible rendement énergétique du procédé de liquéfaction et à la complexité accompagnant la mise en œuvre de technologies fonctionnant à des températures aussi basses que celle du point d'ébullition de l'hydrogène. Le travail théorique nécessaire pour liquéfier de l'hydrogène gazeux à température ambiante est 3,23 kWh/kg [Zhou, 2005]. L'évaporation de l'hydrogène liquide au sein d'un tube cryogénique (21.2 K) est une perte inévitable même avec une isolation parfaite. La réaction exothermique de conversion de l'ortho- en para-hydrogène fournit une source de chaleur d'évaporation. La chaleur de conversion est de 519 kJ/kg à 77 K et 523 kJ/kg à température inférieure à 77 K, ce qui est supérieur à la chaleur latente d'évaporation (451.9 kJ/kg) de l'hydrogène normal au point normal d'ébullition. Ainsi l'hydrogène liquide ne peut être stocké que dans un système ouvert ou bien la pression dans un système clos peut atteindre 10000 bars à température ambiante. La quantité relativement importante d'énergie nécessaire à la liquéfaction et l'évaporation continue de liquide limite cette méthode de stockage à des applications où le coût n'est pas un facteur important et au cours desquelles l'hydrogène est consommé rapidement, comme lors des applications aériennes ou spatiales.

#### I.4.3 Stockage par absorption sur des hydrures métalliques

Un hydrure métallique classique de formule générique  $A_xB_y$  est composé de deux éléments. L'élément A est habituellement une terre rare ou un métal alcalino-terreux et tend à former un hydrure stable. L'élément B est souvent un métal de transition et forme seulement des hydrures instables. Le nickel est souvent utilisé comme élément B car il est un excellent catalyseur de la dissociation de l'hydrogène. Les hydrures métalliques agissent comme des éponges absorbant l'hydrogène gazeux. Au travers d'une réaction chimique, des composés solides métalliques hydrogénés sont formés, sous une pression d'hydrogène, et de la chaleur est libérée. Les molécules d'hydrogène sont d'abord absorbées à la surface et ensuite dissociées en atomes individuels. Les métaux sont associés en alliages afin d'optimiser le poids du système et la température à laquelle l'hydrogène peut être disponible. Plusieurs cycles d'absorption/désorption peuvent être mis en œuvre sans perte de capacité de stockage [Schlapbach, 2001]. Les hydrures sont susceptibles d'être de bons candidats au regard de leurs performances et cinétiques, particulièrement lorsqu'ils présentent de hautes

capacités de stockage et une réversibilité dans la gamme de température 270-360 K et à des pressions de 1 à 10 bars (Figure I-9).

Les hydrures métalliques peuvent être classés en :

- hydrures métalliques interstitiels : offrant une capacité de stockage de 1.8wt% (pourcentage d'hydrogène par masse d'adsorbant) à 333-343 K [Joubert, 2002] et [Akiba, 2002], ou plus élevée (3wt%) pour l'alliage Zr-Ti-Ni quasi-cristallin [Viano, 1995 ;Eliaz, 2000] mais avec une cinétique de désorption d'hydrogène assez faible (faible réversibilité),
- poudres activées riches en magnésium : atteignant en laboratoire jusqu'à 5-6wt% à 533-553 K et 1 bar mais leur cinétique doit être améliorée,
- complexes d'hydrures de métaux légers (alanates et leurs isostructures,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaAlH}_4$ ) : ils absorbent 5 à 8wt% mais le processus d'absorption/désorption n'est pas totalement réversible. Des complexes d'hydrures dopés au Ti ou Zr, éléments qui catalysent la désorption, sont considérés comme les plus prometteurs de cette catégorie [Petrovic, 2002]. Les alanates sont de bons candidats à l'échelle de laboratoire pour la conception de réservoir de stockage d'hydrogène car ils peuvent atteindre 5wt%, à 453 K et 1 bar, mais leur cinétique d'absorption/désorption doit être perfectionnée, via les lacunes de distorsion [Bogdanovic, 2002].

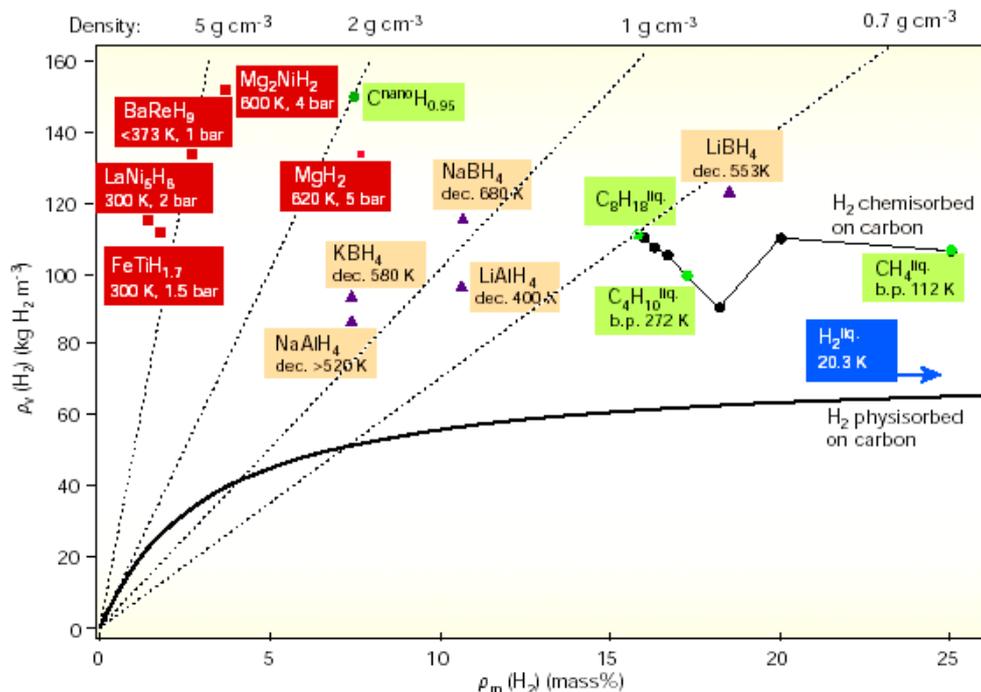


Figure I-9. Quantité d'hydrogène stockée par unité de volume et de masse. Comparaison des performances des hydrures métalliques, des nanotubes de carbone, pétrole et autres hydrocarbures [Schlapbach, 2001]

Quelques hydrures métalliques absorbent et désorbent les atomes d'hydrogène à température ambiante et proche de la pression atmosphérique [Nasrallah, 1997 ; Areal, 2003]. La densité volumique des atomes d'hydrogène présents dans les vides interstitiels est extrêmement élevée. Une valeur de  $115 \text{ kg/m}^3$  a été atteinte avec  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ . Cependant la densité massique est limitée généralement à 3 wt%. Par exemple, dans le cas du  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$  la densité gravimétrique est seulement de 1.4 wt%. Ainsi l'attention s'est portée sur des hydrures formés par des métaux légers et le magnésium est devenu le métal le plus étudié [Langmi, 2003].

#### I.4.4 Stockage dans les milieux poreux non métalliques

Les systèmes poreux comparés aux milieux gazeux et liquides offrent l'avantage d'une pression de stockage plus faible, d'une sécurité accrue, d'une flexibilité de conception et efficacité de stockage volumétrique raisonnable. Cependant il n'y a pas encore de solution à court terme aux problèmes de coût et de poids, et de gestion de la thermique associée à cette option. Les matériaux composant cette catégorie sont :

- Les matériaux à base de carbone, les nanotubes, nanofibres, charbons actifs, fibres activées, les poudres, les charbons dopés et les alliages de nitrure de bore cubique,
- les polymères, zéolites, les silicas (aérogels) et silicium poreux.

### ***1.5 Coût du stockage de l'hydrogène***

#### I.5.1 Coût du stockage haute pression

Le coût du gaz comprimé augmente avec sa pression de stockage et le volume considéré. Un stockage opérant à 140 bars coûte environ 310 euros/kg d'hydrogène stocké. Le coût atteint 1650 euros/kg s'il est effectué à 540 bars (Figure I-10).

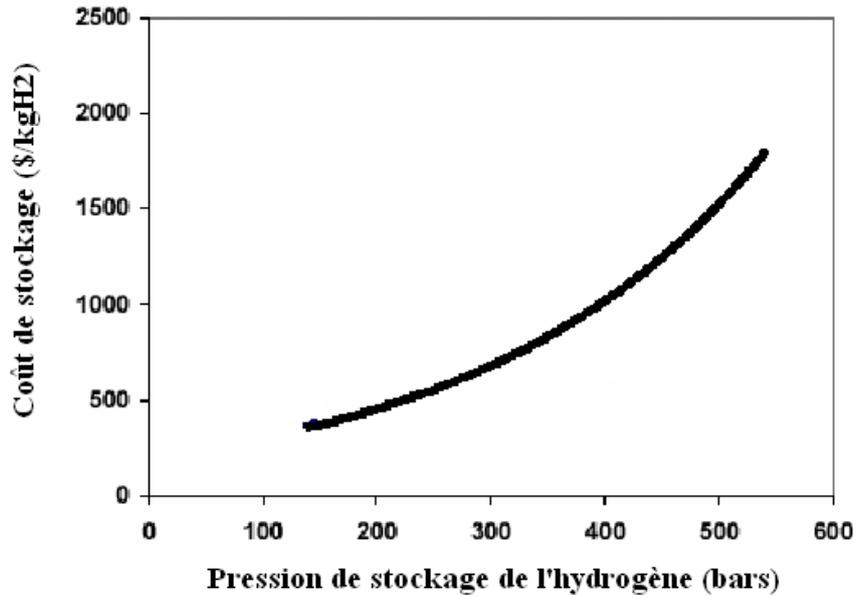


Figure I-10. Coût du stockage d'hydrogène par compression [Tzimas, 2003]

De plus, un réservoir cylindrique en acier d'un volume de 765 l et fonctionnant à 415 bars coûterait 10200 euros, ce qui conduit à un prix spécifique d'environ 500 euros/kg de capacité de stockage [Mayers, 2002]. Le coût d'un réservoir similaire adapté au stockage du gaz naturel serait de l'ordre de 390 euros/kg de gaz stocké. La principale différence entre ces deux coûts proviendrait des volumes de production actuelle. Une utilisation plus massive de l'hydrogène ramènerait son coût au niveau de ce lui du gaz naturel. Enfin un réservoir entièrement en composites d'un volume de 150 l coûte 3200 euros. C.E.G. Pedro et V. Putsche [Pedro et Putsche, 1999] ont estimé le coût global du procédé de stockage, défini comme la somme du capital et des coûts de main d'œuvre divisés par la production annuelle d'hydrogène (Figure I-11).

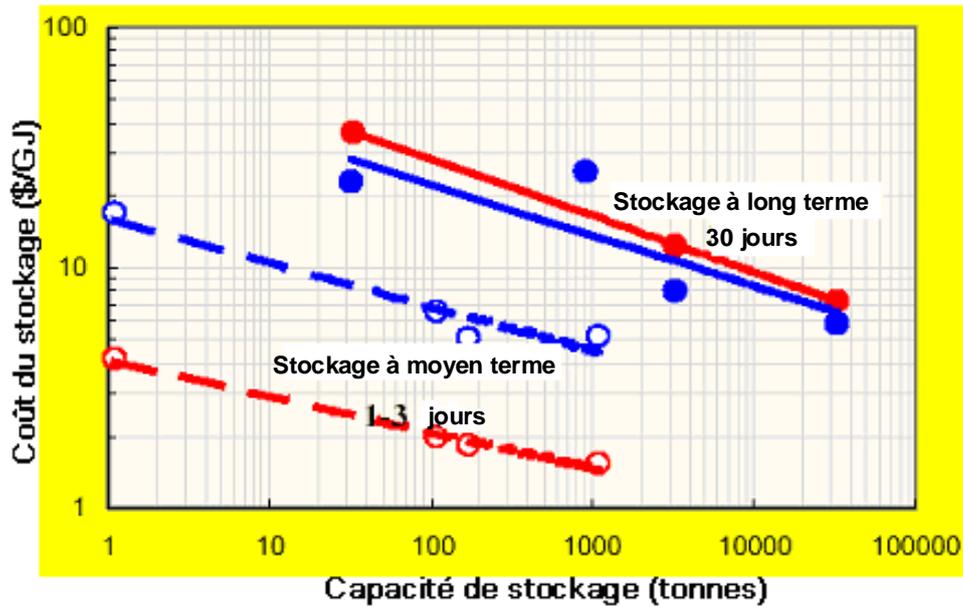


Figure I-11. Coûts des procédés de stockage en compression (rouge) et sous forme liquide (bleu) pour des stockages à court terme (1-3 jours) et à long terme (30 jours) [Pedro et Putsche, 1999]

### I.5.2 Coût du stockage sous forme liquide

Le montant d'un système de stockage cryogénique varie entre 16 et 3560 euros/kg selon la capacité de stockage, dans le cas de stockages stationnaires. Le stockage de l'hydrogène liquide est une méthode plus onéreuse que l'hydrogène comprimé dans le cas des stockages à court terme, mais devient avantageuse lors des stockages à long terme (Figure I-11). En effet, la consommation d'énergie peut compter pour 60 % à 80 % du coût total lors de stockage à court terme et seulement entre 30 à 60 % pour des stockages à long terme.

Finalement, il est difficile d'estimer le coût du stockage pour des applications embarquées étant donné que les systèmes existants ne sont qu'au stade de prototype. Cependant il est avancé la fourchette de 1000-2000 euros/GJ [Langmi, 2002].

### I.5.3 Coût des hydrures métalliques

Il existe certaines incertitudes autour du coût du stockage de l'hydrogène utilisant les hydrures métalliques car cette technique n'en est qu'à ces débuts comme peut l'être le stockage par adsorption sur charbon actif. Le montant total d'un système de stockage utilisant les hydrures métalliques est dicté en grande partie par le coût du matériau lui-même. Quelques chiffres

sont donnés tout de même pour les hydrures métalliques. Ils varient entre 3300 et 15000 euros/GJ. Le prix du stockage est compris quant à lui entre 2,3 et 6 euros/GJ. Le stockage embarqué pourrait coûter entre 3300 euros et 5500 euros/GJ [Langmi, 2002].

## ***1.6 Conclusions***

Les différentes méthodes de stockage envisagées permettent chacune de satisfaire la demande de carburant nécessaire à une application mobile. Cependant des inconvénients majeurs sont rencontrés dans chacune de ces méthodes, comme la très haute pression et le poids des réservoirs dans le cas de la compression, le coût et la limitation dans le temps pour la liquéfaction et la densité massique dans le cas de l'absorption sur des hydrures métalliques. L'utilisation de matériaux carbonés permettant la physisorption peut éviter quelques-uns de ces inconvénients. En effet les matériaux carbonés ont une faible masse comparée à celle des hydrures métalliques, ils permettent de réduire la pression de stockage et peuvent adsorber à des températures relativement peu difficiles à atteindre. Ainsi dans le chapitre qui suit nous présenterons le phénomène d'adsorption et les modèles mathématiques correspondants. L'écoulement dans un lit poreux fixe sera aussi traité.



## **Chapitre II : L'adsorption et sa modélisation**



## II. L'adsorption et sa modélisation

La capacité des solides poreux à adsorber de manière réversible de grandes quantités de vapeur a été découverte au XVIII<sup>e</sup> siècle et des expériences ont été réalisées très tôt par Scheele et Fontana. Mais l'application de cette propriété à la séparation et à la purification industrielle est récente. La plus connue des applications d'un tel procédé est l'utilisation d'une colonne adsorbante, remplie d'un adsorbant hydrophile adapté comme dessiccateur afin d'éliminer toute trace d'humidité d'un gaz ou d'une vapeur.

### II.1 Introduction au processus d'adsorption

#### II.1.1 Adsorption physique et caractérisation des adsorbants poreux

Lorsqu'on évoque le phénomène d'adsorption il est indispensable de distinguer la physisorption, impliquant des forces intermoléculaires faibles, et la chimisorption qui conduit à la formation de liaisons covalentes entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant. Bien que cette distinction soit conceptuellement utile, il y a beaucoup de cas intermédiaires et il n'est pas toujours possible de catégoriser un système de manière univoque.

<b>Adsorption physique</b>	<b>Adsorption chimique</b>
Chaleur d'adsorption basse (entre le tiers et la moitié de la chaleur latente de vaporisation)	Chaleur d'adsorption élevée (supérieure à 2 ou 3 fois la chaleur latente de vaporisation)
Faiblement spécifique	Hautement spécifique
Monocouche ou multicouche. Pas de dissociation des espèces adsorbées. Significative seulement à relativement basse température.	Uniquement monocouche. Peut entraîner une dissociation. Possible sur une large gamme de températures.
Rapide, non activée, réversible. Pas de transfert d'électrons bien qu'une polarisation de l'adsorbât soit possible.	Activée, peut être lente et irréversible. Transfert d'électrons conduisant à la formation de liaisons entre l'adsorbât et la surface.

**Tableau II-A. Comparaison des phénomènes de physisorption et de chimisorption**

La plupart des procédés de stockage par adsorption implique un phénomène de physisorption plutôt que de chimisorption, c'est pourquoi nous nous focaliserons sur l'adsorption physique.

Brunauer et al. ont classé les isothermes de physisorption en 5 catégories (Figure II-1).

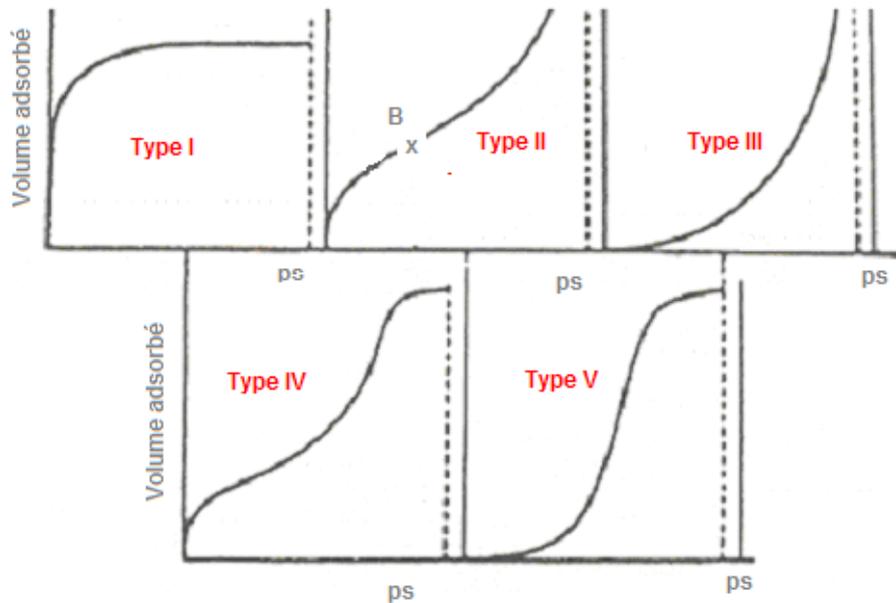


Figure II-1. Classification des différents types d'isothermes d'adsorption selon Brunauer *et al.* [Brunauer, 1940]

Type I: C'est une courbe de Langmuir (logarithmique) simple et complète. L'isotherme de ce type est caractérisée par l'existence d'une asymptote horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants possédant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est faible.

Type II: L'isotherme d'adsorption de ce type est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre: cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que cette isotherme d'adsorption est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire. Le point B (point d'inflexion) arrive habituellement aux alentours du remplissage complet de la première monocouche adsorbée, et, avec l'augmentation de la pression relative, les couches suivantes sont remplies jusqu'à ce que, à saturation, le nombre de couches soit infini.

Type III: Ces isothermes sont caractérisées principalement par des chaleurs d'adsorption égales ou inférieures à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbât. Ainsi, au cours du processus, l'adsorption complémentaire est facilitée parce que l'interaction de l'adsorbât avec une couche adsorbée est plus grande que l'interaction avec la surface adsorbante.

Type IV: Comme pour le type II, l'inflexion du type IV arrive généralement près de la fin de la première monocouche. L'isotherme d'adsorption du type IV a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0.42 dans le cas de l'adsorption de l'azote à 77 K) ; pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion) : cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire.

Type V: Les isothermes de type V résultent d'un faible potentiel d'interaction adsorbât-adsorbant semblable aux isothermes de type III. Cependant, les isothermes de type V sont aussi associées aux pores dans la même gamme que ceux du type IV.

Selon la classification IUPAC [Ruthven, 1984; Sircar, 1985] la limite supérieure de la largeur d'un micropore est d'environ 2 nm. Une propriété caractéristique des adsorbants microporeux est qu'ils donnent des isothermes de type I (Figure II-1). Le trait caractéristique est le long plateau, presque horizontal, qui s'étend à travers tout l'intervalle de pression jusqu'à  $p/p_s \rightarrow 1$ . Cette forme est généralement considérée comme indicative d'une petite surface externe et l'absence de toute mésoporosité significative.

Ces micropores sont remplis de manière réversible dans l'intervalle de  $p/p_s$  inférieur à celui correspondant au début de la condensation capillaire, mais les mécanismes mis en œuvre dans le remplissage des micropores sont sujets à discussion. Il semble que le procédé de remplissage des micropores est dépendant de deux paramètres :

- Le rapport de la largeur du pore sur le diamètre moléculaire :  $w/d$
- La forme du pore

La proximité importante des murs des pores au sein des micropores les plus étroits augmente les interactions adsorbant/adsorbât. Elle est responsable de la déformation de la partie initiale de l'isotherme. Si la largeur du pore est du même ordre de grandeur que le diamètre moléculaire, les interactions amènent à un remplissage complet des pores à des pressions

relatives  $p/p_s$  basses. Dans les pores en forme de fente, l'augmentation de l'énergie d'adsorption devient peu significative au-delà d'une largeur de pore environ égale à  $2d$ , alors que dans le cas de pores cylindriques cette augmentation peut s'étendre jusqu'à des diamètres de pores de 3 à  $4d$ .

Le remplissage de ces pores de taille moléculaire, qui est associé à la distorsion à basses pressions relatives, a été appelé « remplissage microporeux primaire ». Les micropores plus larges sont remplis par un procédé « secondaire » ou coopératif, à des rapports  $p/p_s$  plus élevés.

Le fait que beaucoup d'isothermes de type I semblent obéir à la forme la plus simple de l'équation de Langmuir sur un large intervalle de pression, a été la confirmation pendant de longues années du modèle de Langmuir. D'après ce dernier, le plateau limitant reflète l'adsorption monocouche sur les parois des pores.

Un test plus rigoureux de la conformité d'une isotherme expérimentale à l'équation de Langmuir, consiste en la représentation du rapport  $\theta/p(1-\theta)$  en fonction de  $\theta$ . De tels graphes du « quotient de Langmuir » ont été construits par Barrer (1978) pour l'adsorption de différents gaz sur des zéolites. Dans quelques cas le rapport demeure presque constant sur une grande échelle de  $\theta$ , mais une variation significative est, en général, observée surtout à basses températures. De plus, même ce test est insuffisant pour valider le modèle, car l'équation de Langmuir (équation II-1) contient les deux constantes,  $n_o$  et  $b$ , qui ne peuvent être évaluées indépendamment l'une de l'autre.

Il est maintenant généralement accepté qu'il n'y a pas de raison particulière pour que les isothermes obtenues sur des solides microporeux doivent se conformer au mécanisme classique de Langmuir de manière plus intime que celles de matériaux non-poreux ou mésoporeux. En fait, la majeure partie des preuves soutient que la prise maximum d'adsorbant est le volume microporeux accessible plutôt que la surface interne [Gregg, 1982].

Dans le contexte de la séparation des gaz, il est courant d'employer une équation de la forme de Langmuir où les coefficients sont définis de manière empirique. Ainsi nous pouvons écrire :

$$\frac{n}{n_o} = \frac{bp}{1+bp} \quad \text{II-1}$$

où  $n_o$  est le nombre maximal de moles adsorbées et  $b$  est défini de la façon suivante :

$$b = b_o \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{II-2}$$

où  $Q$  est la chaleur d'adsorption.

### II.1.2 Chaleur isostérique d'adsorption

La chaleur d'adsorption reflète le changement d'enthalpie avant et après adsorption. Elle est donc une mesure de la force des interactions entre les molécules de gaz et la surface de l'adsorbant [Zhou et al., 2004 ; Kojima et al., 2005 ; Radoslaw et al., 2004].

La chaleur isostérique d'adsorption ( $Q_i$ ) d'un composant  $i$  d'un mélange de gaz parfaits à un taux de chargement spécifique,  $n_i$ , est défini par [Sircar, 2005] :

$$Q_i = -RT^2 \left[ \frac{\partial \ln p_i}{\partial T} \right]_{n_i} \quad \text{II-3}$$

où  $p_i = py_i$  est la pression partielle de la phase gazeuse du composant  $i$  en équilibre avec la phase adsorbée ayant un chargement spécifique,  $n_i$ , pour ce composant à la température  $T$ . Les variables  $p$  et  $y_i$  sont, respectivement, la pression totale de la phase gazeuse et la fraction molaire du composant  $i$  dans la phase gazeuse.  $R$  est la constante des gaz parfaits.

L'équation II-3 montre que la chaleur isostérique d'adsorption ( $Q_i$ ) d'un gaz pur ( $y_i = 1$ ) peut être calculée pour une quantité adsorbée donnée,  $n$ , à partir des iso capacités d'adsorption de cet adsorbant à différentes températures en utilisant l'équation de Clapeyron [Wang, 2004; Zimmermann et Keller, 2003] :

$$Q = -RT^2 \left[ \frac{\partial \ln f}{\partial T} \right]_n \quad \text{II-4}$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température et  $f$  est la fugacité égale à la pression,  $p$ , pour un gaz idéal. L'équation de Clapeyron s'appuie sur deux hypothèses : (i) la phase gaz est considérée comme idéale, et (ii) le volume molaire de la phase adsorbée est négligeable.

## II.2 Les mécanismes de transport dans un lit fixe poreux

### II.2.1 Ecoulement visqueux

Le transport isotherme de masse dans un gaz simple n'a lieu que sous l'effet d'un gradient de pression,  $\nabla p$ . Le flux dans le milieu poreux dû au gradient de pression peut être décrit par la loi de Darcy :

$$\dot{J}_{vis} = -\frac{k}{\mu} c \nabla p \quad \text{II-5}$$

où  $k$  est la perméabilité du milieu poreux,  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide,  $c$  la densité molaire et  $\nabla p$  le gradient de pression (où la gravité est négligée). La perméabilité dépend seulement de la structure poreuse du milieu.

Dans la région de continuum l'écoulement à travers les pores du milieu poreux peut être considéré comme laminaire, au vu des dimensions des pores. La loi de Darcy a la même forme que la loi de Poiseuille pour des flux laminaires dans un tube cylindrique. L'expression suivante, décrivant le flux laminaire dans un milieu poreux, découle de l'application de la loi de Poiseuille [Kast et Hohenthanner, 2000] :

$$\dot{J}_{vis} = -\frac{\varepsilon}{\mu_{p,vis}} \frac{\bar{d}_{pore}^2}{32\eta} c \nabla p \quad \text{II-6}$$

où  $\bar{d}_{pore}$  est le diamètre moyen poreux et  $\varepsilon$  décrit la porosité, qui prend seulement en compte le volume poreux qui traverse le milieu poreux de part en part. Cette porosité est aussi appelée porosité hydrodynamique. Le facteur de tortuosité  $\mu_{p,vis}$  tient compte de la traînée supplémentaire, due à la forme irrégulière et à la longueur réelle des pores, en comparaison à un faisceau de capillaires droits et parallèles et de diamètre constant.

A partir de la comparaison des lois de Poiseuille et de Darcy, on déduit une expression de la perméabilité :

$$k = \frac{\varepsilon}{\mu_{p,vis}} \frac{\bar{d}_{pore}^2}{32\eta} \quad \text{II-7}$$

## II.2.2 Diffusion de Knudsen

En milieu poreux, quand la perméabilité devient suffisamment petite, le libre parcours moyen des molécules devient comparable à la taille des pores ( $Kn = \lambda_{moyen} / d_{pores} \geq 1$ ), et les collisions des molécules avec les parois commencent à affecter fortement le processus de transport : c'est la diffusion de Knudsen.

Dans la région de Knudsen ( $Kn > 1$ ), le transfert de masse d'un gaz est dû au flux de molécules libres :

$$\dot{J}_{kn} = -\frac{4}{3} \bar{d}_{pore} \frac{\varepsilon_p}{\mu_{p,kn}} \sqrt{\frac{1}{2\pi R T M_{H_2}}} \nabla p \quad \text{II-8}$$

où  $\varepsilon_p$  décrit la porosité et  $\mu_{p,kn}$  le facteur de tortuosité, qui diffère du facteur de tortuosité  $\mu_{p,vis}$ . Il est possible d'introduire un coefficient effectif de diffusion de Knudsen  $D_{kn}$  [Kast et Hohenthanner, 2000] :

$$\dot{j}_{kn} = -\frac{D_{kn}}{RT} \nabla p \quad \text{II-9}$$

avec

$$D_{kn} = \frac{4}{3} \frac{\varepsilon_p}{d_{pore}} \frac{RT}{\mu_{p,kn}} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad \text{II-10}$$

Afin d'estimer l'importance de cet effet dans la modélisation du transport gazeux dans une électrode poreuse, Nedjib D. et Dongming L. [Nedjib et Dongming, 2002] ont calculé un ordre de grandeur de  $Kn$  pour une gamme de perméabilité de l'électrode. Les résultats sont présentés dans le Tableau II-B [Nedjib et Dongming, 2002].

$k (m^2)$	$10^{-13}$	$10^{-15}$	$10^{-16}$	$10^{-17}$	$10^{-19}$
$Kn$	0.0062	0.062	0.2	0.62	6.2

Tableau II-B. Estimation du nombre de Knudsen à 80°C et 5 atm

Nous pouvons remarquer que pour des valeurs de perméabilité inférieures à  $10^{-17} m^2$  la diffusion de Knudsen devient prédominante ( $Kn \geq 1$ ).

Des mesures de perméabilité de lit de charbon ont été effectuées (*cf.* Chapitre 4) et les valeurs sont du même ordre de grandeur pour les différents lits de charbon testés ( $k \approx 10^{-10} m^2$ ).

### II.2.3 Diffusion de surface

La diffusion de surface représente le processus de transport des molécules adsorbées sur la surface par un mécanisme de saut entre les sites d'adsorption. Ce processus est activé et la dépendance de la diffusivité de surface vis-à-vis de la température peut être corrélée par l'équation d'Eyring :

$$D_{\mu} = D_{\mu}^* \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{II-11}$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation de la diffusion de surface.  $D_{\mu}^*$  est la diffusivité de surface au niveau d'énergie zéro. Des études ont montré que l'énergie d'activation de la diffusion de

surface est associée à l'énergie d'adsorption et représente une partie de cette énergie d'adsorption [Robell et al., 1964 ; Gilliland et al., 1974].

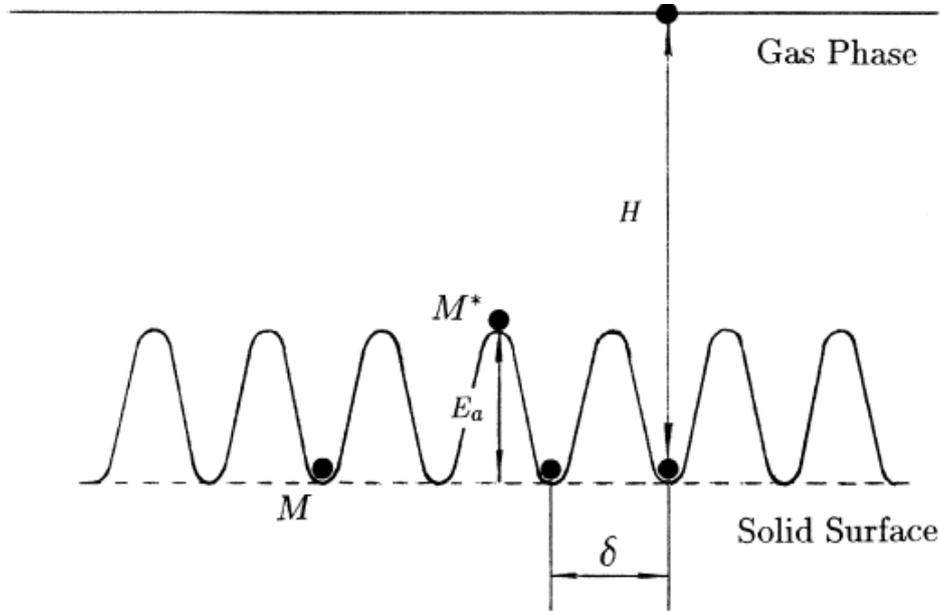


Figure II-2. Schéma du potentiel de migration moléculaire à la surface de l'adsorbant,  $E_a$  représente l'énergie d'activation de la diffusion,  $H$  l'énergie de désorption en phase gaz et  $\delta$  est la distance entre deux sites d'adsorption [Chen et Yang, 1998]

En prenant le gradient de potentiel chimique,  $\mu_{chimique}$ , comme force motrice de la diffusion de surface, le flux de surface peut être écrit comme suit [Sircar, 1985] :

$$\dot{N}_\mu = -D_\mu \frac{\partial q}{\partial r} \quad \text{II-12}$$

où,  $r$  est la coordonnée du chemin de diffusion,  $q$  est la concentration de la phase adsorbée, et  $D_\mu$  est la diffusivité de surface apparente ou diffusivité de Fick, qui dépend fortement de la concentration. Elle est représentée par la relation de Darken :

$$D_\mu = D_\mu^o \frac{d \ln q_{macro}}{d \ln q} \quad \text{II-13}$$

où  $D_\mu^o$  est la diffusivité de surface à taux de couvremnt nul,  $q_{macro}$  la concentration de la phase gazeuse dans les macropores.

L'équation II-13 peut être simplifiée, lorsqu'une isotherme de Langmuir est utilisée, et la corrélation entre  $D_\mu$  et  $D_\mu^o$  est de la forme :

$$D_\mu = \frac{D_\mu^o}{1-\theta} \quad \text{II-14}$$

où  $\theta$  est le taux de recouvrement.

### II.3 Les adsorbants adaptés au stockage de l'hydrogène

#### II.3.1 Les charbons actifs et nanostructurés

##### II.3.1.1 Les charbons nanostructurés

Dillon *et al.* [Dillon et al., 1997] ont présenté les premiers un rapport sur le stockage de l'hydrogène dans les nanotubes de carbone et ont ainsi initié la recherche sur le stockage de l'hydrogène par adsorption sur les nanotubes de carbone. Cependant leurs résultats furent mis en doute un peu plus tard. Les expériences successives sur les nanotubes ont été effectuées avec des méthodes et sous des conditions différentes. Les échantillons sont généralement très petits et souvent mal caractérisés. Zhou [Zhou, 2005] a répertorié les capacités d'adsorption mesurées sur des charbons nanostructurés d'environ 40 références jusqu'en 2003 (Figure II-3). Les chiffres sont représentés sur la Figure II-3, où les triangles sont les données à basses températures (80 K), et les cercles sont les données à température ambiante. Les deux points isolés possédant une capacité d'adsorption très supérieure aux autres illustrent les difficultés de reproductibilité des mesures et les désaccords qui existaient au sein de la communauté travaillant sur ces matériaux.

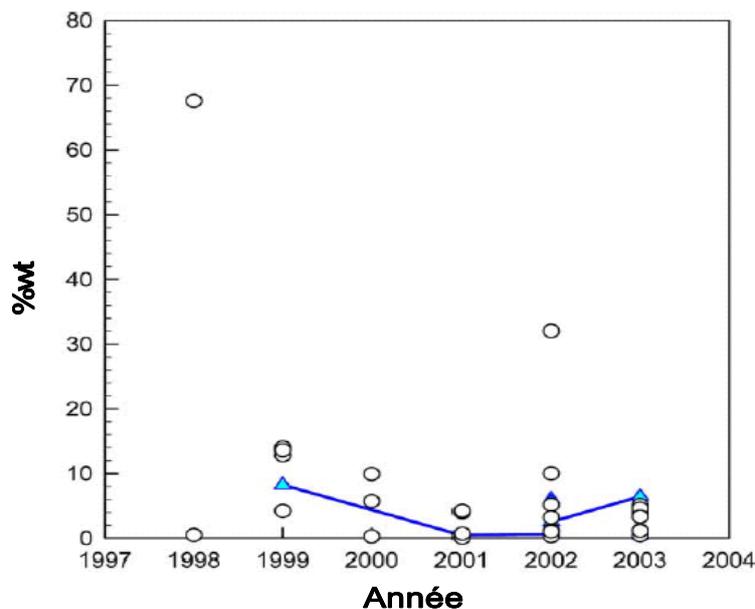


Figure II-3. Capacité d'adsorption mesurée des différents matériaux nanostructurés [Zhou, 2005]

Quelques auteurs ont expliqué le pouvoir d'adsorption des nanotubes à température ambiante par la possibilité de liquéfaction de l'hydrogène au sein des tubes. Il y a deux arguments qui vont à l'encontre de cette explication. Premièrement, la condensation de l'hydrogène à température ambiante est absolument impossible quelle que soit la pression ou la densité. De plus, des simulations de dynamique moléculaire montrent que la condensation ne peut avoir lieu même pour des pressions aussi élevées que 35 Gpa au sein d'un nanotube de carbone mono-paroi d'un diamètre de 0.683 nm [Ma et al., 2001]. Et finalement, le fait que les molécules d'hydrogène puissent pénétrer ou non dans l'espace interne des nanotubes reste une question entière. Comme les forces de potentiel d'adsorption à l'intérieur et sur la surface externe d'un nanotube de carbone sont égales, le ratio des probabilités pour une molécule d'hydrogène d'entrer dans le tube ou d'être adsorbée à la surface doit être égal au ratio des aires des surfaces internes et externe, qui est très faible. En outre, le potentiel d'adsorption des surfaces externes fait interagir les nanotubes entre eux qui forment des faisceaux qui vont accroître considérablement, à l'aide de l'adsorption de molécules d'hydrogène à la surface des nanotubes, la résistance de transport de l'hydrogène vers l'ouverture des tubes. Ainsi il est très difficile aux molécules d'hydrogène d'être adsorbées sur les surfaces internes des nanotubes.

Rzepka et al. [Rzepka et al., 1998] ont calculé la quantité d'hydrogène physisorbé dans des pores en forme de fentes pour ces mêmes paramètres. Pour  $d = 3.4 \text{ \AA}$  (ce qui correspond à la distance inter-plans des couches de graphène dans les nanofibres) aucune molécule ne peut être adsorbée. Si l'on considère que la distance inter-plans s'agrandit pendant le processus d'adsorption, l'adsorption maximale d'excès calculée est de 1 wt% pour  $d = 7 \text{ \AA}$  [Kayiran et al., 2004].

La plupart des mesures et calculs prédictifs publiés aujourd'hui convergent vers une valeur de l'ordre de 1 %wt à 7 MPa et à température ambiante. Un travail expérimental et numérique plus poussé reste à faire sur le matériau pour interpréter les capacités relativement faibles d'adsorption en terme d'ouverture des tubes ou de potentiel d'adsorption. Cependant, les nanotubes ne semblent pas pouvoir apporter d'amélioration, au moins sur le court terme, au vu des performances de stockage demandées.

### II.3.1.2 Les charbons actifs

Le carbone ayant une surface spécifique élevée, appelé charbon actif, est l'autre structure du carbone capable d'adsorber l'hydrogène dans ses pores microscopiques. Le principal problème est que seule une partie des pores possède une taille assez petite pour capter les molécules d'hydrogène et ainsi une pression élevée doit être appliquée pour assurer le remplissage important des volumes microporeux. Les pores, dans les charbons actifs, sont dispersés sur une large gamme de taille et de forme. Les pores sont classés par leur taille en 3 groupes : (i) les macropores ayant un diamètre moyen supérieur à 50 nm, (ii) les mésopores avec un diamètre compris entre 2 et 50 nm, et (iii) les micropores ayant un diamètre inférieur à 2 nm. Les micropores sont subdivisés en supermicropores (0,7-2 nm) et ultramicropores de diamètre inférieur à 0.7 nm. La structure poreuse, dans les charbons actifs dérivés de bois, est la mémoire de la texture du précurseur (le bois) et diffère ainsi en fonction du type de bois ou de plante. Essentiellement elle est constituée de fentes vides et de macropores. Dans certains charbons issus de bois, ces macropores sont de forme et de taille similaires et équi-répartis, alors que dans le cas des charbons actifs issus de charbon ils ont des formes et des tailles différentes. Ces macropores sont tour à tour connectés aux mésopores et micropores (Figure II-4-a). La Figure II-4-b présente la structure poreuse de fibres de carbone activées qui, contrairement aux charbons actifs issus de bois, possèdent des micropores directement ouverts à la surface des fibres.

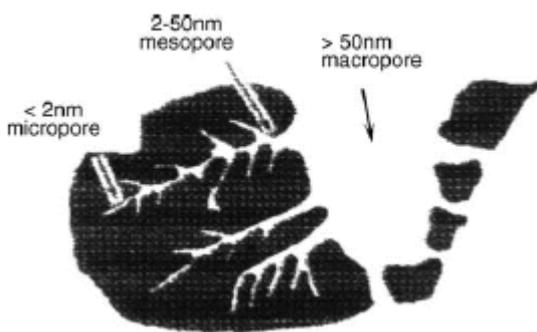


Figure II-4-a. Structure poreuse des charbons actifs dans la forme granulaire [David, 2005]

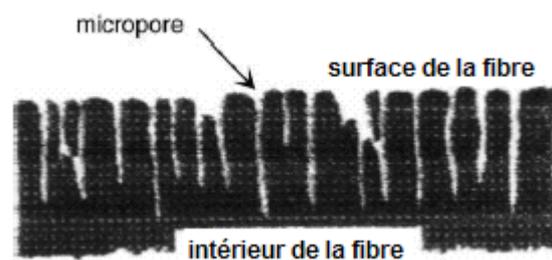


Figure II-4-b. Structure poreuse des charbons actifs pour la forme fibreuse [David, 2005]

Des capacités d'adsorption de l'ordre de 5.2 wt% ont été obtenues à l'aide de charbons actifs dans des conditions cryogéniques et des pressions d'environ 45-60 bars [Stan et Milton, 1999]. A température ambiante et des pressions de l'ordre de 60 bars la capacité de stockage

tombe à 0.5 wt%. David E. [David, 2005] développa des charbons activés chimiquement (ACWPh, ACSPh). Ils ont été produit en mélangeant un agent chimique (acide phosphorique) avec un matériel carboné issus de coquilles de noix (CW) et de sciure (CS) et en carbonisant le mélange à 550°C sous atmosphère inerte. La structure carbonée très poreuse obtenue est remplie d'agents d'activation, qui sont soustraits du charbon par rinçage. Les caractéristiques de ces matériaux sont présentées dans le Tableau II-C. Le charbon actif ACWPh possède un volume poreux de 1.49 cm<sup>3</sup>/g, ce qui est 37 fois celui du graphite.

Matériel	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux par unité de masse (cm <sup>3</sup> /g)	Dureté (GN/m <sup>2</sup> )	Diamètre poreux moyen (Å)	Capacité de stockage de l'hydrogène à 77 K et 12 bars (wt%)
Graphite	0.04	7	2.26	30.15	-	0
ACSPh	0.85	1620	0.47	16.06	3-300	2.2
ACWPh	1.49	1850	0.43	14.78	3-200	2.8

**Tableau II-C. Caractéristiques structurelles et capacités de stockage d'hydrogène à 77K et 12 bars [David, 2005]**

Plus généralement, des matériaux carbonés performants avec un contrôle spécifique de la structure poreuse ont été développés ces dernières années pour des applications spécifiques. Les tamis moléculaires carbonés sont une classe spéciale ayant des tailles de pores très petites avec un pic de distribution autour de la gamme des micropores. La taille des pores de ces tamis est comparable à celle des molécules adsorbées, telles que l'azote ou l'hydrogène [Lozano-Castello et al., 2005 ; Bae et Lee, 2005].

### II.3.2 Corrélation entre la capacité d'adsorption d'un matériau et ses propriétés structurelles

Njikamp et al. [Njikamp et al., 2001] ont présenté un bref aperçu des capacités d'adsorption de l'hydrogène à 77 K et 1 bar pour quelques adsorbants (zéolites, alumines, charbons actifs). Les auteurs ont démontré que, (i) une capacité de stockage élevée de l'hydrogène par physisorption n'est observée que dans les cas où l'adsorbant présente un volume poreux important de diamètre adéquat, (ii) une bonne corrélation est obtenue entre les

capacités d'adsorption de l'hydrogène et le volume microporeux du matériau oxydé déterminé par la physisorption de l'azote à 77 K. Texier-Mandoki et al. [Texier-Mandoki et al., 2004] ont vérifié cette relation sur une large gamme de charbons. Ils ont utilisé différents types de charbons : Anderson AX-21, PICTACTIF SC de PICA, NORIT R0.8, un charbon actif de Johnson Matthey, JM1 qui est une poudre de graphite, et les échantillons appelés charbons A, B, et C qui sont des charbons actifs en développement.

La surface totale et les volumes microporeux ont été déterminés par adsorption physique de l'azote à 77 K et du CO<sub>2</sub> à 273 K utilisant des systèmes automatisé (ASAP2000-micromeritics) et manuel d'adsorption, respectivement. Bien que les dimensions de la molécule CO<sub>2</sub> sont similaires à celles de N<sub>2</sub>, la température d'adsorption plus élevée résulte d'une meilleure diffusion de CO<sub>2</sub> dans les pores les plus étroits.

Les volumes microporeux sont définis comme dans l'équation de Dubinin-Radushkevitch (DR) que l'on discutera plus loin. Ces volumes ont été déterminés en appliquant cette équation à l'adsorption de l'azote à  $p/p_s \leq 1$  et du CO<sub>2</sub> à des pressions relatives basses ( $p/p_s < 0.03$ ). Les mesures de capacité d'adsorption de l'hydrogène sont faites à 77 K et entre 1 et 10 bars. Le tableau II-D contient les différentes caractéristiques de ces charbons.

Echantillon	Surface totale (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>DR</sub> (N <sub>2</sub> ) (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>DR</sub> (CO <sub>2</sub> ) (cm <sup>3</sup> /g)
Charbon C	1040	0.48	0.45	0.39
JM1	890	0.65	0.37	0.31
NORIT R0.8	1320	0.65	0.54	0.33
PICTACTIF SC	1700	1.04	0.7	0.37
Charbon A	2330	1.1	1.0	0.52
AX21	2421	1.14	1.03	0.56
Charbon B	3000	1.6	1.3	0.60

Tableau II-D. Quelques caractéristiques des charbons [Texier-Mandoki et al., 2004]

La série de charbons étudiée ici couvre une grande échelle de surface spécifique allant de 800 à 3000 m<sup>2</sup>/g. deux gaz ont été utilisés : l'azote et CO<sub>2</sub>. aqAu fur et à mesure que la surface augmente dans les expériences reportées Tableau II-D, le rapport V<sub>DR</sub>(N<sub>2</sub>)/ V<sub>DR</sub>(CO<sub>2</sub>) augmente. Ceci indique une adsorption préférentielle de N<sub>2</sub> et donc un accroissement de la microporosité. On peut même parler de supermicroporosité (taille comprise entre 0.7 et 2 nm).

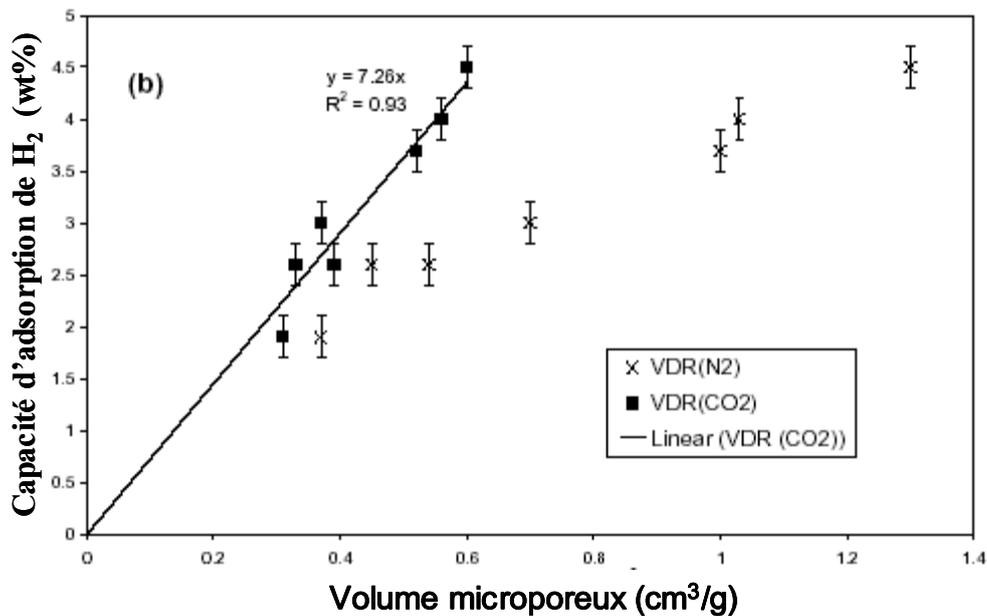


Figure II-5. Capacité d'adsorption de l'hydrogène à 10 bars en fonction des volumes microporeux déterminés à l'azote et au CO<sub>2</sub> [Texier-Mandoki et al., 2004]

La Figure II-5 montre l'évolution de la capacité d'adsorption de l'hydrogène en fonction de  $V_{DR}(CO_2)$  et  $V_{DR}(N_2)$ . On constate que cette capacité n'est pas corrélée à  $V_{DR}(N_2)$ . Elle est par contre bien corrélée à  $V_{DR}(CO_2)$ . Nous pouvons donc conclure que la capacité d'adsorption de H<sub>2</sub> n'est pas corrélée à la microporosité totale (représentée par  $V_{DR}(N_2)$ ) mais uniquement à un type particulier de microporosité qui serait bien représenté par  $V_{DR}(CO_2)$ . Comme l'adsorption de CO<sub>2</sub> à 273 K est sensible aux micropores les plus petits, cette relation linéaire suggère les points suivants : (i) une microporosité développée associée à un  $V_{DR}(CO_2)$  élevé est nécessaire à l'obtention d'une capacité d'adsorption d'hydrogène importante, (ii) les micropores les plus étroits semblent gouverner la capacité de stockage des charbons actifs, (iii) la présence de pores plus larges ne contribue pas à l'amélioration de la capacité d'adsorption et (iv) la caractérisation de la texture du charbon par adsorption du CO<sub>2</sub> à 273 K est essentielle.

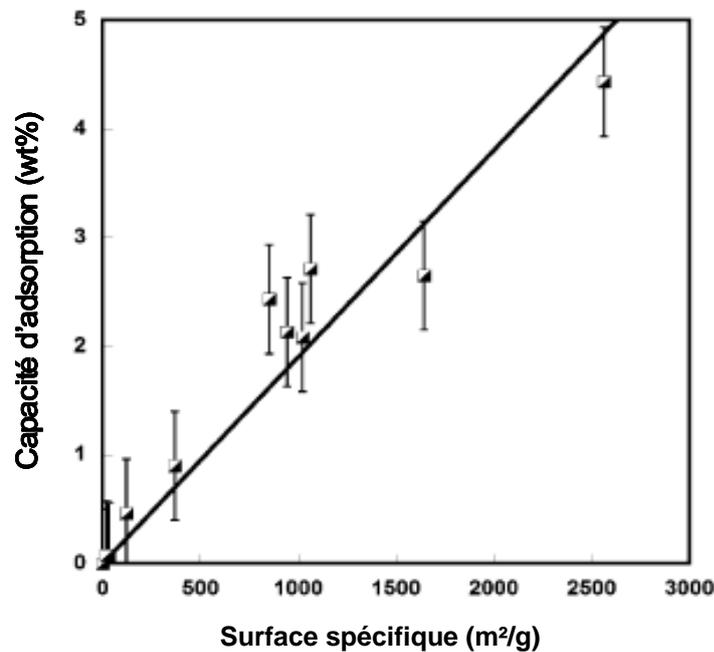


Figure II-6. Relation entre la capacité d'adsorption de l'hydrogène à 77 K en fonction de la surface spécifique des matériaux. La pente est de  $1,91 \times 10^{-3} \text{ wt}\% \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}$  [Panella et al., 2005]

Alors qu'à température ambiante la valeur de stockage la plus élevée ne dépasse pas 1 wt% pour des hautes pressions, à 77 K il est possible de stocker jusqu'à 4.5 wt% d'hydrogène (Figure II-6).

Il apparaît que, grâce aux cinétiques rapides d'adsorption et de désorption et à son caractère réversible, la physisorption est un concept prometteur pour le stockage de l'hydrogène à des pressions modérées, et plus particulièrement l'adsorption cryogénique (à 77 K) qui permet d'atteindre des capacités d'adsorption substantielles.

#### II.4 Les modèles d'isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de systèmes microporeux ont été étudiées depuis de longues décennies [De Boer, 1953 ; Chen et Yang, 1994 ; Do, 1998] et le modèle le plus populaire pour de tels systèmes est l'équation de Dubinin-Radushkevich (DR), qui sera décrite plus loin. Il est nécessaire de distinguer l'adsorption d'*excès* de l'adsorption *absolue* dans les études d'adsorption à haute pression. L'adsorption d'*excès* est la quantité obtenue directement de l'expérience et l'adsorption *absolue* est la quantité qui correspond à la structure de l'empilement moléculaire de la phase adsorbée. L'amplitude de la différence

entre les deux quantités, selon la définition de l'adsorption de Gibbs, est déterminée par la valeur du volume ou de la densité de la phase adsorbée [Zhou et al ; 2001] :

$$n = V_a(\rho_a - \rho_g) = n_t - V_a\rho_g \quad \text{II-15}$$

où  $n$  est l'adsorption mesurée ou d'excès,  $n_t$  est l'adsorption absolue,  $V_a$  et  $\rho_a$  sont le volume et la densité de l'adsorbât dans la phase adsorbée respectivement, et  $\rho_g$  est la densité de la phase gazeuse.

#### II.4.1 Adsorption à très faible taux de recouvrement ou loi de Henry

Dans le cas de l'adsorption physique il n'y a pas de changement d'état moléculaire, c'est-à-dire qu'il n'y a ni association ni dissociation. Ainsi pour l'adsorption sur une surface uniforme à concentration suffisamment basse où les molécules sont isolées de leur plus proche voisine, la relation d'équilibre entre les concentrations des phases fluide et adsorbée serait linéaire. Cette relation linéaire est communément référée à une loi de Henry par analogie avec le comportement limite de l'absorption des gaz dans un liquide et la constante de proportionnalité qui est simplement la constante d'équilibre d'adsorption.

La constante de Henry peut être exprimée en terme de concentration ou de pression :

$$q = K C \quad \text{ou} \quad q = K' p \quad \text{II-16}$$

où  $q$  et  $C$  sont exprimées par moles ou molécules par unité de volume dans les phases adsorbées et fluides. D'après la loi des gaz parfaits on a  $K = K'RT$ .

#### II.4.2 Modèle simple de Langmuir

Le modèle théorique le plus simple pour une adsorption monocouche est dû à Langmuir. Le modèle de Langmuir a été initialement développé pour représenter la chimisorption sur des sites d'adsorption localisés. Le modèle est basé sur 4 hypothèses qui sont les suivantes :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites localisés bien définis et en nombre fixe
- Chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule
- Tous les sites sont énergétiquement identiques
- Il n'existe pas d'interaction entre molécules adsorbées voisines

En considérant l'échange de molécules entre les phases adsorbées et gazeuses

- Le taux d'adsorption est :  $k_a \cdot p \cdot (1 - \theta)$
- Le taux de désorption est :  $k_d \theta$

où  $\theta = q/q_s$  est le taux de recouvrement,  $q_s$  est le nombre total de sites par unité de masse ou de volume d'adsorbant. A l'équilibre les taux d'adsorption et de désorption sont égaux :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_a}{k_d} p = k_{eq} p \quad \text{II-17}$$

où  $k_{eq} = k_a/k_d$  est la constante d'équilibre d'adsorption. L'équation II-17 peut être réarrangée de la façon suivante :

$$\theta = \frac{q}{q_s} = \frac{k_{eq} p}{1 + k_{eq} p} \quad \text{II-18}$$

Cette équation montre le comportement asymptotique à saturation  $p \rightarrow \infty$ ,  $q \rightarrow q_s$  et  $\theta \rightarrow 1$  alors qu'à faibles concentrations d'adsorbât on tend vers la loi d'Henry :

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{q}{p} \right) = k_{eq} q_s = K' \quad \text{II-19}$$

Le modèle d'adsorption sur un ensemble de sites distincts est en général mieux adapté à la chimisorption qu'à la physisorption étant donné qu'une couche adsorbée physiquement est très mobile et se rapproche d'un gaz bi-dimensionnel. L'équation de Langmuir peut être déduite de l'isotherme d'adsorption de Gibbs pour décrire une adsorption physique mobile à faible taux de recouvrement.

#### II.4.3 La théorie de Dubinin-Stoeckli et l'équation de Dubinin-Astakhov (DA)

Dubinin a été le pionnier du concept de remplissage microporeux. Son approche est basée sur la théorie du potentiel de Polanyi, dans laquelle les données de physisorption étaient exprimées sous la forme de courbes caractéristiques à température constante.

En 1947 Dubinin et Radushkevich ont mis au point une équation pour les courbes caractéristiques en terme de remplissage partiel,  $n/n_o$ . Cette relation est exprimée sous la forme [Amankwah et Schwarz, 1995] :

$$\frac{n}{n_o} = \exp\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^2\right] \quad \text{II-20}$$

où  $A$ , le potentiel d'adsorption de Polanyi, est une affinité d'adsorption définie par :

$$A = -RT \ln\left(\frac{p}{p_o}\right) \quad \text{II-21}$$

et  $E$  est une énergie caractéristique du système considéré.

L'équation de l'isotherme est obtenue par combinaison des équations II-21 et II-22 avec l'introduction d'un facteur scalaire,  $\beta$ , on obtient :

$$\frac{n}{n_o} = \exp\left\{-\left[\frac{RT \ln(p/p_o)}{\beta E_o}\right]^2\right\} \quad \text{II-22}$$

où  $E_o$  est une «énergie caractéristique».

Le réarrangement de l'équation II-23 donne l'équation de Dubinin-Radushkevich, DR, sous sa forme usuelle :

$$\ln\left[\frac{n}{n_o}\right] = -D \left(\ln\left(\frac{p_o}{p}\right)\right)^2 \quad \text{II-23}$$

où  $D$  est donnée par l'équation suivante :

$$D = \left(\frac{RT}{\beta E_o}\right)^2 \quad \text{II-24}$$

D'après l'équation II-24, une relation linéaire devrait être obtenue entre  $\log(n)$  et  $\log^2(p_o/p)$ . En fait, un certain nombre de charbons microporeux donnent des graphes DR linéaires sur une large plage de pression réduite  $p/p_o$ ; mais dans bien d'autres cas, cette région linéaire est réduite à la zone des faibles  $p/p_o$ .

Pour palier les déficiences de l'équation DR, Dubinin et Astakhov ont établi une forme plus générale de la courbe caractéristique [Gregg et Sing, 1982],

$$\frac{n}{n_o} = \exp\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^f\right] \quad \text{(II-25)}$$

où  $f$  est une autre constante empirique.

Dubinin a trouvé des valeurs de  $f$  comprises entre 2 et 6. Quelques tamis moléculaires carbonés et zéolites donnent  $f = 3$ . De plus, du fait de la nature empirique de  $f$ , il n'est pas surprenant de trouver comme « meilleure » valeur des non-entiers. La valeur de  $f$  dépend aussi de l'intervalle de l'isotherme et de la température opérationnelle.

Nous ne ferons pas de différence entre les modèles de DR et de DA car le premier n'est autre que le cas particulier  $f = 2$  dans l'équation de DA.

L'équation de DA est basée sur la théorie du remplissage du volume microporeux et s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- les adsorbants ont une distribution de pores étroite sur une large gamme de pressions relatives,
- il existe des interactions entre molécules voisines,
- la quantité spécifique adsorbée à saturation,  $n_o$ , correspond aux molécules remplissant entièrement le volume des micropores,
- l'énergie caractéristique d'adsorption  $E$  et  $n_o$  sont des paramètres indépendants de la température,
- l'hétérogénéité de la structure microporeuse  $f$  est rattachée à la dimension des micropores, la distribution de taille des pores et la nature des sites actifs d'adsorption.

#### II.4.4 Les limites de l'équation de DA : l'adsorption supercritique

L'adsorption haute pression, à des températures et des pressions supérieures à celles du point critique, est quelquefois appelée adsorption supercritique. L'adsorption haute pression a connu un intérêt croissant ces dernières années dans le cadre du développement de solutions de stockage de carburants propres, telles que le stockage de l'hydrogène par adsorption.

Jusqu'à présent les théories d'adsorption telles que celles de DA et DR étaient utilisées pour le remplissage des micropores par des gaz ou des vapeurs via les forces de Van der Waals, alors que les charbons actifs possèdent non seulement des micropores mais aussi des mésopores et des macropores ; de plus ces derniers sont susceptibles de participer à l'adsorption à haute pression. Il en résulte une adsorption mono-couche et multi-couches. Les modèles de DA et DR ne sont plus applicables *stricto sensu*. Il est cependant d'usage de garder le formalisme de DA tout en tenant compte de la spécificité de l'adsorption supercritique. On considère alors que l'énergie caractéristique d'adsorption  $E$  et la quantité adsorbée à saturation dans les micropores  $n_o$  peuvent varier avec la température d'équilibre à haute pression. Le paramètre  $f$  peut également varier pour différentes conditions d'adsorption dans les conditions supercritiques.

Un autre point critique de l'utilisation de l'équation de DA est la détermination de la pression de saturation  $p_s$  dans la région supercritique. Au-dessus de la température critique ( $T_c = 33,2$  K) le concept de pression de vapeur n'existe pas [Zhan et al., 2004]. Aussi Zhou L. et Zhou Y.

[Zhou et Zhou, 1998] ont linéarisé les isothermes d'adsorption de l'hydrogène sur un charbon actif (AX 21) en représentant les données expérimentales sous forme de graphes de  $\ln \ln(n)$  en fonction de  $1/\ln(p)$  (Figure II-7). Afin d'éviter des incertitudes numériques dans le calcul des logarithmes des nombres au voisinage de l'unité, la pression a été exprimée en kPa et la quantité adsorbée  $n$  a été multipliée par 10.

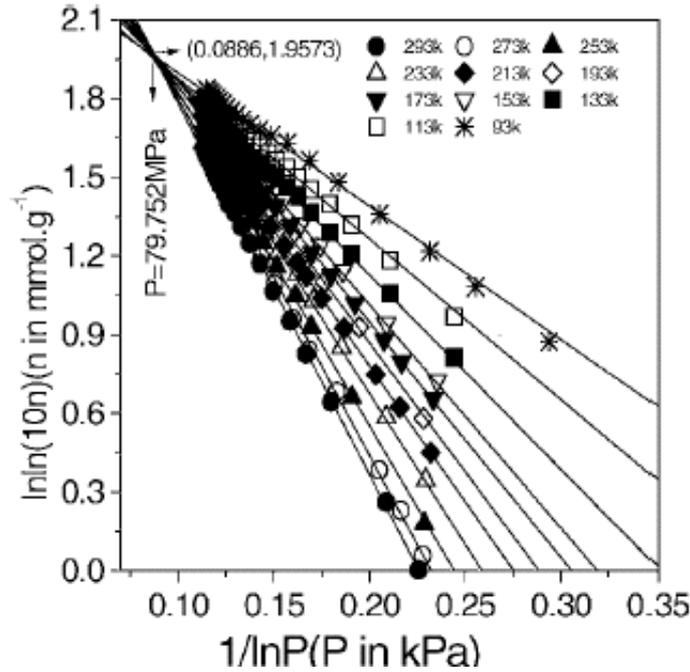


Figure II-7. Isothermes d'adsorption linéarisées de l'hydrogène sur un charbon super activé [Zhan et al, 2002]

Les isothermes d'adsorption linéarisées peuvent être décrites par l'équation suivante :

$$\ln \ln(10n) = a + \frac{b}{\ln p} \quad \text{II-26}$$

A n'importe quelle température, l'adsorption augmente avec la pression en suivant une droite jusqu'à un point de convergence. Ce point de convergence détermine un état limite de l'adsorbât qui correspond au cas extrême du potentiel d'adsorption lorsque plus aucune molécule d'hydrogène ne peut entrer dans les micropores. L'abscisse de ce point correspond à une pression limite  $p_{lim}$  au-dessus de laquelle l'adsorption décroît suite à un changement de structure poreuse du matériau : certains micropores vont s'élargir en mésopores ou même en macropores perdant ainsi leur pouvoir adsorbant.

Cette pression limite remplacera la pression de saturation dans l'équation II-22 qui devient :

$$A = -RT \ln\left(\frac{p}{p_{\text{lim}}}\right) \quad \text{II-27}$$

En substituant l'équation II-28 dans l'équation II-26, il vient :

$$\ln(n) = \ln(n_o) - \left(\frac{RT}{E}\right)^q \left(\ln \frac{p_{\text{lim}}}{p}\right)^q \quad \text{II-28}$$

A une température donnée  $T$ , l'équation II-29 peut être mise sous une forme linéaire, en considérant les hypothèses de Dubinin, comme suit [Zhan et al., 2004] :

$$\ln(n) = c - d \left(\ln \frac{p_{\text{lim}}}{p}\right)^f \quad \text{II-29}$$

d'où

$$n_o = \exp(c) \quad \text{II-30}$$

$$E = \frac{RT}{\sqrt[f]{d}} \quad \text{II-31}$$

Bien que  $f$  soit lié à la structure du matériau, il est très difficile de déterminer son évolution en fonction des matériaux. Zhan [Zhan et al., 2004] a testé différentes valeurs de  $f$  sur son système d'adsorption, composé d'un système de mesure des quantités adsorbées par la méthode volumétrique, mais aucun résultat significatif n'est ressorti excepté pour le cas où  $f=2$ . Nous avons décidé de prendre aussi cette valeur pour le paramètre  $q$ , n'ayant pas les moyens de faire une étude paramétrique sur les isothermes.

En représentant  $\ln(n)$  en fonction de  $(\ln p_{\text{lim}}/p)^2$  nous pouvons déterminer les valeurs de  $E$  et de  $n_o$ . Cependant,  $E$  et  $n_o$  varient en fonction de la température et ne sont pas constant comme Dubinin l'assumait. On pose donc :

$$n_o(T) = f(T) = \psi + \chi T \quad \text{II-32}$$

$$E(T) = g(T) = \kappa + \zeta T \quad \text{II-33}$$

L'équation de DR, adaptée à l'adsorption en conditions supercritique, est alors de la forme :

$$n = n_o(T) \exp\left[-\left(\frac{RT}{E(T)} \ln \frac{p_{\text{lim}}}{p}\right)^2\right] \quad \text{II-34}$$

Cette équation nous permettra d'obtenir un modèle d'isotherme permettant de reproduire nos données expérimentales sur une large plage de températures et de pressions.

## II.5 Conclusion

L'adsorption est un processus exothermique dont l'enthalpie de réaction peut varier entre 1 et 10 kJ/mol. Il apparaît que les charbons actifs sont les meilleurs candidats au stockage de l'hydrogène par adsorption. Ils permettent un gain de poids considérable grâce à leur faible densité apparente. Comme on a pu le voir à travers les différentes corrélations, un bon candidat au stockage de l'hydrogène doit avoir une surface spécifique élevée, de l'ordre de plusieurs milliers de  $\text{m}^2/\text{g}$ , un volume microporeux important ainsi qu'une distribution de pores centrée sur les faibles diamètres autour de 5 nm. La cryo-adsorption de l'hydrogène sur des charbons super-activés possédant une quantité abondante de micropores ( $< 2$  nm) est le système le plus prometteur car il permet d'atteindre une densité massique supérieure à 10 wt% et une densité volumétrique raisonnable de l'ordre de  $41 \text{ kg}/\text{m}^3$  à faible coût [Zhou, 2005].

Concernant la physique de l'adsorption nous avons discuté la forme initiale de l'équation de DR et son adaptation à la description de situations supercritiques qui nous intéressent plus particulièrement dans le cadre de ce travail. C'est cette adaptation de l'équation DA qui sera utilisée pour déterminer le comportement de nos matériaux adsorbants vis-à-vis de l'hydrogène.

Le charbon actif utilisé lors de nos expériences de remplissage d'un réservoir à l'hydrogène est l'IRH3 qui possède une surface spécifique élevée ( $>2500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et un volume poreux important. Le dispositif expérimental mis en place au LIMHP sera présenté dans le chapitre III, où nous détaillerons également les outils de simulation mis en œuvre lors de la comparaison des résultats expérimentaux et numériques.

**Chapitre III : Outils expérimentaux et numériques  
mis en oeuvre**



### III. Outils expérimentaux et numériques mis en oeuvre

Dans ce chapitre nous présenterons le dispositif expérimental mis en place au LIMHP pour l'étude des effets thermiques lors du remplissage du réservoir ainsi que le protocole de mesure. Nous exposerons brièvement les transferts de masse et de chaleur en milieu poreux. Nous discuterons les équations résolues dans le logiciel commercial Fluent et spécifierons les termes source de masse et de chaleur dus à la réaction d'adsorption. La prise en compte du lit fixe adsorbant sera détaillée.

#### *III.1 Banc expérimental de mesures dynamiques de températures et de pression au sein du lit fixe adsorbant*

##### III.1.1 Description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental, présenté en Figure III-1, est composé de quatre parties : le réservoir de stockage, le circuit de remplissage, le circuit de décharge et le système d'acquisition.

Le réservoir de stockage est un cylindre d'acier inoxydable 316L, de diamètres interne ( $R_1$ ) et externe ( $R_2$ ) de 96 mm et 125 mm respectivement, et de longueur interne ( $L$ ) de 255 mm. Six thermocouples sont positionnés le long de la colonne et suivant son rayon afin d'obtenir des profils de température axiaux et radiaux. La base de la colonne est équipée d'une sonde de pression digitale (modèle DXD 1042, précision :  $\pm 0,02\%$  PE) de marque Heise, capable de mesurer des pressions dans une gamme allant de 0 à 20 MPa. Le lit fixe poreux est un lit de charbon actif IRH3 produit par l'*Institut de Recherche sur l'Hydrogène* canadien à partir de charbon de noix de coco.

Le circuit de remplissage est composé d'une bouteille d'hydrogène de pression interne 20 MPa (pureté : 99,99%) équipée d'un manodétendeur haute pression qui est relié au réservoir par une succession de vannes et de tubes hautes pressions. Le débit d'hydrogène est mesuré par un débitmètre (B1) massique Bronkhorst (modèle F-122M-FAB-88-V) qui permet de mesurer des débits jusqu'à 100 Nl/min avec une précision de 0,1 % de la pleine échelle.

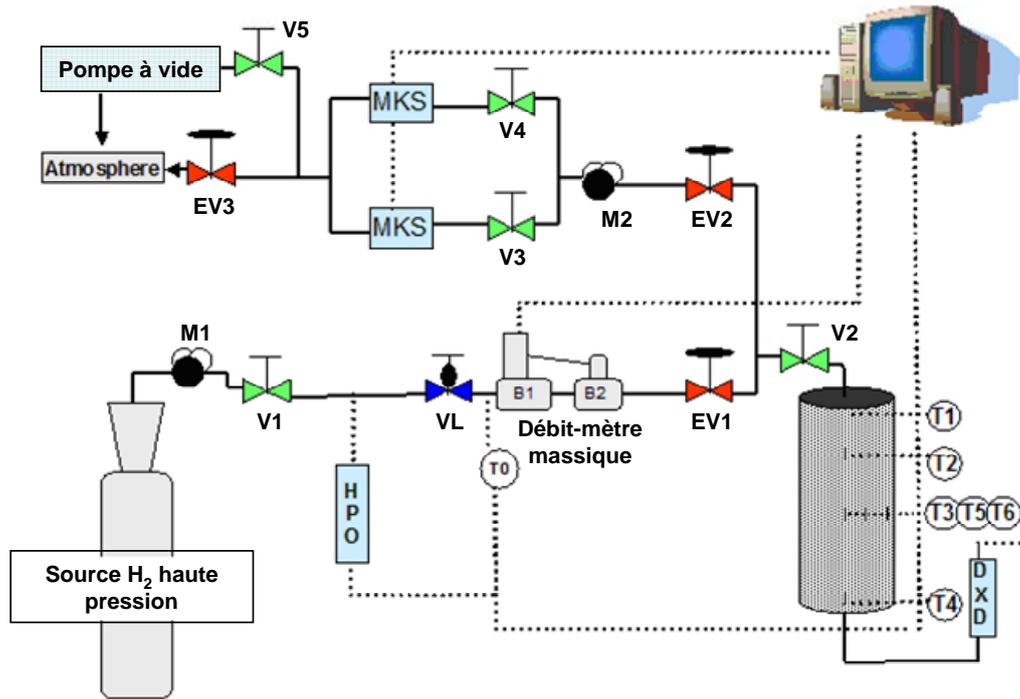


Figure III-1. Schéma du dispositif expérimental pour la mesure dynamique de température et de pression au sein du lit adsorbant

Une vanne de régulation (type B2) est couplée à ce débitmètre. Le système débitmètre/vanne de régulation rend possible un contrôle et une régulation du débit d'hydrogène entrant dans le réservoir durant la phase de charge. La vanne micrométrique (VL) (Figure III-1) est laissée entièrement ouverte au cours de toutes les expériences, le début et la fin du processus de charge étant déclenchés via la vanne pneumatique (EV1). Le débit d'hydrogène est régulé durant tout le processus.

Les positions des thermocouples sont définies par rapport à l'entrée ( $z=0$ ) et l'axe du réservoir ( $r=0$ ). Le thermocouple T1 est situé à l'entrée du réservoir ( $z=0, r=0$ ), T2 à ( $z=L/4, r=0$ ) et T3 à ( $z=L/2, r=0$ ). T4 est situé au voisinage du fond du réservoir ( $z=L-5\text{mm}, r=0$ ), T5 est positionné en dehors de l'axe du réservoir à ( $z=L/2, r=R_1/2$ ) et T6 est situé à mi-hauteur au voisinage de la paroi latérale ( $z=L/2, r=R_1-2\text{mm}$ ).

Le système d'acquisition comprend deux cartes multifonctions (NI PCI-6014) reliées aux thermocouples et au débitmètre via deux interfaces de connexions (CB-68LP). Les données sont traitées au moyen du logiciel Labview® (version 7.0).

### III.1.2 Mesure du débit massique

Un élément important du dispositif expérimental est le débitmètre massique (élément B1, cf Figure III-2) servant aussi bien à la mesure du débit qu'à sa régulation. Nous le décrivons dans cette partie afin de mieux connaître son fonctionnement et ses limites.

La série des débitmètres/régulateurs de débit massique EL-FLOW (cf Figure III-2) est constituée de débitmètres massiques thermiques avec un boîtier version laboratoire pour la carte électronique. Les vannes de régulation peuvent aussi bien être intégrées que montées séparément pour mesurer et réguler des débits massiques :

- gamme la plus faible : 0.02...1 Nml/min
- gamme la plus élevée : 25...1250 Nl/min

La vanne est normalement fermée et la valeur de son coefficient de vanne peut aller jusqu'à 1.5. Les vannes normalement ouvertes peuvent être fournies. Grâce à leur conception, les débitmètres EL-FLOW<sup>®</sup> peuvent accepter des débits élevés et/ou de fortes pressions différentielles allant jusqu'à 400 bars.

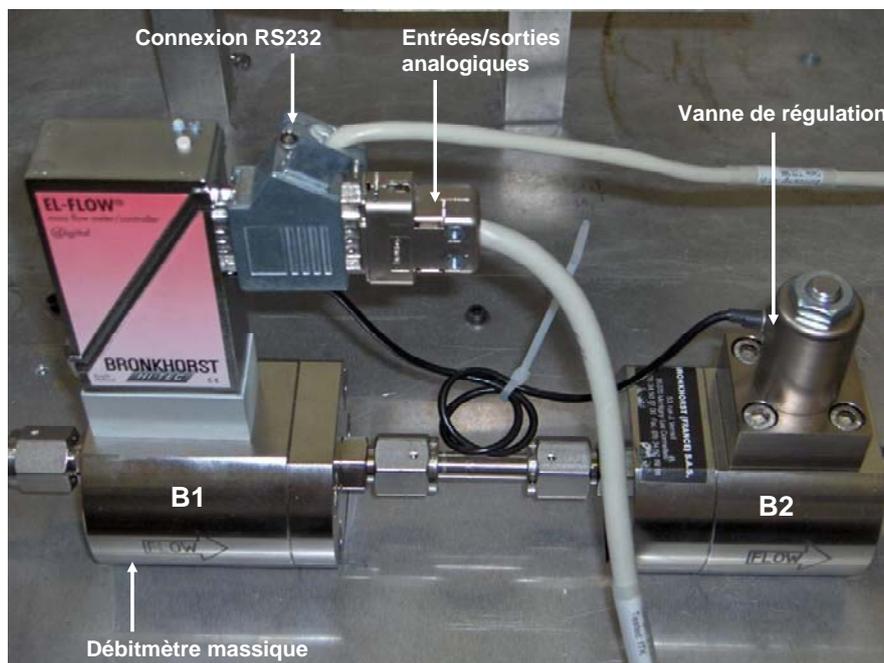


Figure III-2. Débitmètre massique Bronkhorst (modèle F-122M-FAB-88-V)

Voici les caractéristiques des débitmètres massiques de la série EL-FLOW :

- grande précision (0.5% de la lecture et 0.1% de la pleine échelle),
- réponse rapide (inférieure à 200 msec),

- pressions jusqu'à 400 bars,
- polissage électrochimique sur toutes les surfaces,
- construction compacte et modulaire.

Le principe de fonctionnement du débitmètre se base sur le transfert de chaleur au sein du fluide en mesurant la différence de température le long d'une section chauffée d'un capillaire. Une partie du gaz entrant dans le débitmètre est dérivé vers ce capillaire au moyen d'un dispositif placé dans le flux principal et générant une perte de charge. La conception de ce dispositif est telle que les débits de gaz passant par la section principale et celui passant par le capillaire sont identiques.

A ce débitmètre est associée une vanne de régulation du débit. La consigne de débit est imposée par l'opérateur sous la forme d'une tension 0-5 V. Cette tension sera générée par une des cartes PCI-6014 qui possèdent chacune deux sorties analogiques de tension. Lorsque la vanne de régulation reçoit une tension, celle-ci créera par l'intermédiaire d'une bobine un champ électromagnétique qui actionnera un ressort. Ce ressort fera déplacer une membrane obstruant l'orifice de passage du gaz. Le débit désiré sera obtenu lorsque l'équilibre entre les forces de pression du gaz sur la membrane et la force électromagnétique sera atteint.

### III.1.3 Le système d'acquisition des données

#### III.1.3.1 *Présentation générale*

Lors des expériences de remplissage de réservoir à lit fixe adsorbant, les grandeurs mesurées sont les températures au sein du lit, le débit, la pression de charge et la pression au fond du réservoir.

Toutes les données mesurées sont de type analogique, excepté le capteur de pression au fond du réservoir qui possède une sortie digitale et qui est connecté directement à l'ordinateur d'acquisition sur son entrée RS232. Les données analogiques sont acquises via deux cartes National Instruments de référence PCI-6014. Ces cartes disposent de 16 entrées analogiques 0.05-10 V et 8 en mode différentiel, et deux sorties analogiques de tension 0-5 V. La résolution des cartes est de 16 bits. Cependant ce modèle de carte National Instruments n'accepte qu'une tension en signal analogique d'entrée. Il a fallu, dans le cas du capteur de pression d'entrée HPO-4435 qui possède une sortie analogique en courant 4-20 mA, intercaler un convertisseur courant/tension entre le capteur et la carte PCI-6014.

Les différents capteurs ne sont pas connectés directement aux cartes PCI-6014 mais par l'intermédiaire de deux blocs de connexion de type CB-68LP et de câbles en nappes de 12 points. La précision des mesures va dépendre de la précision des capteurs et peut être aussi limitée par la dynamique de la carte d'acquisition.

Afin de suivre en simultanément les dynamiques, quelques fois rapides, de ces grandeurs physiques nous avons été amenés à utiliser un système d'acquisition sous l'environnement Labview 7.0™.

### III.1.3.2 Mise en place de l'interfaçage de l'acquisition des données sous l'environnement Labview 7.0™

Le logiciel Labview a l'avantage d'être simple d'utilisation grâce à une interface graphique. La programmation se fait sur une fenêtre, appelée diagramme, constituée d'une palette de fonctions qui permet l'acquisition et le traitement de données sous la forme d'un schéma. En simultanément se crée une interface utilisateur appelée « face avant » qui permet de contrôler ou de visualiser le traitement des données à l'aide d'une palette de commandes et d'indicateur.

La Figure III-3 explique la subdivision du programme en 4 parties. Au moment de lancer le programme, 4 choix s'offrent à l'utilisateur et selon son choix un des quatre sous-programmes présentés par la suite se lance. Le réglage du débit d'entrée et de sortie a un programme propre, il en est de même pour le remplissage et le vidage du réservoir. Selon l'étape choisie on n'utilise pas les mêmes capteurs.

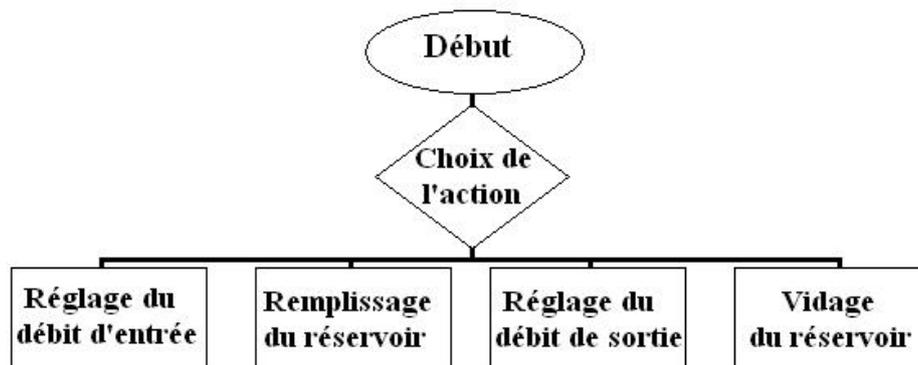


Figure III-3. Diagramme général de l'interface

La Figure III-4 représente le schéma utilisé lors de la programmation des deux étapes expérimentales essentielles que sont le réglage du débit d'entrée et la phase de remplissage.

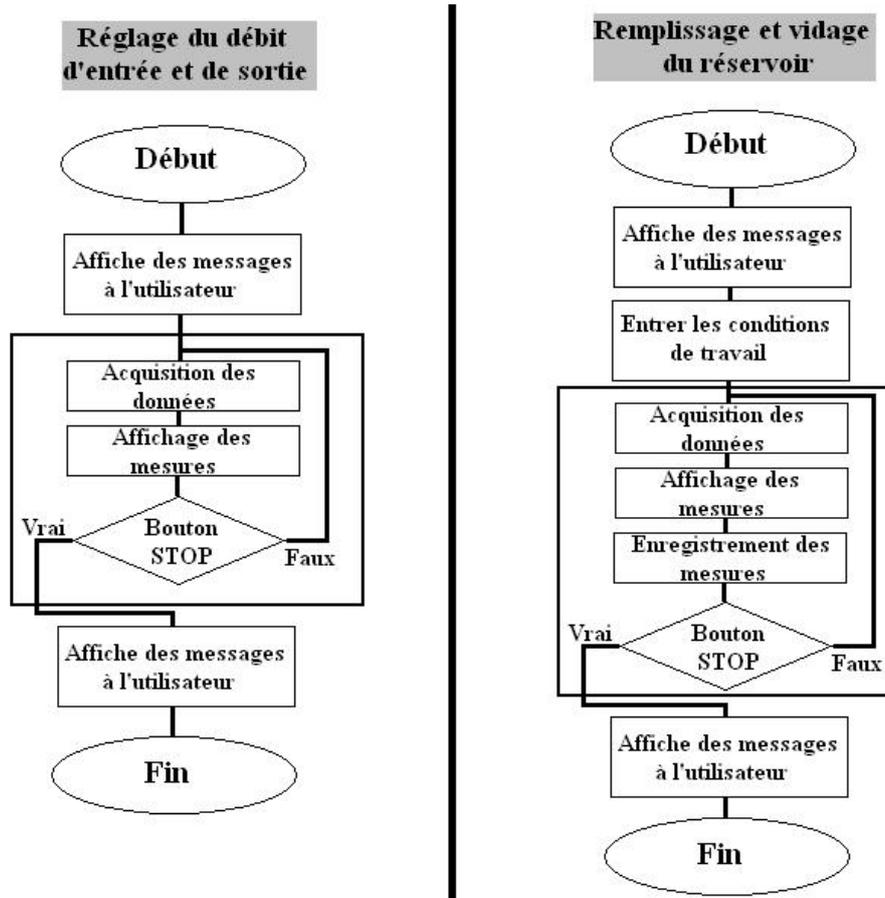


Figure III-4. Diagramme détaillé de l'interface pour les deux grandes sous étapes utilisées

La Figure III-5 illustre le diagramme de l'étape correspondant à l'acquisition des données lors du remplissage du réservoir. Quatre tâches sont effectuées simultanément : l'acquisition des températures, celle du débit et de la pression d'entrée, l'acquisition de la pression au fond du réservoir et l'enregistrement des données dans un fichier Excel. Le sous-vi utilisé pour le capteur de pression digital DXD a été développé par la société Heise qui produit cette jauge de pression. Différents filtres ont été utilisés afin de lisser le signal qui est parfois très bruité dans le cas des thermocouples.

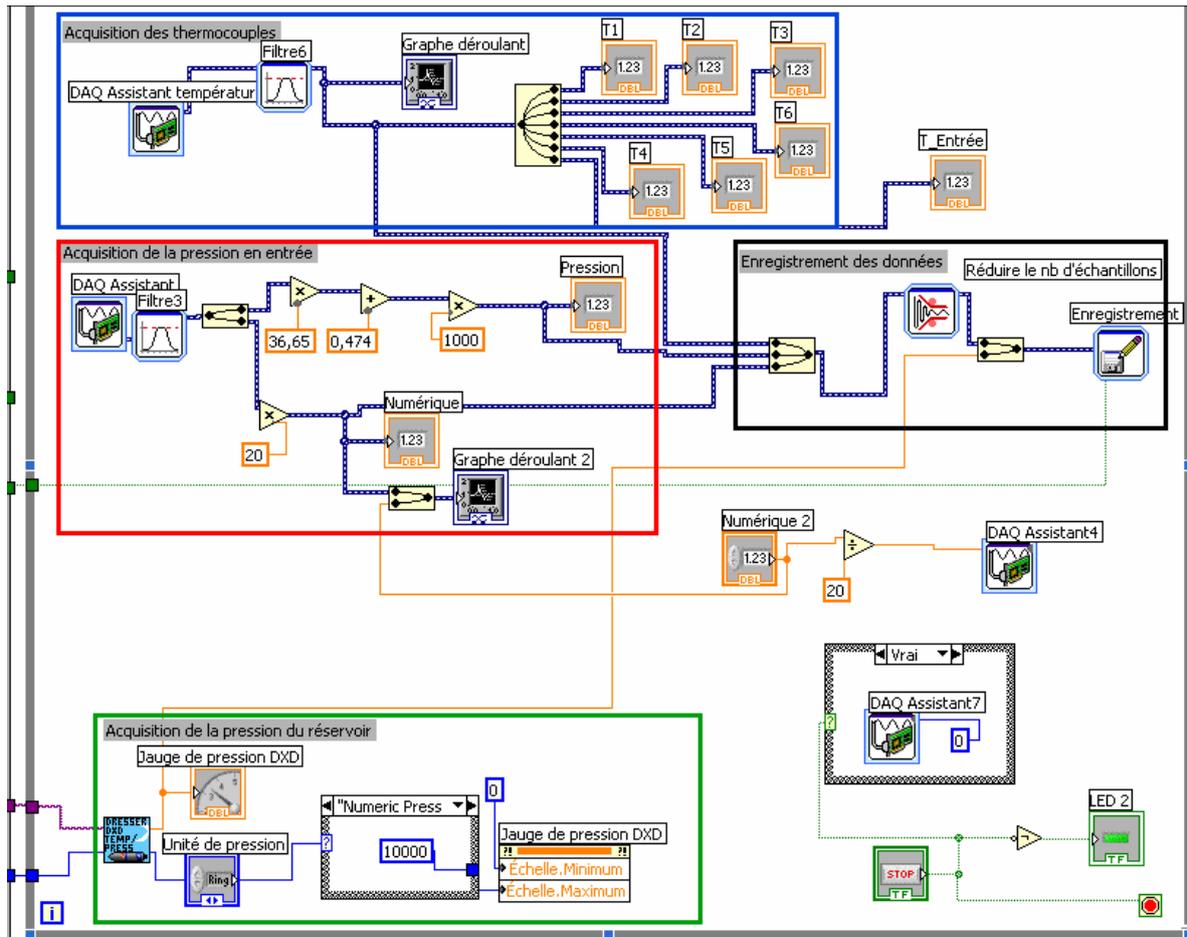


Figure III-5. Diagramme de l'étape correspondant au remplissage du réservoir

La Figure III-6 représente la face avant correspond au diagramme de la Figure III-5. Il y a deux graphes déroulants qui représentent les 7 températures mesurées au sein du lit et celle du gaz entrant, d'une part, et le débit d'entrée d'autre part. En plus des ces graphes des indicateurs numériques sont utilisés pour les températures, le débit d'entrée mesuré, la pression d'entrée et la consigne de débit. Cette consigne est réglée par l'opérateur en entrant directement sa valeur dans l'indicateur numérique. La valeur de la consigne est alors représentée dans le graphe déroulant du bas par une ligne rouge autour de laquelle fluctue la valeur de débit mesurée. La lecture de la pression au fond du réservoir se fait sur le cadran analogique situé à droite de la face avant.

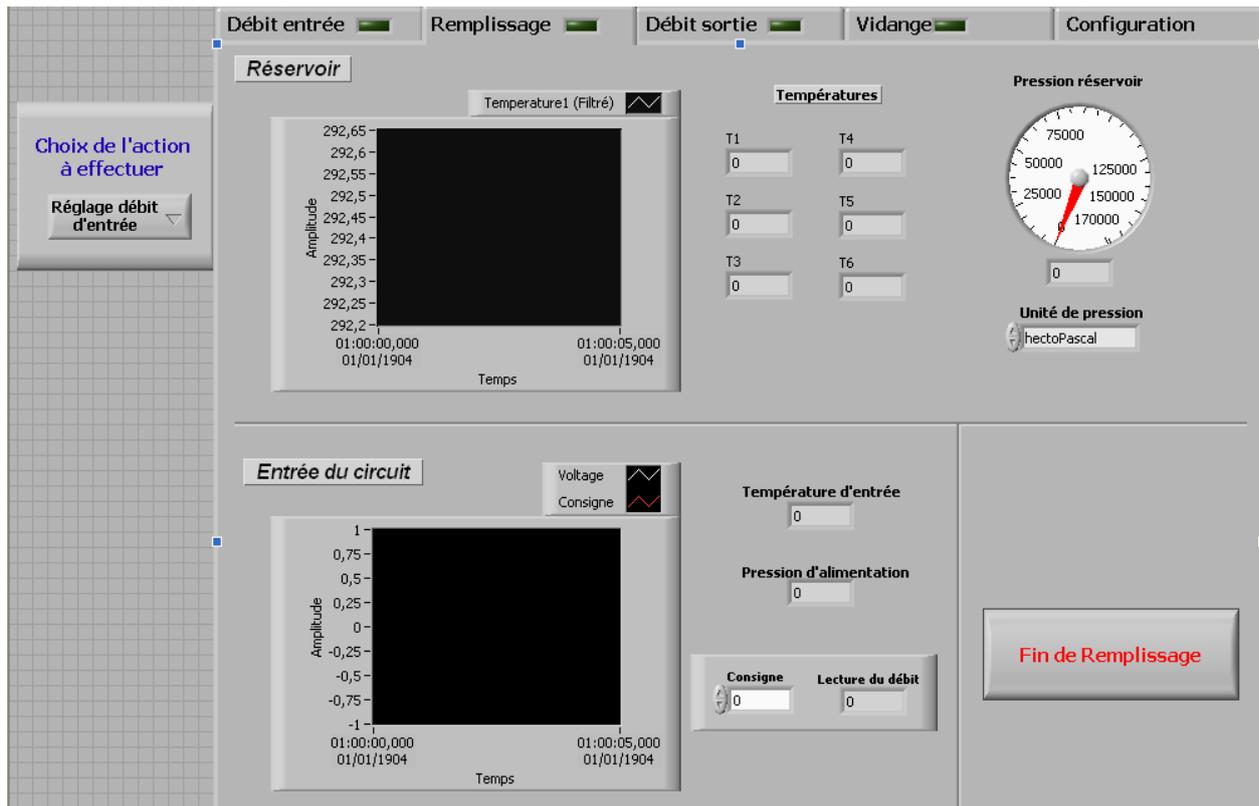


Figure III-6. Face avant de l'étape correspondant au remplissage du réservoir

### III.1.4 Procédure expérimentale

Deux paramètres caractérisent la phase de chargement du réservoir : (i) la pression finale de chargement et (ii) le débit initial d'hydrogène.

Les expériences de chargement ont été effectuées avec une pression de charge de 10 ou 15 MPa. Cette pression est réglée à l'aide d'un manomètre haute pression (M1) situé entre la source d'hydrogène et la vanne manuelle (V1). La pression de charge est la pression qui sera atteinte en fin de chargement lorsque l'état stationnaire sera établi dans tout le circuit de chargement incluant le réservoir.

Le débit maximal admissible correspond au débit initial quand le remplissage du réservoir commence. Ceci est effectué grâce à la vanne micrométrique (VL). Pour ce faire, le réservoir est isolé en fermant la vanne V2 et en ouvrant le circuit à l'atmosphère via la vanne EV2, le manomètre M2, la vanne V4 et l'électrovanne EV3. Durant cette expérience préliminaire toutes les vannes sont ouvertes exceptée la vanne micrométrique (VL). Puis VL est progressivement ouverte et le débit est mesuré. L'ouverture de la vanne micrométrique est fixée en fonction du débit maximal admissible choisi pour les expériences suivantes. Ceci

permet de ne pas dépasser le débit choisi pour la régulation et protège de ce fait le système débitmètre/vanne de régulation.

Une fois la pression de charge et le débit maximal réglés, le gaz est pompé du circuit de remplissage pour atteindre une pression de 50 mbars.

Ensuite le circuit de remplissage est isolé du circuit de décharge en fermant l'électrovanne EV2. L'électrovanne EV1 est fermée et la vanne V1 est ouverte. Comme expliqué précédemment l'ouverture de la vanne micrométrique VL correspond au débit maximal autorisé et la vanne de régulation B2 est réglée dynamiquement afin d'atteindre la valeur du débit initial souhaité.

La phase de remplissage commence par l'ouverture de l'électrovanne EV1. Elle se finit en fermant la même vanne lorsque la pression mesurée atteint une valeur stationnaire qui correspond à la pression de chargement. Au cours du remplissage le débit décroît jusqu'à s'annuler à la fin du chargement lorsque les pressions en amont et en aval de la vanne de régulation seront égales à la pression de charge. Durant toute cette phase les températures des six thermocouples et la pression au fond du réservoir sont enregistrées.

Pour chaque expérience, la paroi latérale est en contact de l'air ambiant. Cette configuration peut entraîner quelques variations dans le coefficient de transfert entre la paroi du réservoir et l'air environnant. Cependant des études antérieures sur le même système ont montré que l'augmentation du coefficient de transfert entre la paroi et l'atmosphère environnante en utilisant une double paroi remplie d'un liquide caloporteur ou en changeant le matériau de la paroi n'affectait pas le maximum de température au sein du lit, quand ce lit poreux présentait une conductivité thermique relativement faible [Delahaye A. et al., 2002]. Ceci résulte du fait que le transfert du réservoir vers l'atmosphère environnante est limité par la conductivité thermique du lit fixe poreux.

## ***III.2 Simulations numériques***

### **III.2.1 Présentation du logiciel Fluent**

Fluent est le plus grand fournisseur mondial de logiciels et de services de simulations dynamiques de fluides. Les domaines de l'utilisation de Fluent sont variés et vont de l'automobile au biomédical en passant par l'aérospatial, les procédés chimiques et de matériaux ou l'électronique. Fluent est un outil moderne bien adapté à la modélisation de

l'écoulement de fluides et de transfert thermique dans des géométries complexes. Les types de maillages supportés sont de géométries 2D triangulaire/quadrilatérale, 3D tétraédrale/hexaédrale/pyramide/prisme et les maillages mixtes. Fluent est programmé en langage C et offre toute la flexibilité et la puissance de ce langage. Fluent utilise la méthode des volumes finis pour simuler la dynamique des écoulements compressibles ou incompressibles.

Les méthodes des volumes finis sont une classe de schéma de discrétisation qui a prouvé son efficacité dans l'approximation de la solution de systèmes de lois de conservation. Elles sont très utilisées en mécanique des fluides, météorologie, électromagnétisme et beaucoup d'autres domaines de l'ingénierie gouvernés par des systèmes conservatifs qui peuvent être écrits sous la forme d'intégrales volumiques.

## III.2.2 Résolutions numériques proposées par Fluent

### III.2.2.1 Méthodes numériques

Le logiciel Fluent propose deux méthodes numériques :

- La première résout de manière fortement couplée l'ensemble des équations de transport,
- et la seconde utilise les algorithmes de correction de pression décrits par Patankar [Réf]. Ces algorithmes aboutissent à des formulations où les champs de pression, vitesse, et énergie, à un instant  $t$  donné, sont estimés par des relaxations indépendantes, suivies de corrections introduisant un léger effet de couplage, d'où le vocable de méthode « découplée ».

Les deux méthodes numériques emploient un schéma de discrétisation similaire (méthode des volumes finis), mais les approches utilisées pour linéariser et résoudre les équations discrétisées sont différentes. Ces deux formulations de résolution numérique procureront des résultats précis pour une large gamme de flux mais dans certains cas une des deux sera plus performante que l'autre, c'est-à-dire qu'elle conduira plus rapidement à une solution de manière plus précise.

La méthode découplée a été traditionnellement utilisée pour des flux incompressibles et partiellement compressibles. L'approche couplée, d'un autre côté, a été originellement

destinée aux flux compressibles à hauts nombres de Mach. Maintenant les deux approches sont applicables aussi bien à des flux incompressibles qu'à ceux hautement compressibles. Mais les origines de la formulation couplée lui donne un avantage en terme de performance sur la méthode découplée. La méthode découplée est plus économique en terme de mémoire et de temps de calcul, elle peut être 1.5 à 2 fois plus rapide que la méthode couplée.

Dans les deux cas Fluent résout les équations intégrales gouvernant la conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie, selon la procédure décrite ci-dessous :

- Division du domaine en volumes de contrôle discrets en utilisant un maillage de calcul,
- intégration des équations sur les volumes de contrôle individuels afin de construire des équations algébriques pour chaque variable discrète telle que la vitesse, la température ou la pression,
- linéarisation des équations discrétisées et résolution du système linéaire résultant pour conduire à la mise à jour des valeurs des variables dépendantes.

La résolution découplée permet l'accès à plusieurs modèles physiques, ce qui nous a fait préférer cette méthode à la résolution couplée dans laquelle ils ne sont pas disponibles, et qui sont :

- la formulation physique de la vitesse pour le cas des milieux poreux,
- et la pression opératrice flottante qui nous permet d'imposer un débit à l'entrée du réservoir.

Ces modèles physiques indispensables à la simulations des cas expérimentaux n'étant disponibles qu'en choisissant la méthode découplée nous avons choisi cette dernière avec l'avantage d'une méthode peu consommatrice de mémoire et de temps.

### *III.2.2.2 La méthode découplée*

Comme les équations gouvernant le système étant non linéaires et couplées, plusieurs itérations de la boucle de solution, décrite à la Figure III-7, doivent être effectuées avant que la solution ne converge correctement.

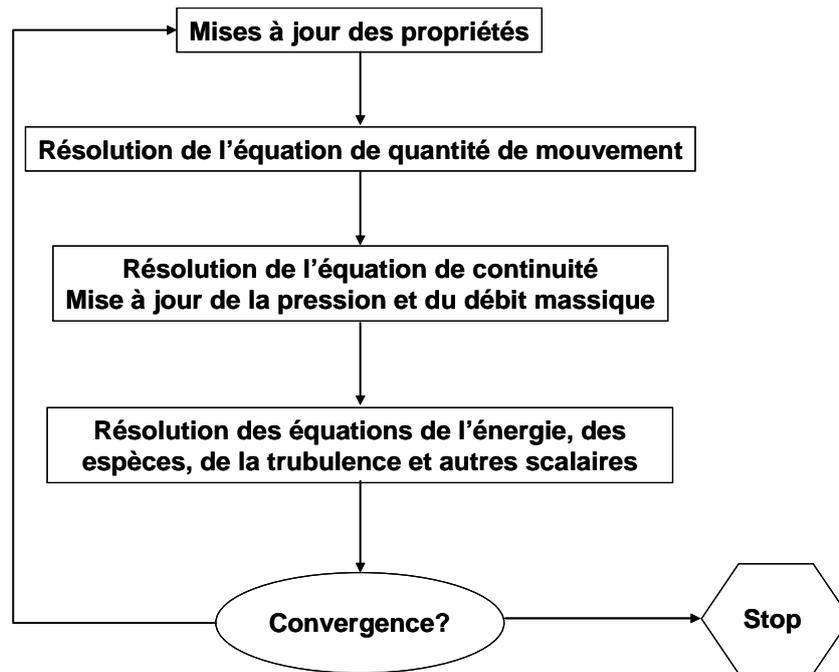


Figure III-7. Diagramme de la méthode numérique découplée

Dans la méthode découplée chaque équation de transport est discrétisée et linéarisée par rapport à la variable dont dépend l'équation. Ceci conduit à un système d'équations linéaires couplant les valeurs à tous les points de maillage en un instant donné d'une seule variable scalaire du fluide. Comme il n'y a qu'une équation par cellule il est souvent appelé système scalaire d'équations.

En résumé l'approche découplée résout ce système pour une variable de champs (par exemple,  $p$ ) en considérant toutes les cellules au même temps. Puis le système est résolu pour une autre variable toujours en considérant les cellules au même temps, et ainsi de suite.

La méthode numérique découplée, et l'utilisation d'une approche de linéarisation par défaut, sera utilisée dans toutes les simulations effectuées au cours de ce travail.

### III.2.3 Equations de conservation pour un domaine défini statistiquement

#### III.2.3.1 Considérations générales

Les milieux poreux sont fait d'une phase solide et de vides qui peuvent être remplis de gaz. En fonction du milieu d'intérêt, l'échelle de la taille de pore ou de la particule peut varier de la taille moléculaire (mm) au centimètre. Quand la structure de la matrice solide ne peut être complètement décrite dans la gamme de taille de la particule ou du pore, un volume

représentatif élémentaire (VER), qui représente la structure de la matrice, est défini. La taille du VER doit obéir aux deux critères suivants :

- le VER doit être suffisamment grand pour contenir un grand nombre de pores afin de définir une propriété moyenne globale en rendant négligeable les fluctuations d'un pore à l'autre,
- le VER doit être suffisamment petit pour que les variations des paramètres entre deux domaines consécutifs soient approchées par des fonctions continues.

De manière plus concise le VER est le plus petit volume permettant de définir des grandeurs moyennes présentant des faibles fluctuations lorsqu'on fait varier le volume, c'est-à-dire que les oscillations autour du VER doivent être inférieures aux moyennes. Pour une variable X cela peut être décrit par :

$$V \frac{d\bar{X}}{dV} \ll \bar{X}$$

III-1

Le VER a une longueur caractéristique ( $l$ ) et un volume ( $V_l$ ) (Figure III-8).

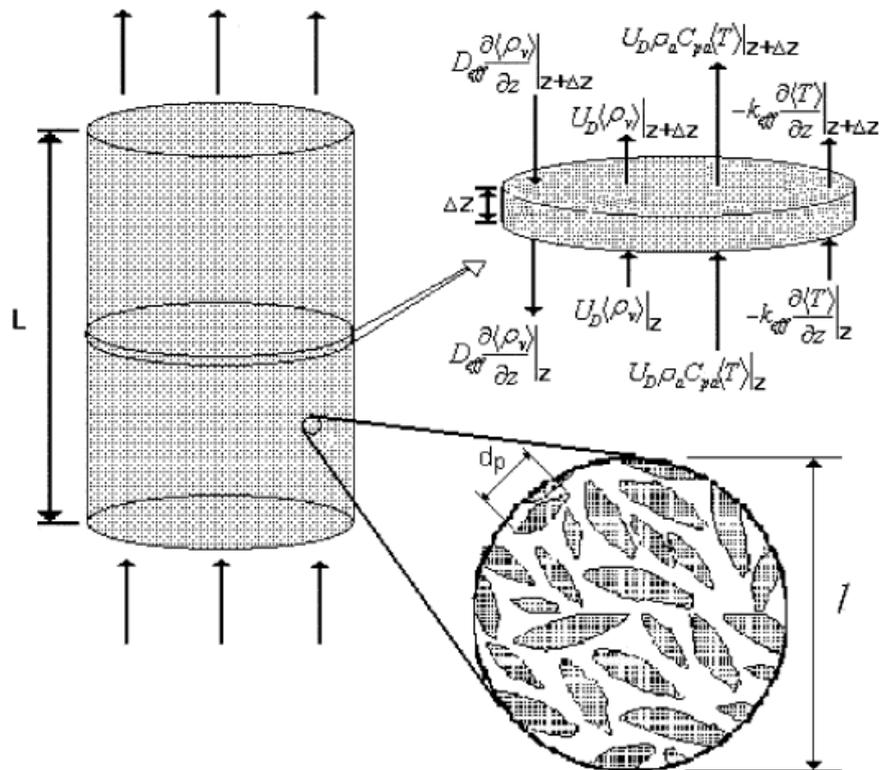


Figure III-8. Schéma du lit fixe ainsi que les éléments différentiels du lit avec les entrées et les sorties de flux de masse et d'énergie, et le VER de longueur caractéristique ( $l$ ) [Kast et Hohenthanner, 2000]

La propriété locale moyennée sur le volume est définie par :

$$\langle X \rangle = \frac{1}{V_l} \int_{V_l} X dV \quad \text{III-2}$$

où  $V_l$  est le volume du VER et  $X$  est une propriété associée au fluide ou au solide dans le milieu. Utiliser les propriétés locales moyennées volumiques et appliquer au VER les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie décrit la méthode de la moyenne locale volumique [Izadifar et al., 2006].

Considérons une section d'un empilement de particules de volume  $V$  formée par la surface fermée  $S$  qui est suffisamment grande pour contenir des particules  $P$  et du fluide  $F$ , comme montré sur la Figure III-9.

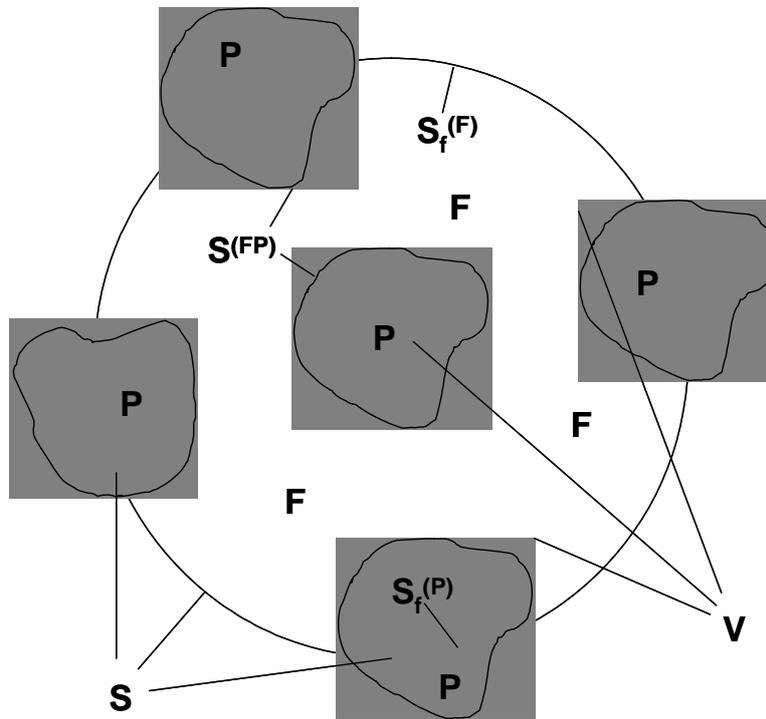


Figure III-9. Modèle géométrique de lit. F=fluide, P=particule [Eisfeld et Schnitzlein, 2005]

Dans le volume de fluide  $V^{(F)}$  la conservation de n'importe quelle quantité scalaire volumique, dite  $\xi$ , est exactement donnée par la relation intégrale suivante [Eisfeld et Schnitzlein, 2005] :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V^{(F)}} \xi dV + \int_{S^{(F)}} \xi \vec{U} \cdot \vec{n} dS = \int_{V^{(F)}} Q_V dV + \int_{S^{(F)}} \vec{Q}_S \cdot \vec{n} dS \quad \text{III-3}$$

où  $\vec{U}$  représente la vitesse du fluide et  $\vec{n}$  la normale extérieure à la surface fermée  $S^{(F)}$ .  $Q_V$  et  $\vec{Q}_S$  sont les sources de  $\xi$  dans le volume et à la surface du domaine, respectivement.

Dans cette équation les intégrales surfaciques peuvent être scindées en deux contributions : (i) celle des surfaces d'entrée et de sortie,  $S_f^{(F)}$ , et (ii) celle des interfaces fluide-particule,  $S^{(FP)}$ .

Comme par définition il n'y a pas de flux de convection au travers des interfaces fluide-particule, on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V^{(F)}} \xi dV + \int_{S^{(F)}} \xi \vec{U} \cdot \vec{n} dS = \int_{V^{(F)}} Q_V dV + \int_{S^{(F)}} \overline{Q_S} \cdot \vec{n} dS + \int_{S^{(FP)}} \overline{Q_S} \cdot \vec{n} dS \quad \text{III-4}$$

Considérons que la distribution de phase est décrite par une fonction binaire  $\varepsilon_{ex}$ , valant zéro dans la phase solide et l'unité dans la phase fluide. Ceci permet l'extension des intégrales de l'équation III-4 au volume total et à la surface totale comme suit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \varepsilon_{ex} \xi dV + \int_S \varepsilon_{ex} \xi \vec{U} \cdot \vec{n} dS = \int_V \varepsilon_{ex} Q_V dV + \int_S \varepsilon_{ex} \overline{Q_S} \cdot \vec{n} dS + \int_{S^{(FP)}} \overline{Q_S} \cdot \vec{n} dS \quad \text{III-5}$$

La fonction  $\varepsilon_{ex}$  représente la densité de probabilité exacte de l'existence du fluide en n'importe quel point du domaine  $V$  et de sa surface  $S$ . De plus, comme souligné ci-dessus, elle peut être approximée par une distribution douce du taux de vide  $\varepsilon$ . Cependant en faisant cela l'information sur la localisation exacte des interfaces fluide-particule est perdue. Par conséquent, leur influence, représentée par le dernier terme de droite de l'équation III-5, est distribuée sur tout le volume  $V$ . Ainsi obtient-on l'équation de conservation de  $\xi$  pour un domaine défini statistiquement :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \varepsilon \xi dV + \int_S \varepsilon \xi \vec{U} \cdot \vec{n} dS = \int_V \varepsilon Q_V dV + \int_S \varepsilon \overline{Q_S} \cdot \vec{n} dS + \int_V \Delta R_B^{(\xi)} dV \quad \text{III-6}$$

où

$$\int_V \Delta R_B^{(\xi)} dV = \int_{S^{(FP)}} \overline{Q_S} \cdot \vec{n} dS \quad \text{III-7}$$

représente la contribution, à la conservation de  $\xi$ , des interfaces fluide-particule au sein du domaine de volume  $V$ .

Comme il est plus pratique de travailler avec des équations différentielles qu'avec des intégrales, le théorème de Gauss est appliqué à l'équation III-6, conduisant, dans la limite  $V \rightarrow 0$ , à l'équation différentielle suivante

$$\frac{\partial(\varepsilon \xi)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon \vec{U} \vec{U}) = \varepsilon Q_V + \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon \overline{Q_S}) + \Delta R_B^{(\xi)} \quad \text{III-8}$$

### III.2.3.2 Equation de continuité

Dans l'équation de conservation de la masse la quantité transportée est la densité, c'est-à-dire,  $\xi = \rho$ . De plus il n'y a qu'un seul terme source (puits) de masse au sein du volume dans notre cas,  $S_m$ , qui est dû au processus d'adsorption ou de désorption ce qui entraîne

$$\Delta R_B^{(\varepsilon)} = S_m \quad \text{III-9}$$

La conservation de la masse pour un domaine défini statistiquement est donnée par

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon\rho\vec{U}) = S_m \quad \text{III-10}$$

où

$$S_m = -\frac{dn}{dt}(1-\varepsilon)\rho_s M_{H_2} \quad \text{III-11}$$

et  $\frac{dn}{dt}$  taux de variation de la réaction d'adsorption,  $V$  le volume du réservoir,  $\rho_s$  la densité de

la phase solide,  $M_{H_2}$  la masse molaire de l'hydrogène et  $\varepsilon$  la porosité totale du lit.

L'équation III-10 est identique aux équations de continuité utilisées par d'autres auteurs [Bey et Eigenberger, 1997 ; Giese et al., 2005 ; Delmas et Froment, 1988].

L'équation de continuité résolue par le logiciel Fluent est [Fluent, User's Guide, 2005] :

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{U}) = \frac{S_m}{\varepsilon} \quad \text{III-12}$$

où  $S_m$  est un terme source de masse ajouté à la phase continue par l'intermédiaire d'une sous-routine compilée sous Fluent et appelée UDF (User Defined Function). Dans notre cas ce terme de masse est décrit par la relation :

$$S_m = -\frac{dn}{dt}(1-\varepsilon)\rho_s M_{H_2} \quad \text{III-13}$$

Les équations III-10 et III-12 sont identiques. Ceci nous permet de mieux comprendre les équations résolues par Fluent et d'éviter l'utilisation aveugle du logiciel comme peut l'être toute utilisation de logiciels à code non ouvert n'autorisant aucune connaissance directe et entière de l'écriture du code source.

### III.2.3.3 Equation de conservation de la quantité de mouvement (qdm)

Dans l'équation de conservation de la qdm, la quantité  $\vec{\xi} = \rho\vec{U}$  est la quantité transportée. Contrairement à l'équation de continuité il existe une source volumique de moment, la gravité, et ainsi  $\vec{Q}_V = \rho\vec{g}$ . De plus, la pression  $p$  et les contraintes visqueuses  $\vec{\tau}$  agissent comme des sources de moment à la surface,  $\vec{Q}_S = -p\vec{\delta} + \vec{\tau}$ , ce qui augmente naturellement le terme d'interaction fluide-solide.

L'équation de qdm s'écrit donc pour un domaine défini statistiquement

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho\vec{U})}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon\rho\vec{U} \otimes \vec{U}) = \varepsilon\rho\vec{g} - \nabla \cdot (\varepsilon p) + \nabla \cdot (\varepsilon\vec{\tau}) + \Delta\vec{R}_B^{(\rho\vec{U})} \quad \text{III-14}$$

avec

$$\tau_{ij} = \mu \left[ \left( \frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \vec{U}) \delta_{ij} \right], \quad i=1, 2, 3 \quad \text{III-15}$$

où  $\mu$  est la viscosité dynamique du fluide et  $x_i$  et  $x_j$  représentent les coordonnées cartésiennes.

$\Delta\vec{R}_B^{(\rho\vec{U})}$  représente un terme additionnel de friction dû à la présence du milieu poreux. Ce terme source de friction prend en compte les interactions entre le gaz circulant et le milieu solide poreux. Ces interactions comprennent des dissipations locales visqueuses et des forces d'inertie dues aux fortes variations géométriques des lignes de passage à l'échelle du pore.

$$\Delta\vec{R}_B^{(\rho\vec{U})} = - \left( \frac{\mu}{\varepsilon k} \vec{U} + \frac{C_2}{\varepsilon} \rho |\vec{U}| \vec{U} \right) \quad \text{III-16}$$

où  $k$  est la perméabilité du milieu et  $C_2$  est un facteur de résistance d'inertie.

La conservation de la quantité de mouvement est décrite par Fluent par [Fluent User's Guide , 2005 ; Batchelor, 1967] :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho\vec{U}) + \nabla \cdot (\rho\vec{U} \otimes \vec{U}) = \rho\vec{g} - \nabla p + \nabla \cdot (\vec{\tau}) + \vec{F} \quad \text{III-17}$$

où  $p$  est la pression,  $\vec{\tau}$  le tenseur de contrainte,  $\rho\vec{g}$  et  $\vec{F}$  sont les forces de gravitation et les forces extérieures, respectivement. Les forces de gravité sont négligées dans notre cas. Les milieux poreux sont modélisés par l'addition d'un terme source de moment aux équations standard. Ce terme source est composé de deux parties : un terme de pertes visqueuses (Darcy, terme de droite dans l'équation III-18), et un terme de pertes inertielles (le second terme de l'équation III-18). Ce terme contribue au gradient de pression dans la cellule poreuse, créant une perte de charge qui dépend de la vitesse du fluide.

$$\vec{F} = \vec{0}, \quad \text{quand il n'y a pas de lit poreux}$$

$$\vec{F} = - \left( \frac{\mu}{k} \vec{U} + C_2 \rho |\vec{U}| \vec{U} \right), \quad \text{pour le cas d'un milieu poreux} \quad \text{III-18}$$

La formulation du tenseur de contrainte,  $\vec{\tau}$ , utilisée par le logiciel Fluent est classique. Il est identique à la relation III-15. Ainsi les relations III-14 et III-17 sont équivalentes.

### III.2.3.4 Equilibre thermique local

Des gradients de température existent à toutes les échelles de grandeur. Quand la différence entre la température moyenne des particules de solide et le fluide sur toutes les échelles de pores est plus petite que les variations de température sur le système poreux, il est considéré que le fluide et les particules de solide sont à l'équilibre thermique. Cette hypothèse est appelée l'équilibre thermique local (ETL). Elle est définie comme suit :

$$\frac{1}{V^{(F)}} \int_{V^{(F)}} T_f dV = \frac{1}{V^{(S)}} \int_{V^{(S)}} T_s dV = \langle T \rangle \quad \text{III-19}$$

où  $\langle T \rangle$  est la température moyennée volumique.  $V^{(F)}$  et  $V^{(S)}$  sont les volumes des phases fluide et solide respectivement.

### III.2.3.5 Equation d'énergie

En négligeant les flux de chaleur dans les écoulements considérés le bilan sur l'énergie peut s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( e + \frac{1}{2} \rho U^2 \right) + \text{div} \left( \left( e + \frac{1}{2} \rho U^2 + p \right) \vec{U} \right) = 0 \quad \text{III-20}$$

Le terme  $e + \frac{1}{2} U^2 = E_{tot}$  représente l'énergie totale par unité de masse.

Les flux de chaleur suivants peuvent être considérés dans cette équation afin de prendre en compte les échanges possibles :

- les flux par conduction : en milieu poreux, les flux de conduction sont traités par une conductivité effective et prenant en compte l'existence conjointe de solide et de gaz,
- les termes sources éventuels au sein du fluide ou du poreux ( $S_h$ ),
- les dissipations visqueuses qui seront négligées dans notre cas car la vitesse du fluide est très faible au sein du poreux.

Après introduction de ces termes,

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( e + \frac{1}{2} \rho U^2 \right) + \text{div} \left( \left( e + \frac{1}{2} \rho U^2 + p \right) \vec{U} \right) = \nabla \cdot (\lambda_{eff} \nabla T) + S_h \quad \text{III-21}$$

Qui s'écrit aussi :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon \rho_f E_f + (1 - \varepsilon) \rho_s E_s] + \nabla \cdot (\vec{U} (\rho_f E_f + p)) = \nabla \cdot (\lambda_{eff} \nabla T) + S_h \quad \text{III-22}$$

soit

$$\frac{\partial}{\partial t} ((\varepsilon \rho_f C_{v_f} + (1 - \varepsilon) \rho_s C_{v_s}) T) + \frac{\partial (u \rho_f C_{p_f} T)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v \rho_f C_{p_f} T) = \lambda_{eff} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right) + S_h \quad \text{III-23}$$

La conductivité thermique effective dans les milieux poreux,  $\lambda_{eff}$ , est calculée comme une moyenne volumique de la conductivité du fluide et de la conductivité du solide :

$$\lambda_{eff} = \varepsilon \lambda_f + (1 - \varepsilon) \lambda_s \quad \text{III-24}$$

$\lambda_f$ : conductivité thermique de la phase fluide (comprenant éventuellement la contribution turbulente)

$\lambda_s$ : conductivité thermique de la phase solide

Expression du terme source de chaleur due à l'adsorption :

$$S_h = \frac{\Delta H}{M_{H_2}} S_m \quad \text{III-25}$$

Le terme source de chaleur dû à la réaction exothermique d'adsorption,  $S_h$ , est introduit directement dans l'équation de l'énergie. Cependant ce terme apparaît dans l'équation de la conservation de l'énergie lors de la prise en compte de la phase adsorbée dans le terme de l'énergie totale du système. L'énergie totale comprend l'énergie de la phase fluide, de la phase solide et de la phase adsorbée. Le développement complet de l'équation de la conservation de l'énergie est décrit par G. Momen [Momen, 2006].

La résistance thermique de contact a été prise en compte dans de nombreuses études car la porosité de l'adsorbant au voisinage de la paroi est plus importante que dans n'importe quel autre endroit dans le lit. Cependant l'ordre de grandeur de cette résistance de contact est très petit comparée celui de la résistance thermique du lit adsorbant entier. Zhu et Wang [Zhu et Wang, 2002] ont montré que la résistance de contact de l'adsorbant est équivalente à la résistance thermique d'une épaisseur de 0,4 mm d'adsorbant. La résistance de contact est alors négligée dans cette étude afin de simplifier le modèle numérique.

### **III.3 Conclusion**

Le dispositif expérimental mis en œuvre au LIMHP nous permet de mesurer la température en six points au sein du lit et la pression au fond du réservoir lors de remplissage dynamique de ce réservoir. La perte de charge à travers le lit poreux est supposée négligeable et ceci a été vérifié expérimentalement. Ainsi la pression dans le réservoir est quasi uniforme mais augmente dans le temps lors du remplissage. Le protocole mis en place pour les essais prend en compte la sécurité du manipulateur avec l'utilisation de vannes pneumatiques à commande à distance, et celui-ci combiné à du matériel haute pression de précision permet une bonne reproductibilité dans le temps des essais de remplissage.

Nous avons développé les équations traitées dans le logiciel Fluent pour mettre en place notre approche du traitement des équations d'écoulement poreux dans un domaine semi-ouvert. De même, la prise en compte d'un milieu poreux dans les équations nécessitait d'être présentée. En résumé, le milieu poreux entraîne l'intégration d'un coefficient de friction dans l'équation de quantité de mouvement qui prend en compte les dissipations visqueuses et des forces d'inertie. Dans le cas de flux laminaires au travers de milieux poreux, la perte de charge est proportionnelle à la vitesse, et le coefficient  $C_2$  peut être considéré comme nul. La conductivité thermique du milieu est calculée comme une moyenne pondérée des conductivités thermiques respectives du fluide et du solide.

Dans le chapitre suivant nous caractériserons le milieu poreux utilisé (densité, porosité, perméabilité, conductivité thermique) afin de pouvoir fournir au logiciel les données nécessaires à la résolution des équations. Nous présenterons aussi le modèle adopté pour la description des isothermes d'adsorption du charbon actif utilisé.

**Chapitre IV : Caractéristiques des matériaux**



## IV. Caractéristiques des matériaux

### IV.1 Densités et porosité

#### IV.1.1 Densité réelle ou densité d'hélium de l'adsorbant

La connaissance des densités des matériaux poreux est essentielle pour l'étude de leur structure et de leurs propriétés adsorbantes. La « densité d'hélium » ou « densité vraie » définit la densité de la matière compacte solide qui compose le matériau adsorbant. Le calcul de la quantité de gaz adsorbé sur une surface solide requiert la définition de la surface de séparation gaz-solide qui délimite le volume accessible au gaz. La mesure de la densité hélium est un moyen expérimental de déterminer la position de cette surface de contact.

Les raisons motivant le choix de l'hélium comme fluide sont : (i) son petit diamètre atomique inerte, qui lui permettra de pénétrer dans tous les pores même les plus fins, et (ii) son adsorption négligeable à basse température. Cependant cette dernière hypothèse a été mise en doute par Maggs [Maggs et al., 1960] et Sing [Sing, 1983].

Le dispositif expérimental d'expansion volumétrique consiste en une cellule d'adsorption à température variable de volume calibré  $V_{cellule}$  connectée à une cellule d'expansion à température fixe de volume calibré  $V_r$ . La cellule d'expansion, le manomètre et la plupart du circuit de détente trempent dans un bain thermostaté maintenu à température constante  $T_{bain}$  (Figure IV-1). La précision des mesures de température dans les deux cellules est de  $\pm 0.01K$ .

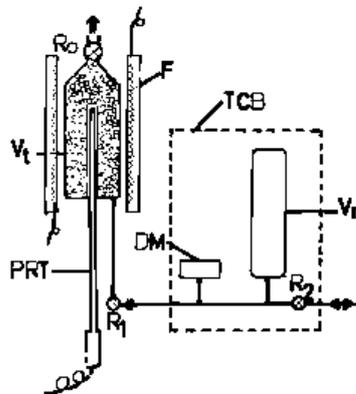


Figure IV-1. Schéma du dispositif expérimental pour la détermination de la densité d'hélium [Malbrunot et al., 1997]

La cellule d'adsorption est remplie d'une masse  $m_{ads}$  d'adsorbant régénéré et maintenu sous vide à température  $T_m$ . Ensuite la cellule d'expansion est remplie avec de l'hélium et

maintenue à température  $T_{bain}$  à l'équilibre à une pression initiale  $p_1$  et une densité initiale  $\rho_1(T_0, p_1)$ . La vanne est alors ouverte, permettant à l'hélium de se détendre dans le volume mort de la cellule d'adsorption, et la pression chute à une valeur  $p_2$  qui est mesurée une fois le nouvel équilibre atteint,  $\rho_2(T_{bain}, p_2)$  dans  $V_r$  et  $\rho_3(T_m, p_2)$  dans  $V_{cellule}$ , et maintenu pendant 1h. Afin de déterminer les densités d'équilibre initiale et finale aux conditions de pression et de température respectives, les tables IUPAC de l'hélium, de précision 0.05%, sont utilisées. La masse d'hélium injectée dans la cellule d'adsorption,  $m_{He}$ , est calculée en effectuant un simple bilan de masse de l'hélium avant et après détente dans la cellule d'expansion :

$$m_{He} = V_r (\rho_1 - \rho_2) \quad \text{IV-1}$$

La densité du matériau adsorbant,  $\rho_s$ , est alors donnée par la relation suivante :

$$\rho_s = \frac{m_{ads}}{V_{cellule} - \frac{V_r (\rho_1 - \rho_2)}{\rho_3}} \quad \text{IV-2}$$

Dans le cas du charbon actif utilisé (IRH3) cette densité s'élève à  $1990 \text{ kg.m}^{-3}$  ( $\pm 0.5\%$ ) [Delahaye, 2002].

#### IV.1.2 Densité apparente du lit poreux

La densité apparente d'un lit poreux correspond à la masse du lit fixe divisé par le volume apparent occupé par cette masse. Le volume apparent,  $V_{app}$ , est défini par le volume total d'un lit fixe, comprenant le volume intergranulaire, le volume poreux et le volume du solide. Cette densité dépend alors du tassement du lit qui devra être reproductible. Ce volume apparent peut être facilement mesurable en remplissant une éprouvette graduée avec le charbon considéré et lire, ensuite, ce volume après tassement du lit. Pour calculer la densité apparente de ce lit il suffit de peser cette éprouvette, préalablement pesée à vide, et de déterminer la masse d'adsorbant  $m_{ads}$ . En reproduisant cette manipulation plusieurs fois et en moyennant les mesures,  $V_{app}$  et  $m_{ads}$ , la densité apparente est calculée de la façon suivante :

$$\rho_{app} = \frac{m_{ads}}{V_{app}} \quad \text{IV-3}$$

Dans le cas de l'IRH3  $\rho_{app}=235 \text{ kg.m}^{-3}$ .

### IV.1.3 La porosité totale du lit

La porosité totale comprend la porosité intergranulaire ou porosité externe et la porosité intragranulaire ou porosité interne. La porosité externe dans le cas d'un lit adsorbant représente le rapport du volume intergranulaire sur le volume du contenant, dans notre cas le réservoir, correspondant au volume apparent du lit. Elle est usuellement prise entre 0,36 et 0,4 [Chandrasekhara et Vortmeyer, 1979 ; Vortmeyer et Michael, 1985 ; Winterberg et Tsotsas, 2000 ; Freund et al., 2003]. La notion de porosité interne d'un lit fixe est difficile à quantifier. En effet cette porosité représente la fraction du volume intragrain accessible à un gaz. Or cette fraction dépend de la nature du gaz. Les définitions qui suivent utilisent l'hélium comme gaz de référence.

La porosité totale, d'après sa définition, peut être calculée à partir des densités d'hélium et apparente.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{He}} \quad \text{IV-4}$$

Soit  $\varepsilon = 0.88 (\pm 0.3\%)$  pour l'IRH3.

Cette valeur de la densité sera utilisée dans les simulations afin d'obtenir la conductivité thermique effective du lit qui intervient dans les équations de chaleur et de transport.

## IV.2 Mesures de surface spécifique et de distribution de pores

### IV.2.1 La théorie BET

L'évaluation de la surface spécifique par la méthode de BET se fait en deux étapes à partir des données de physisorption. En premier, il est nécessaire de construire le graphe BET et, à partir de celui-ci, de déterminer la valeur de la capacité de monocouche,  $V_M$ . La seconde étape consiste à calculer la surface spécifique,  $S_{BET}$ , à partir de  $V_M$  et ceci requière la connaissance de l'aire moyenne,  $A_M$ , occupée par chaque molécule dans une monocouche complète (c'est-à-dire l'aire de la section moléculaire).

### IV.2.2 Le graphe BET

L'équation BET est habituellement exprimée de la façon suivante [Rouquerol et al., 1999] :

$$\frac{p/p_s}{V_A(1-p/p_s)} = \frac{1}{V_M C} + \frac{C-1}{V_M C} (p/p_s) \quad \text{IV-5}$$

où  $V_A$  est le volume adsorbé,  $V_M$  le volume d'une monocouche,  $p$  la pression,  $p_s$  la pression de saturation et la constante  $C$  est définie par :

$$C \approx \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad \text{IV-6}$$

où  $E_1$  est la valeur absolue de l'énergie d'adsorption dans la première couche et  $E_L$  est l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat. La différence  $E_1 - E_L$  représente l'énergie molaire nette d'adsorption.

Ainsi, le graphe de  $(p/p_s)/[V_A(1-(p/p_s))]$  en fonction de  $p/p_s$  devrait être une droite de pente  $s=(C-1)/V_M C$  et d'ordonnée à l'origine  $i=1/V_M C$ . en résolvant ce système d'équations, on obtient :

$$V_M = \frac{1}{s+i} \quad \text{IV-7}$$

et

$$C = \frac{s}{i} + 1 \quad \text{IV-8}$$

La surface BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) est alors déterminée par la relation suivante :

$$S_{BET} = \frac{V_M N_A A_M}{M_V} \quad \text{IV-9}$$

où  $S_{BET}$  est la surface spécifique BET,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $A_M$  est la surface moyenne occupée par chaque molécule au sein de la monocouche complète et  $M_V$  est le volume molaire (22.4 l). Pour le cas important de l'adsorption de l'azote à 77 K, la valeur de  $A_M(N_2)$  est normalement choisie comme étant égale à  $0,162 \text{ nm}^2$ .

### IV.2.3 Caractéristiques BET de l'IRH3

Nous avons effectué des mesures de surface spécifique et de distribution de pores des échantillons au LIMHP à Villeteuse.

L'analyseur SA 3100 (Figure IV-2) de surface spécifique et de taille de pores possède un système automatisé du Dewar. Les équipements de dégazage et de vide sont intégrés. Il permet la mesure en continu de la pression de saturation et possède un volume minimum de

collecteur afin d'avoir une sensibilité maximale ce qui assure une répétabilité et une précision importantes. Il assure la mesure de surface spécifique supérieure à  $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$  pour une échelle de pores comprise entre 3 et 200 nm.

La mesure de surface BET est simultanée à l'acquisition de la taille des pores. Cette manipulation se décompose en trois étapes essentielles : (i) la mise sous vide de l'échantillon, (ii) le dégazage de l'échantillon puis (iii) la mesure proprement dite.

Nous avons pesé précisément 10 mg de charbon que l'on place dans le tube de mesure. Puis les échantillons subissent un dégazage pendant 2h à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  sous 100 mbars. Le temps total moyen d'une mesure est de 2h30min. Le profil choisi pour la mesure de l'isotherme est du type ADS-DES et la distribution de pores est déterminée en utilisant la méthode BJH (Barrett, Joyner, and Halenda) [Gregg et Sing, 1982].

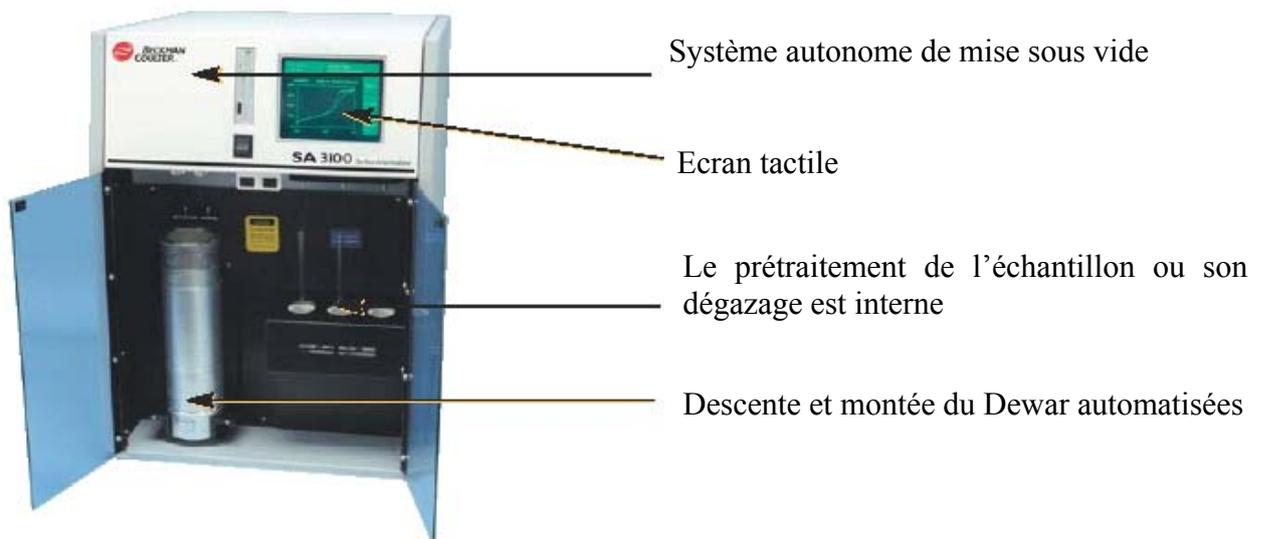


Figure IV-2. Système Coulter SA 3100 utilisé lors des mesures de surface spécifique et de distribution de pores

Les valeurs de surface spécifique ainsi que le volume poreux total sont donnés dans le tableau IV-A. Nous pouvons noter une surface spécifique très élevée ( $>2500 \text{ m}^2$ ) et un volume poreux important pour l'IRH3.

Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume poreux total ( $\text{ml}/\text{g}$ )
$2616 \pm 40$	$1.66 \pm 0.03$

Tableau IV-A. Mesures de la surface spécifique et du volume total poreux dans le cas de l'IRH3

La distribution de taille de pores est montrée en Figure IV-3. Plus de 64% des pores ont une taille inférieure à 20 nm, ce qui représente la part de micropores et de mésopores, et seulement 6% ont un diamètre supérieur à 80 nm et sont des macropores.

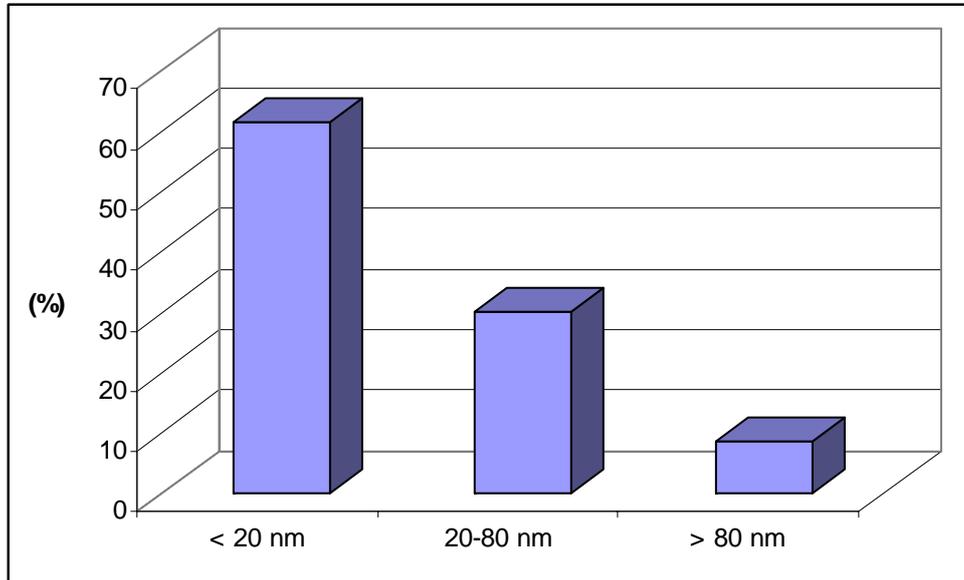


Figure IV-3. Distribution de taille de pores dans le cas du charbon actif IRH3

Les mesures de surface spécifique et de distribution de taille de pores sur l'IRH3 confirment bien des caractéristiques adaptées à l'adsorption de l'hydrogène. Il possède une surface spécifique élevée et une part importante de pores ayant une taille inférieure à 20 nm. Il est un bon candidat au stockage de l'hydrogène par adsorption.

### ***IV.3 Mesures de perméabilité et de conductivité thermique du lit poreux utilisé***

Ces mesures ont été effectuées au LEMTA à Nancy, dans le cadre d'une collaboration soutenue par le programme Energie du CNRS et de la DGA. Nous avons fourni trois charbons actifs dont l'IRH3 qui sera utilisé lors des essais de remplissage d'un réservoir. Les deux autres ont été commandés à la société CECA en vue d'essais comparatifs.

### IV.3.1 Mesure de la conductivité thermique d'un lit poreux de charbon actif IRH3 sous atmosphère d'air et estimation de la valeur de la conductivité sous hydrogène

La mesure de la conductivité thermique a été effectuée en présence d'air et dans les conditions ambiantes de température et de pression. Une mesure à vide a été également effectuée. La méthode utilisée pour mesurer la conductivité thermique du charbon actif est celle du fil chaud en régime quasi-stationnaire établi et transitoire qui se caractérise par la mesure simultanée d'un flux de chaleur en général constant et d'une température fonction du temps. Le principe est le suivant : un fil métallique fin est placé au coeur du matériau à caractériser. A un instant donné, on délivre une puissance constante dans le fil que l'on mesure et simultanément, on relève la variation de température du fil à l'aide d'un thermocouple (Figure IV-4).

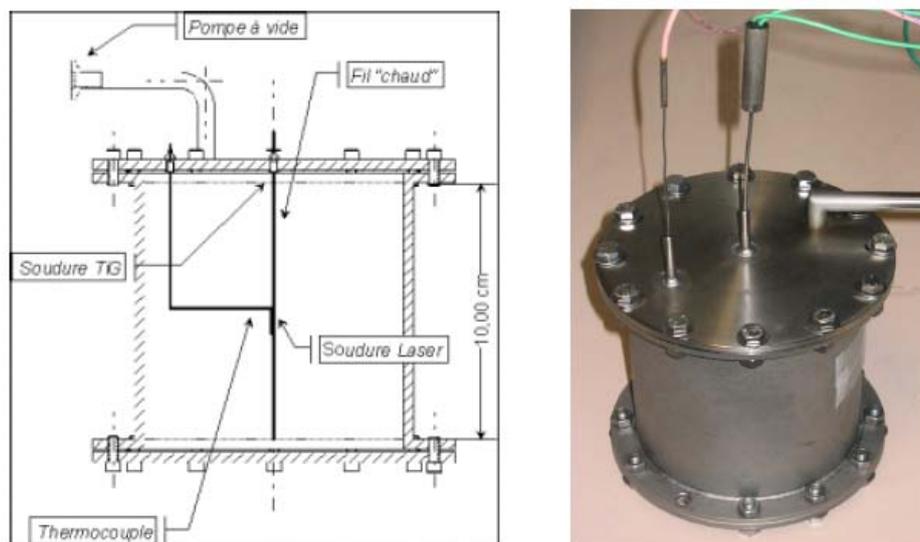


Figure IV-4. Cellule de mesure de la conductivité thermique de lit poreux

L'identification de la conductivité thermique s'effectue aux temps longs (développement asymptotique), ce qui justifie l'appellation de régime quasi-établi.

L'échauffement du matériau est négligé devant la température de référence de sorte que pour un point de mesure à une température donnée, les propriétés thermo-physiques du matériau puissent être supposées constantes. De plus, le transfert de chaleur est supposé purement conductif à travers le matériau (pas de transferts radiatif et convectif).

Cette méthode prend en compte les imperfections expérimentales du dispositif, notamment la résistance de contact (fil/matériau), mais aussi la capacité calorifique du fil et les dimensions

nécessairement finies de l'échantillon. L'indépendance des mesures par rapport au remplissage de la cellule a été vérifiée. Le remplissage de la cellule est effectué sur une table vibrante.

La Figure IV-5 présente un enregistrement de températures mesurées par les thermocouples présents sur le fil chaud (courbe bleue) et loin du fil chaud (courbe rouge), dans le lit d'AC35, ainsi que la puissance de chauffage du fil (courbe verte) pour l'une des mesures effectuées. Les températures sont corrigées en tenant compte de la dérive (pente de la température avant le début de l'échauffement du fil).

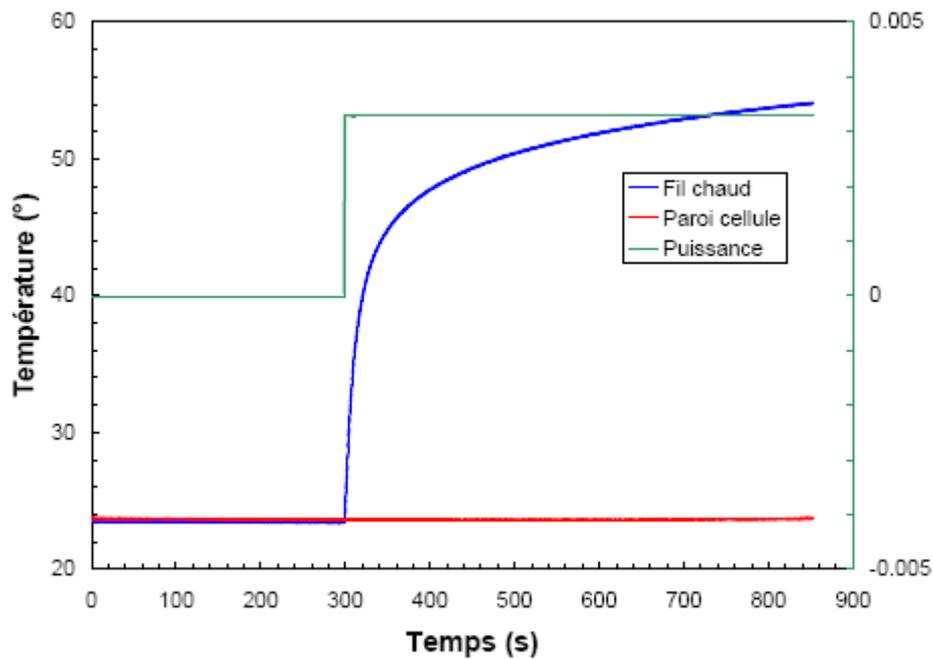


Figure IV-5. Signaux enregistrés lors de la mesure de la conductivité thermique de l'IRH3

La Figure IV-6 présente les résultats d'exploitation correspondants. On remarquera que le modèle proposé (courbe rouge) se superpose sur les points expérimentaux sur toute la durée de l'acquisition. Ceci est confirmé par le profil des résidus (en bleu et sans échelle pour des questions de lisibilité du graphique) qui est pratiquement plat. La courbe rose donne la pente de la partie linéaire de l'acquisition (signalée par deux droites verticales roses en pointillé). Elle permet de comparer nos résultats à des résultats n'utilisant que cette portion de la courbe pour la mesure de la conductivité thermique.

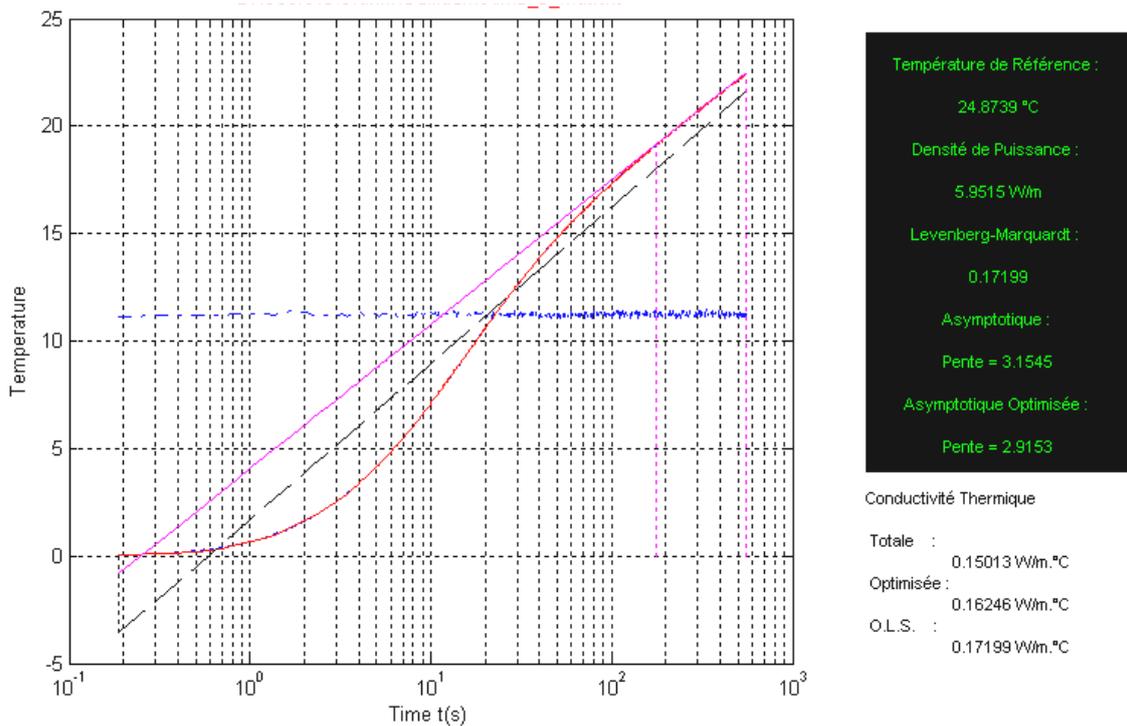


Figure IV-6. Thermogramme expérimental avec résidus pour l'IRH3

Les charbons utilisés et les valeurs mesurées sont donnés dans le tableau suivant.

Charbon	Origine	Forme des grains	Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
AC35	Noix de coco	Cylindres de 3 mm	0.188
IRH3	Noix de coco	Copeaux	0.171
ACM 20-3	Minéraux	Cylindres de 3 mm	0.219
NCL-616	Noix de coco	Cristaux	0.197

Tableau IV-B. Mesures de conductivités thermiques des différents matériaux sous air

Les valeurs sont du même ordre de grandeur pour les quatre matériaux testés. La morphologie du grain n'est pas un critère déterminant de la valeur de la conductivité thermique globale du lit constitué de ces grains.

Une mesure sous vide a été effectuée sur l'AC35 et la conductivité thermique obtenue est la même que celle obtenue avec l'air à pression atmosphérique.

**Estimation de la conductivité thermique sous hydrogène :**

La conductivité thermique effective du lit d'IRH3 sous hydrogène,  $\lambda_{\text{eff H}_2}$ , a été déterminée à partir de l'équation III-24, de la conductivité de l'air,  $\lambda_{\text{air}}$ , et de la conductivité effective du lit sous air,  $\lambda_{\text{eff air}}$ .

$$\lambda_{eff\ H_2} = \varepsilon (\lambda_{H_2} - \lambda_{air}) + \lambda_{eff\ air} \quad \text{IV-10}$$

Nous obtenons une valeur de la conductivité sous hydrogène de 0.33 W/m/K.

### IV.3.2 Mesures de la perméabilité d'un lit poreux

Les mesures de la perméabilité et du coefficient d'inertie des charbons actifs ont été réalisées à l'aide d'une colonne en plexiglas de 6 cm de diamètre et de 30 cm de longueur munie de deux prises de pression distantes de 10 cm aux bornes desquelles on branche un capteur de pression différentiel. Le remplissage de la cellule s'effectue sur table vibrante de manière à obtenir un remplissage régulier le long de la colonne expérimentale. Cependant, le remplissage s'est fait en temps réduit, notamment pour les charbons à grande variabilité de la taille des grains, pour éviter une forte ségrégation (petits grains en bas de la colonne et gros grains en haut).

On a imposé un débit d'air et on a mesuré les pressions  $P_1$  et  $P_2$  aux deux prises au sein du charbon actif. La mesure a été répétée pour plusieurs valeurs du débit de manière à pouvoir tracer la loi de Forchheimer qui s'écrit :

$$\frac{S_{colonne} (P_1^2 - P_2^2)}{2RTL} = \frac{\mu}{K} Q_m + \frac{\beta}{A} Q_m^2 \quad \text{IV-11}$$

où  $S_{colonne}$  est l'aire de la section de la colonne,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température,  $L$  est la distance entre les deux prises de pression,  $\mu$  est la viscosité dynamique de l'air,  $Q_m$  est le débit massique d'air et  $k$  et  $\beta$  sont respectivement la perméabilité intrinsèque et le coefficient d'inertie du milieu.

Ce tracé a permis de déterminer la perméabilité et le coefficient d'inertie recherchés. Un exemple de corrélation dans le cas de l'IRH3 est montré dans la Figure IV-7.

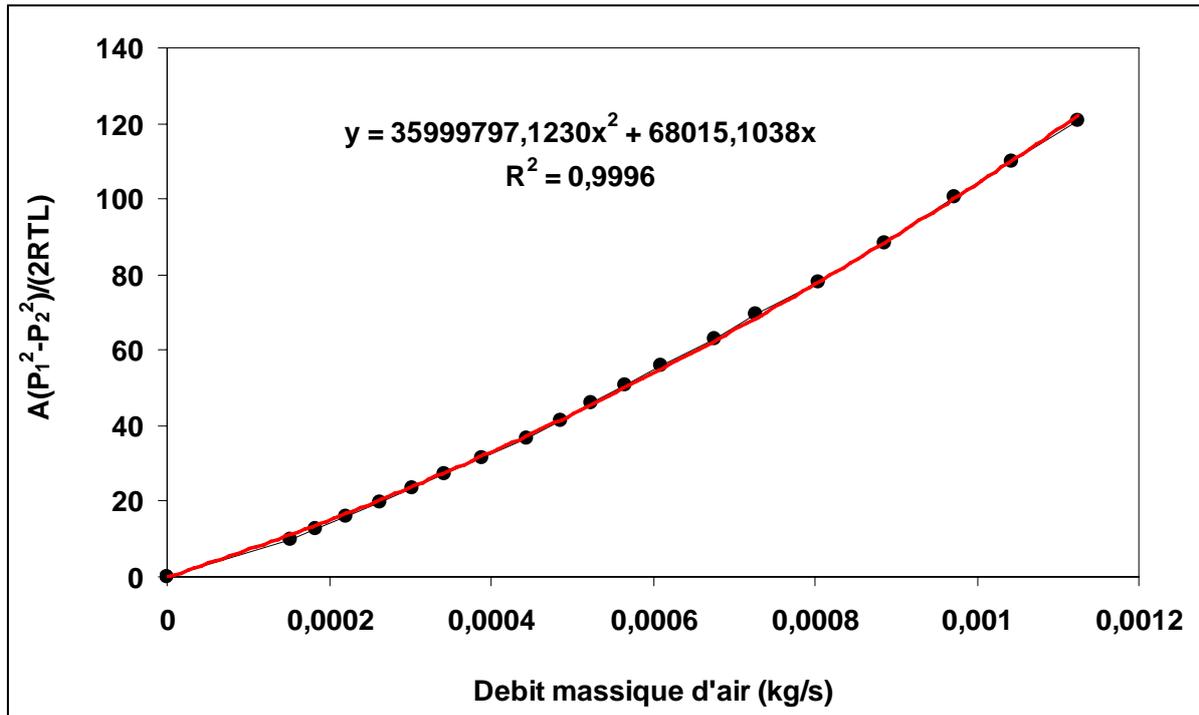


Figure IV-7. Exemple de corrélation obtenue dans le cas de l'IRH3

Les mesures de perméabilité intrinsèque et du coefficient d'inertie des matériaux testés sont récapitulées dans le tableau IV-C.

Charbon	Perméabilité intrinsèque (m <sup>2</sup> )	Coefficient d'inertie (m <sup>-1</sup> )
AC35	2,89 10 <sup>-9</sup>	201532
IRH3	3,92 10 <sup>-10</sup>	70685
ACM 20-3	6,35 10 <sup>-9</sup>	10801
NCL-616	2,41 10 <sup>-9</sup>	33050

Tableau IV-C. Mesures de perméabilité et du coefficient d'inertie de différents matériaux

Ces valeurs mesurées de conductivité thermique, de perméabilité et du coefficient d'inertie d'un lit poreux d'IRH3 seront injectées dans le modèle afin de simuler les essais de remplissage d'un réservoir d'IRH3 à l'hydrogène.

#### IV.4 Modèle d'isothermes d'adsorption sous conditions supercritiques

Les isothermes d'adsorption ont été mesurées lors d'un travail antérieur au LIMHP [Delahaye, 2002]. Nous avons repris ces mesures afin de déterminer les paramètres du modèle d'isotherme adapté aux conditions supercritiques.

Plusieurs approches ont été étudiées afin de développer des équations décrivant les isothermes d'adsorption sur une large gamme de pression et de température. Les modèles les plus utilisés sont : (i) l'équation Virial qui permet de déterminer les chaleurs isostériques à taux de recouvrement nul [Ross et Olivier, 1989 ; Czepirski et Jagiello, 1989], et (ii) l'équation de Dubinin-Astakhov (D-A) qui utilise le concept du remplissage microporeux (TVFM) [Dubinin, 1975]. Cependant l'utilisation de la première version de l'équation D-A n'est possible que si la pression de travail est inférieure à la pression de saturation. Ainsi cette première version ne peut être utilisée dans des conditions supercritiques car dans ces conditions le phénomène de condensation est inexistant et la pression de saturation n'a pas de signification physique [Zhou et Zhou, 1998]. Malgré cela certains auteurs ont essayé d'étendre le modèle de DA aux conditions supercritiques en décrivant la phase adsorbée comme un « liquide surchauffé » [Ozawa et al., 1976] ou état quasi-liquide [Kaneko et al., 1992].

Comme le mécanisme d'adsorption ne suit plus la théorie TVFM les paramètres ( $n_0$ ,  $E$ ,  $b$ ) de l'équation D-A doivent être modifiés. L'adsorption à haute pression sous conditions supercritiques sous-entend la formation de multicouches alors que le modèle de D-A considère l'adsorption monocouche uniquement [Amankwah et Schwarz, 1995]. De plus, les mésopores et même les macropores peuvent participer à l'adsorption à hautes pressions. Ceci favorisera un mécanisme d'adsorption multicouche. Ainsi la quantité spécifique de molécules adsorbées dans les micropores à saturation  $n_0$  et l'énergie caractéristique d'adsorption  $E$  dépendront de la température d'équilibre à haute pression. En principe le paramètre  $b$  devrait aussi varier en fonction de la pression et de la température. Nous avons suivi l'approche de Zhan et al. [Zhan et al., 2002] et adopté une valeur de 2 pour le paramètre  $b$  ce qui est en accord avec le modèle de Dubinin-Raduskevich.

Zhan et al. ont décrit les variations de  $n_0$  et  $E$  en utilisant les relations suivantes :

$$n_0 = f(T) = \psi + \chi T$$

IV-12

$$E = g(T) = \kappa + \zeta T$$

IV-13

Ils ont aussi utilisé le concept de pression limite  $p_{lim}$ , comme suggéré par Zhou et al. [Zhou et Zhou, 1998 ; Zhan et al., 2002] qui considèrent qu'il existe une pression au-dessus de laquelle la capacité d'adsorption du matériau considéré décroît. Zhou a utilisé cette pression limite au lieu de la pression de saturation dans l'équation de D-A pour décrire l'adsorption sous conditions supercritiques. A cette pression limite est associée une adsorption limite  $n_{lim}$  qui représente la capacité d'adsorption la plus élevée qui peut être atteinte par le matériau considéré.

$$A = RT \ln \frac{p_{lim}}{p}$$

IV-14

La procédure proposée par Zhan et Zhang [Zhan et Zhang, 2004] et résumée ci-dessus a été appliquée dans le présent travail pour décrire les isothermes d'adsorption du charbon actif (IRH3) considéré.

Les valeurs de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\lambda$  nécessaires à l'estimation de  $n_0$  et  $E$  ont été obtenues à partir du meilleur lissage avec des isothermes expérimentales (Figure IV-8). Elles sont listées dans le Tableau IV-D.

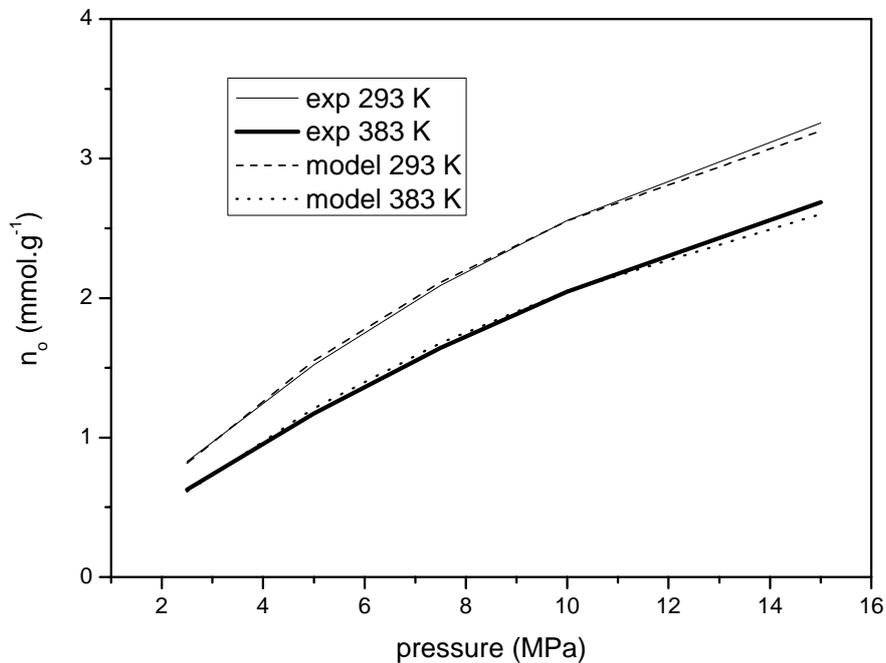


Figure IV-8. Isothermes obtenues avec le modèle de DA modifié et expérimentales dans le cas de l'IRH3

$p_{lim}$ (MPa)	$\psi$ (mmol.g <sup>-1</sup> )	$\chi$ (mole.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\kappa$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\zeta$ (J.mole.K <sup>-1</sup> )
77,75	7,3235	-0,0088	772,92	18,828

Tableau IV-D. Valeurs des constantes introduites dans le modèle

La valeur de  $P_{lim}$  a été aussi déterminée à partir d'isothermes expérimentales.

#### IV.5 Conclusions

Les mesures de densité réelle et apparente, de porosité totale, de conductivité thermique et de perméabilité ont été effectuées sur un lit de charbon actif d'IRH3. Ces valeurs sont indispensables à la résolution des équations développées au chapitre précédent. Les mesures de surface spécifique et de distribution de tailles de pores sont nécessaires à la justification de l'usage de l'IRH3 comme adsorbant lors du stockage de l'hydrogène par adsorption. Les valeurs obtenues justifient son utilisation par sa surface BET élevée et son volume poreux important.

Le chapitre suivant traitera de la validation par l'expérience du modèle utilisé pour ensuite étudier l'influence de différents paramètres sur les profils de température et de pression au sein du réservoir lors d'un chargement.

**Chapitre V : Expériences sur le stockage de  
l'hydrogène et confrontations aux simulations**



## V. Expériences sur le stockage de l'hydrogène et confrontations aux simulations

### V.1 Introduction

Les effets thermiques ayant lieu lors de la phase de charge dynamique d'un réservoir à lit fixe poreux adsorbant peuvent avoir deux origines :

1- Mécanique : avec (i) la dissipation de l'énergie cinétique des gaz entrant dans le réservoir et (ii) la conversion en chaleur des travaux des forces de pressions permettant l'alimentation du réservoir.

2- physico-chimique avec le processus d'adsorption qui par son caractère exothermique conduit à une augmentation de température.

L'estimation des poids relatifs de ces différents mécanismes de chauffage, peut être effectuée en adoptant une démarche par étapes où les effets thermiques de charge d'un réservoir sont analysés et comparés dans plusieurs types de configurations. Nous avons ainsi considéré :

- des réservoirs standards sans lit fixe
- des réservoirs avec des lits fixes
- des charges de réservoir à l'hélium
- des charges de réservoir à l'hydrogène

Les configurations sans lits fixes permettent d'appréhender des phénomènes d'échauffement d'origine purement mécanique. Elles permettent également d'analyser la différence, d'origine purement mécanique, du comportement thermique du réservoir lors de charges à l'hélium et à l'hydrogène. Rappelons, qu'il n'est pas question pour nous d'étudier le détail de l'écoulement dans ces réservoirs sans lits, mais juste d'appréhender qualitativement la cinétique d'échauffement qui y a lieu.

Les expériences de charge d'hélium dans des réservoirs avec et sans lits fixes sont quant à elles destinées à appréhender comment la présence d'un lit fixe influence les effets thermiques dans les réservoirs.

Enfin les comparaisons entre les échauffements obtenus lors de charges d'hydrogène et d'hélium dans des réservoirs à lits fixes permet de remonter à la contribution de l'adsorption dans l'échauffement net observé dans le réservoir.

Nous commencerons la mise en place de cette démarche par une analyse des effets thermiques dans un réservoir vide fonctionnant dans des conditions de parois isotherme ou adiabatique. Nous utiliserons cette analyse pour valider qualitativement nos simulations sous Fluent.

Nous conduirons dans un deuxième temps une étude expérimentale sur l'échauffement du réservoir sans lit fixe sous hélium, puis sous hydrogène. Nous utiliserons ces expériences pour effectuer une seconde validation de nos simulations sous le Logiciel Fluent. Nous conclurons sur la différence de comportement thermique du réservoir selon que l'on charge de l'hélium et de l'hydrogène

Nous terminerons ce chapitre par la présentation et discussion des résultats obtenus pour la charge en hélium et hydrogène d'un réservoir à lit fixe. Nous essaierons de mettre en évidence les contributions de chacun des effets discutés plus haut à l'échauffement global dans le réservoir. Nous terminerons par une comparaison entre dynamiques d'échauffement mesurée et simulée à l'aide de Fluent.

## ***V.2 Analyse de l'échauffement lors de remplissages dynamiques d'enceintes vides***

### **V.2.1 Travail préliminaire : analyse macroscopique des phénomènes thermiques lors du remplissage d'un réservoir vide**

Lors du remplissage d'une enceinte vide par un gaz, différents phénomènes ont lieu et conduisent à un échauffement global du gaz dans le réservoir. Dans un premier temps la gaz passe d'un tube d'alimentation de diamètre interne 1/16" à un réservoir d'un diamètre interne de 96 mm. Cet élargissement brusque de sections de passage conduira d'une part à une variation de pression du gaz en aval de l'ouverture et d'autre part à un échauffement de ce même gaz par dissipation de l'énergie mécanique. Une autre contribution à l'échauffement global viendra de la conversion en chaleur des travaux des forces de compression dues au caractère instationnaire du remplissage.

### V.2.1.1 Conséquences d'un changement brusque de la section de passage du gaz

L'échauffement provenant d'un changement brusque de section de passage peut être approché par des bilans macroscopiques de masse, de quantité de mouvement et d'énergie au niveau de l'élargissement. Une exploitation simple à l'aide d'expressions analytiques de ces bilans ne peut cependant se faire sur la configuration du dispositif réel. Ce dernier constitue en effet un système fermé fonctionnant en régime transitoire. Nous avons donc été amenés à considérer une situation idéalisée avec un fluide à l'état stationnaire et un réservoir ouvert. Insistons ici sur le fait que notre objectif est surtout d'estimer l'échauffement dû à l'élargissement brusque pour un débit d'entrée donné. Cet échauffement dépend essentiellement du débit et de la structure locale de l'écoulement au niveau de l'élargissement. Les valeurs d'échauffement obtenues dans le cas d'un système ouvert et stationnaire devraient au moins nous renseigner sur les ordres de grandeurs de cet échauffement dans le cas de notre configuration réelle. Nous avons donc considéré le réservoir représenté Figure V-1. Nous nous intéressons aux grandeurs moyennées radialement sur le plan d'entrée (amont) et un plan situé en aval de l'élargissement (aval).

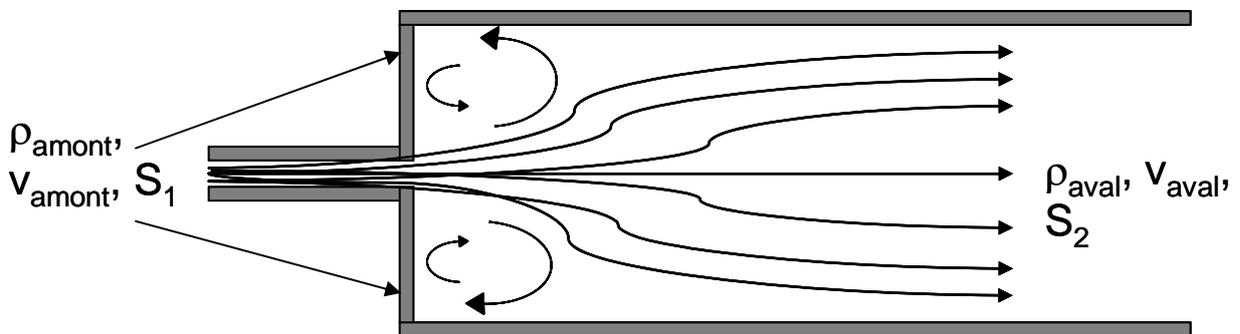


Figure V-1. Schéma d'un flux dans un élargissement brusque [Bird et al., 1960]

Le bilan de masse, exprimé en terme de moyennes radiales des caractéristiques du fluide sur chacune des sections, pour un flux stationnaire s'écrit de la manière suivante :

$$\rho_{amont} V_{amont} S_1 = \rho_{aval} V_{aval} S_2 \quad \text{V-1}$$

Le bilan de la composante axiale de la quantité de mouvement s'écrit :

$$\rho_{amont} V_{amont} V_{amont} S_1 + P_{amont} S_1 + F = \rho_{aval} V_{aval} V_{aval} S_2 + P_{aval} S_2 \quad \text{V-2}$$

Le terme  $F$  décrit la force exercée par les parois sur le gaz dans la direction du flux. Ce terme  $F$  a deux composantes : (i) une force visqueuse sur les parois cylindriques parallèles à la direction du flux et (ii) la force de pression de la surface d'aire  $(S_2 - S_1)$  sur la re-circulation du

fluide. La première contribution peut être négligée par rapport à la seconde. Ainsi, la force  $F$  est une simple force de pression qui s'écrit :

$$F = P_1(S_2 - S_1) \quad \text{V-3}$$

Si on note  $\sigma$  le rapport des sections ( $\sigma = \frac{S_1}{S_2}$ ) et que l'on suppose que la densité du fluide est

quasi-constante dans le réservoir (on reviendra sur cette hypothèse plus tard dans ce chapitre), on obtient l'expression suivante pour la différence de pression :

$$P_{aval} - P_{amont} = \frac{Q_m V_{aval}}{S_2^2} \left( \frac{1}{\sigma^2} - 1 \right) = \frac{Q_m^2}{\rho_{aval} S_2^3} \left( \frac{1}{\sigma^2} - 1 \right) \quad \text{V-4}$$

Les paramètres correspondant à une expérience standard sont les suivants (Tableau V-A) :

Débit massique d'alimentation (kg/s)	Vitesse en aval de l'élargissement (m/s)	Rapport des sections	Petite section ( $S_1$ ) ( $m^2$ )
$10^{-4}$	$10^{-2}$	$4.4 \times 10^{-4}$	$\pi \cdot 10^{-6}$

Tableau V-A. Paramètres moyens d'une expérience standard

Pour une pression avale de 50 bar, la variation de pression dans le cas de l'hélium est de l'ordre de  $1.75 \times 10^4$  Pa en aval de l'élargissement. L'augmentation de pression est donc légitimement négligeable. Ce résultat est d'ailleurs cohérent avec l'hypothèse d'un écoulement quasi-incompressible.

Dans le cas de l'hydrogène, l'équation V-4 conduit à une chute de pression de l'ordre de 0.3 bar. Là encore, la variation de pression est très faible et le système peut être considéré comme isobare à chaque instant.

L'expression de la conservation du débit d'enthalpie du fluide peut s'écrire :

$$Q_m \left( \frac{1}{2} V_{amont}^2 + C_v T_{amont} + \frac{P_{amont}}{\rho_{amont}} \right) = Q_m \left( \frac{1}{2} V_{aval}^2 + C_v T_{aval} + \frac{P_{aval}}{\rho_{aval}} \right) \quad \text{V-5}$$

où  $Q_m$  est le débit massique d'alimentation (kg/s).

Dans notre cas le rapport  $\sigma$  est de l'ordre de  $4.4 \times 10^{-4}$ . Ainsi nous pouvons négliger la vitesse en aval de l'élargissement,  $V_{aval}$ , par rapport à celle en amont,  $V_{amont}$ . Ceci nous permet d'accéder à la variation de température du fluide due à la dissipation de l'énergie cinétique au niveau de l'élargissement brusque :

$$\Delta T = \frac{1}{C_v} \left( \frac{P_{amont}}{\rho_{amont}} - \frac{P_{aval}}{\rho_{aval}} + \frac{1}{2} V_{amont}^2 \right) \quad \text{V-6}$$

ou

$$\Delta T = T_{aval} - T_{amont} = \frac{1}{C_v} \left( \frac{RT_{amont}}{M_{He}} - \frac{RT_{aval}}{M_{He}} + \frac{1}{2} V_{amont}^2 \right) \quad \text{V-7}$$

Soit encore pour l'hélium :

$$\Delta T = T_{aval} - T_{amont} = \frac{M_{He}}{5R} V_{amont}^2$$

Cette élévation de température, calculée à l'aide des valeurs standards du tableau V-B, est de  $1.6 \times 10^{-3}$  K, toujours dans le cas de l'hélium. L'échauffement dû à la dissipation d'énergie au niveau de l'élargissement est donc très faible.

Dans le cas de l'hydrogène, l'équation V-7, qui décrit cet dû à la dissipation de l'énergie mécanique, permet d'estimer cette augmentation de température à environ 0.5 K en conditions adiabatiques. Cet échauffement est là encore très faible et peut être négligé.

Comme l'élargissement brusque n'affecte que très peu la température dans le lit, le changement de section de passage ne sera pas pris en compte dans les calculs numériques. Cette approximation permet d'éviter la prise en compte de la zone de détente à forte vitesse. Les vitesses à l'entrée du domaine de calcul sont alors beaucoup plus faibles et cela nous permet d'augmenter le pas de temps lors de l'intégration des équations de transport.

Nous nous proposons maintenant d'examiner de revenir sur la caractéristique non stationnaire et semi fermé de notre réservoir pour évaluer l'échauffement du lit provenant de la conversion en chaleur des travaux de forces de pression.

### V.2.1.2 Calcul de l'échauffement global lors d'un remplissage instationnaire en régime adiabatique

La prise en compte du caractère instationnaire de l'écoulement nous amène à considérer la forme différentielle de l'équation de l'énergie décrivant le transport de l'énergie dans un fluide homogène. Nous écrivons cette équation en terme d'énergie totale par unité de volume,  $E_{tot/V}$ , c'est-à-dire la somme de l'énergie interne,  $e$ , et de l'énergie cinétique  $E_{cin}$ .

$$E_{tot/V} = e + E_{cin} = e + \frac{1}{2} \rho V^2 \quad \text{V-8}$$

L'énergie interne d'un gaz par unité de volume peut être exprimée de la façon suivante :

$$e = \frac{P}{\gamma - 1} \quad \text{V-9}$$

où  $\gamma$  est le rapport des chaleurs spécifiques ( $\gamma = C_p / C_v$ ).

En reprenant l'équation de la conservation de l'énergie nous pouvons écrire :

$$\frac{\partial E_{tot/V}}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{V}(E_{tot/V} + P)) = -\nabla \cdot (\vec{\tau} \cdot \vec{V}) + \nabla \cdot (\lambda \vec{\nabla} T) \quad \text{V-10}$$

En négligeant en première approximation les dissipations visqueuses et le transfert d'énergie par conduction, nous aboutissons à l'équation d'Euler:

$$\frac{\partial E_{tot/V}}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{V}(E_{tot/V} + P)) = 0 \quad \text{V-11}$$

En combinant les équations V-8, 9, et 11 nous pouvons écrire :

$$\frac{1}{\gamma-1} \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\rho V^2) = -\frac{\gamma}{\gamma-1} \nabla \cdot (P\vec{V}) - \frac{1}{2} \nabla \cdot (\rho V^2 \vec{V}) \quad \text{V-12}$$

Tenant compte du fait que l'écoulement est quasi-isobare dans le lit fixe, la forme intégrale de l'équation d'énergie s'écrit :

$$\frac{V_t}{\gamma-1} \frac{dP}{dt} + \frac{\partial}{\partial t} \iiint_{V_t} \frac{1}{2} (\rho V^2) dV_t = -\frac{\gamma}{\gamma-1} \iiint_{V_t} \nabla \cdot (P\vec{V}) dV_t - \frac{1}{2} \iiint_{V_t} \nabla \cdot (\rho V^2 \vec{V}) dV_t \quad \text{V-13}$$

En utilisant le théorème d'Ostrogradski, qui stipule que le flux d'un vecteur  $\vec{A}$  à travers une surface fermée est égal à l'intégrale volumique de  $div(\vec{A})$  sur le volume qu'elle délimite, l'équation V-13 devient :

$$\frac{V_t}{\gamma-1} \frac{dP}{dt} + \frac{\partial}{\partial t} \iiint_{V_t} \frac{1}{2} (\rho V^2) dV_t = -\frac{\gamma}{\gamma-1} \iint_S P(\vec{V} \cdot \vec{n}) dS - \frac{1}{2} \iint_S \rho V^2 (\vec{V} \cdot \vec{n}) dS \quad \text{V-14}$$

où  $\vec{n}$  est le vecteur normal à la surface considérée et dirigé vers l'extérieur du domaine.

L'élargissement de section va conduire à une chute de la vitesse du fluide en aval. L'énergie cinétique du fluide au sein du réservoir est alors assez faible pour être négligée par rapport à l'énergie interne de ce même fluide. Ainsi pouvons-nous approximer le bilan d'énergie par :

$$\frac{V_t}{\gamma-1} \frac{dP}{dt} = -\frac{\gamma}{\gamma-1} \iint_S P(\vec{V} \cdot \vec{n}) dS - \frac{1}{2} \iint_S \rho V^2 (\vec{V} \cdot \vec{n}) dS \quad \text{V-15}$$

Les conditions aux limites imposées par la géométrie du réservoir nous permettent de poser  $V=0$  partout sauf à l'entrée du réservoir. Tenant compte du fait que le réservoir est isobare, on obtient la relation suivante pour la dynamique d'évolution de la pression :

$$\frac{V_t}{\gamma-1} \frac{dP}{dt} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{PQ_m}{\rho_e} + \frac{1}{2} \frac{Q_m^3}{\rho_e^2 S^2} \quad \text{V-16}$$

où  $\rho_e$  est la densité du fluide à l'entrée du réservoir,  $\rho_e = \frac{PM}{RT_e}$ , et  $T_e$  est la température

d'alimentation de gaz qui est constante et égale à 295 K.

L'équation V-16 montre que la variation de pression en fonction du temps est due à deux phénomènes : (i) les travaux de force de pression (premier terme du membre de droite) et (ii) la conversion de l'énergie cinétique du gaz entrant (le deuxième terme du membre de droite). Afin d'estimer le poids de chacune des contributions nous allons calculer le rapport de ces deux quantités :

$$b = 2 \frac{P Q_m}{\rho_e} \frac{\rho_e^2 S^2}{Q_m^3} = 2 \frac{P \rho_e S^2}{Q_m^2} \quad \text{V-17}$$

Le calcul de ce rapport dans des conditions moyennes représentées dans le tableau V-B avec une pression variant entre  $10^5$  et  $10^7$  Pa donne une valeur de  $b$  toujours supérieure à  $10^3$ . L'échauffement dû à la conversion de l'énergie cinétique du gaz entrant est donc très faible comparé à celui de la conversion des travaux des forces de pression.

Nous allons négliger cette énergie cinétique dans l'équation V-16 qui devient :

$$\frac{V_t}{\gamma - 1} \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{R T_e Q_m}{M} \quad \text{V-18}$$

En remarquant que  $dt = \frac{V_t d\rho}{Q_m}$  et en intégrant l'équation résultante on obtient :

$$\frac{P}{P_0} - 1 = \gamma \left( \frac{\rho}{\rho_0} - 1 \right) \quad \text{V-19}$$

Nous pouvons constater que les évolutions de pressions et de densité sont directement proportionnelles.

En modifiant l'équation V-19 nous pouvons exprimer la température en fonction de la pression par :

$$T = \frac{T_0}{\frac{1}{\gamma} + \frac{P_0}{P} \left( \frac{\gamma - 1}{\gamma} \right)} \quad \text{V-20}$$

En fait, un remplissage adiabatique qui satisfait l'équation V-19 devrait conduire pour la valeur de débit de  $50 \text{ l}_n \cdot \text{min}^{-1}$  à une pression de l'ordre de 2.3 MPa au bout d'une trentaine de seconde. La valeur de température qui correspond à cette pression est d'environ 416 K. Ceci représente un échauffement de 120 K toujours beaucoup plus important que ce qui est mesuré expérimentalement. Ceci confirme encore le fait que l'on ne peut pas considérer que le remplissage se fait de manière adiabatique.

Le fait que les valeurs de  $\rho/\rho_0$  et  $P/P_0$  soit quasi-identiques tend à indiquer que la phase de remplissage se rapprocherait d'une transformation isotherme. Cela veut dire que les transferts

convectifs sont assez importants pour induire une évacuation des calories vers les parois dès le début de la phase de remplissage.

### V.2.1.3 Prise en compte des pertes par convection-conduction vers les parois du réservoir.

La prise en compte de ces pertes de manière précise requiert la résolution des équations de transport. Avant d'aborder ce point, nous tentons dans le petit paragraphe qui suit d'analyser l'impact de ces pertes en utilisant le bilan macroscopique discuté dans la section précédente.

Pour ce faire, il suffit d'inclure dans l'équation de l'énergie un terme de perte par convection-conduction de la forme :

$$H_p = h(T - T_p)S \quad \text{V-21}$$

où  $h$  est le coefficient de transfert,  $T$  la température dans le réservoir,  $T_p$  la température de la paroi et  $S$  la surface du réservoir.

Dans le cas d'écoulements laminaires internes dans des enceintes cylindriques comme le réservoir considéré ici, le coefficient de transfert peut être extrait de la corrélation suivante [Bird et al., 1960]:

$$Nu = 3.66 + \frac{0.19N_{gz}^{0.8}}{1 + 0.117N_{gz}^{0.467}} \quad \text{V-22}$$

Le nombre de Nusselt  $Nu$  est lié au coefficient de transfert par  $Nu = \frac{hD_r}{\lambda}$ . Le nombre de

Graetz est donné par  $N_{gz} = Re Pr \frac{D_r}{L_r}$  où  $Re$  est le nombre de Reynolds,  $Pr$  le nombre de

Prandtl,  $D_r$  le diamètre du réservoir et  $L_r$  sa longueur.

Le nombre de Graetz peut être en réalité exprimé directement en fonction du débit massique, de la chaleur spécifique, de la conductivité thermique et de la longueur du réservoir selon :

$$N_{gz} = \frac{4 Q_m C_p}{\pi \lambda L} \quad \text{V-23}$$

Dans le cas de la charge d'hélium on trouve une valeur de l'ordre de  $10^3$  pour  $N_{gz}$ . La corrélation (Equation V-22) nous permet de remonter à une valeur de 15 pour le nombre de Nusselt.

Il en résulte une valeur de  $35 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  pour  $h$ .

Le bilan d'énergie exprimé par l'équation V-18 devient :

$$\frac{U}{\gamma - 1} \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{RT_e Q_m}{M} - h(T - T_p)S \quad \text{V-24}$$

$$\frac{U}{\gamma-1} \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{RT_e Q_m}{M} - hT_p \left( \frac{PM}{\rho RT_p} - 1 \right) S \quad \text{V-25}$$

$$dP = \left( \frac{\gamma RT_e}{M} + \frac{hT_p S (\gamma-1)}{Q_m} \right) d\rho - \frac{hT_p S (\gamma-1)}{Q_m} \frac{PM}{RT_p} \frac{d\rho}{\rho} \quad \text{V-26}$$

L'équation précédente ne peut être intégrée que numériquement pour remonter à la variation de pression en fonction de la variation de densité. La Figure V-2 montre les variations de pression et de température correspondant à l'évolution temporelle de la densité telle que prévue en utilisant la loi de débit expérimentale dans le cas de l'hélium. On constate que la pression au bout de 35 s atteint une valeur de 1.45 MPa assez proche de la valeur expérimentale. On observe également que la température atteint un maximum de 320 K très vite, *i.e.*, une seconde, après l'ouverture de la vanne. Elle chute ensuite et se stabilise à la valeur de 314 K au bout de 35 secondes. En anticipant sur les résultats expérimentaux qui seront discutés au paragraphe V.3, on peut dire que la valeur de température obtenue quand on atteint cette phase stable est très proche de celle que l'on observe expérimentalement après la phase de chauffage. Ce résultat est assez remarquable, eu égard aux nombreuses hypothèses utilisées dans cette estimation. En revanche, l'**évolution temporelle** de la température estimée par ce modèle macroscopique est très différente de celle obtenue par la mesure. Le modèle simple que nous avons utilisé ne permet pas de reproduire les transitoires (cf. paragraphe V.3). Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où ce modèle ne tient pas compte du détail de l'écoulement et de la phase d'établissement de ce dernier qui peut affecter de manière dynamique le coefficient de transfert. Il est même peu probable qu'une description s'appuyant sur la notion assez macroscopique de coefficients de transfert ait la moindre chance de reproduire l'évolution dynamique des températures. Il est donc nécessaire d'aller un peu plus loin en travaillant sur la simulation du détail de l'écoulement.

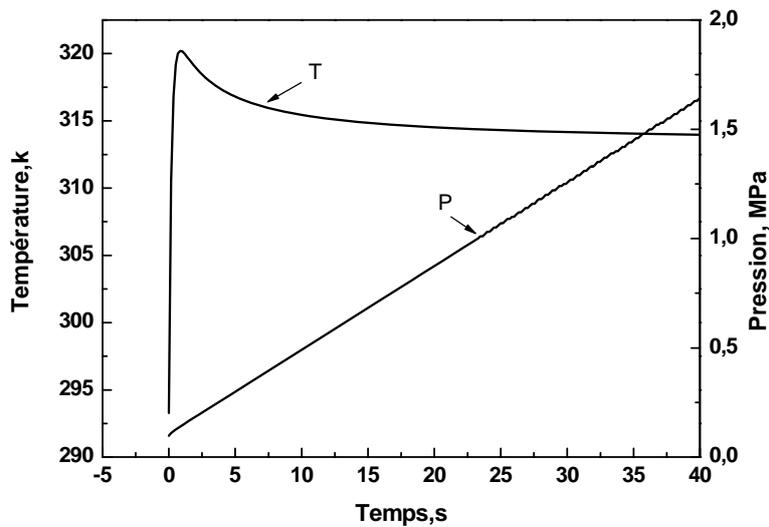


Figure V-2. Évolution de la pression et de la température obtenue par le calcul dans le cas de l'hélium .  
Charge à température de paroi constante

Nous utiliserons les variations de température extraites des équations V-20 et V-26 pour valider au moins qualitativement les simulations du réservoir dans des conditions de paroi adiabatique et isotherme. Ceci est discuté dans la section qui suit.

## V.2.2 Validation du logiciel Fluent en régime adiabatique dans le cas d'enceintes vides

La simulation du remplissage d'une enceinte vide avec le logiciel Fluent nécessite de prendre en compte la faible taille de la section d'entrée du réservoir. En effet, le faible diamètre d'entrée conduit à des valeurs élevées de la vitesse d'alimentation. Nous verrons plus loin que les vitesses à l'entrée peuvent atteindre des valeurs de l'ordre de 300 m/s pour un débit de  $10^{-4}$  kg/s. Ces valeurs de vitesse vont rendre l'écoulement turbulent à l'entrée du réservoir.

Le logiciel Fluent propose plusieurs modèles de turbulence. Bien qu'il soit difficile de déterminer de manière catégorique le modèle de turbulence le mieux adapté à notre cas, nous avons choisi le modèle  $k-\varepsilon$  standard. Ce modèle est reconnu pour sa simplicité de mise en oeuvre, sa faible demande en mémoire et sa précision raisonnable. Le modèle de turbulence  $k-\varepsilon$  à deux équations permet une détermination indépendante de la vitesse turbulente et des échelles de longueur de mélange. Le modèle  $k-\varepsilon$  standard est un modèle semi-empirique basé

sur les équations de transport de l'énergie cinétique de turbulence ( $k_{turb}$ ) et de son taux de dissipation ( $\varepsilon_{dis}$ ). Dans ce modèle les effets de viscosité moléculaire sont négligés.

La viscosité turbulente,  $\underline{\mu}_t$ , est calculée par la combinaison de  $k$  et  $\varepsilon$  comme suit :

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k_{turb}^2}{\varepsilon_{dis}} \quad \text{V-27}$$

où  $C_\mu$  est une constante et  $C_\mu=0.09$ .

La Figure V-3 représente le réservoir utilisé lors des simulations. Le maillage du réservoir comprend 2100 cellules. Le pas de temps utilisé est variable, il est compris entre  $10^{-4}$  s, au début des itérations, et  $10^{-2}$  s à la fin du remplissage. Le nombre d'itérations par pas de temps est de 20. Le schéma numérique choisi utilise une formulation en pression de l'équation de continuité. Il utilise également une technique de linéarisation pour estimer les termes de flux et de source dans le cadre d'une formulation implicite.

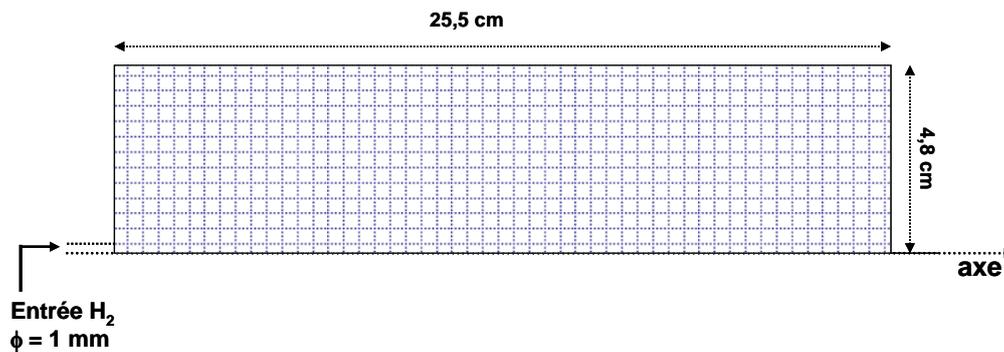
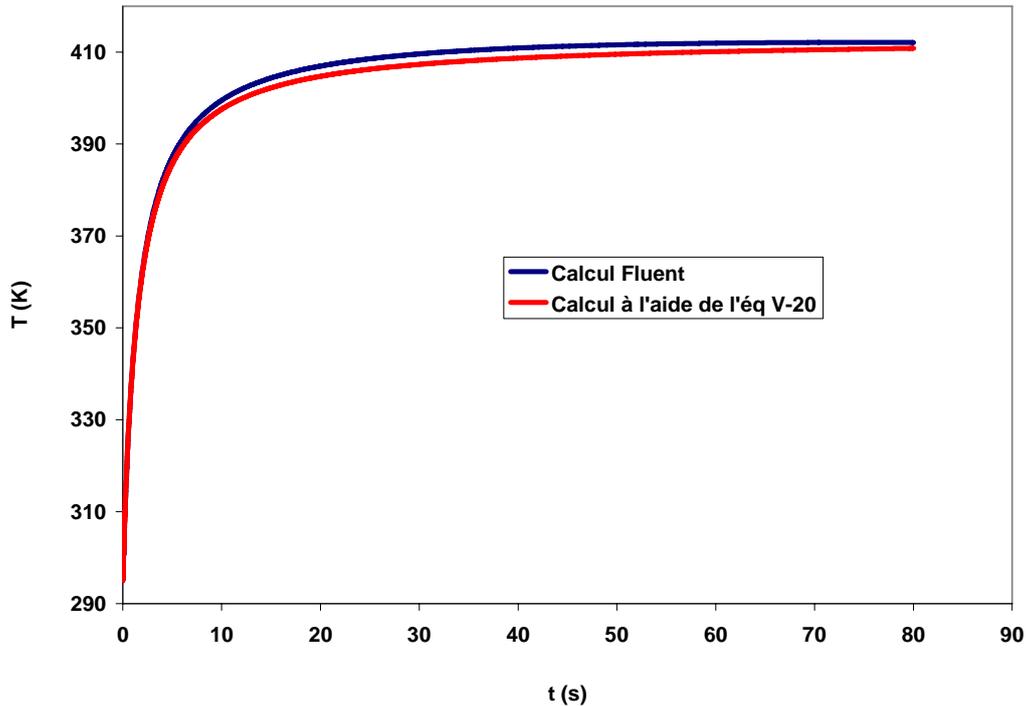


Figure V-3. Schéma du réservoir simulé sous Fluent

La Figure V-4 représente la valeur moyenne de la température dans le réservoir obtenue par la simulation à l'aide de Fluent en régime adiabatique lors d'un remplissage à l'hydrogène d'une enceinte vide avec un débit constant et égal à  $10^{-4}$  kg/s.

Sur la même figure nous avons représenté l'évolution de température calculée par l'équation V-20. Nous constatons un accord très satisfaisant entre les profils de variation estimés à partir de l'équation V-20 et par le logiciel Fluent.

Les deux calculs montrent que la température augmente très vite et atteint 411 K au bout de 40 s. La pression au sein du réservoir à cet instant est de  $3.8 \times 10^6$  Pa.



**Figure V-4. Evolutions des échauffements obtenus par la simulation à l'aide du logiciel Fluent et par le calcul à l'aide de l'équation V-20 lors d'un remplissage adiabatique de l'enceinte vide à l'hydrogène,  $Q_m=10^{-4}$  kg/s et  $P(80s)=7.5 \times 10^6$  Pa**

La Figure V-5 représente les évolutions temporelles de la température moyenne au sein de l'enceinte vide (sans matériau adsorbant) obtenues à l'aide de Fluent et par le calcul via l'équation V-20. Nous avons reporté sur le même graphe, la variation temporelle de la pression dans le réservoir.

La température ici augmente plus vite et atteint 485 K au bout de 60 s. La pression au sein du réservoir est de  $3.5 \times 10^6$  Pa à 60 s. La pression augmente linéairement durant tout le remplissage pour atteindre environ 50 bars au bout 80 s.

On peut noter, en régime adiabatique, que l'échauffement dans le cas de l'hélium est plus important que dans le cas de l'hydrogène. Ceci est dû au rapport des chaleurs spécifiques,  $\gamma$ , qui est égal à  $5/3$  pour un gaz monoatomique et  $7/5$  pour un gaz diatomique.

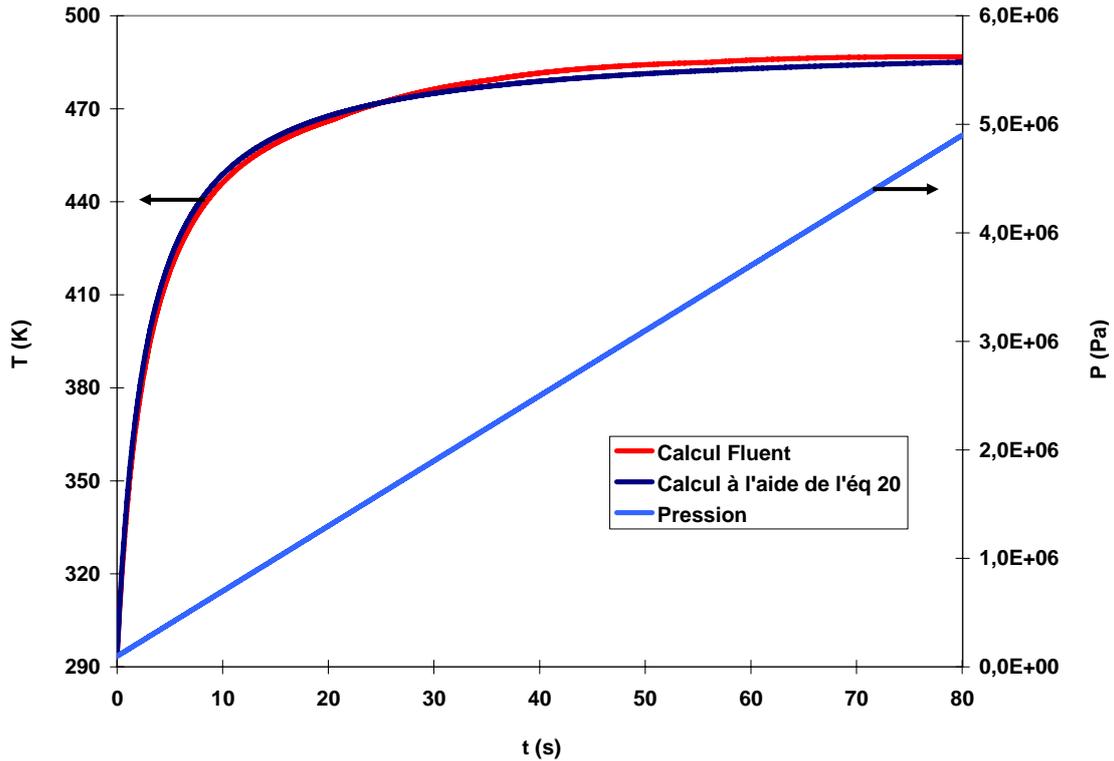


Figure V-5. Evolutions numériques des températures obtenues par la simulation à l'aide du logiciel Fluent et par le calcul à l'aide de l'équation V-20 et la pression en fonction du temps lors d'un remplissage adiabatique de l'enceinte vide à l'hélium,  $Q_m=10^{-4}$  kg/s

Les échauffements obtenus par l'équation V-20 et la simulation Fluent dans le cas d'un régime adiabatique sont quasi-identiques. Ceci permet de valider qualitativement les simulations Fluent dans une enceinte vide.

### V.2.3 Validation du logiciel Fluent en régime de paroi isotherme dans le cas d'enceintes vides

La Figure V-6 présente les profils d'évolution en fonction du temps de la température et de la pression au cœur du réservoir, à mi-hauteur sur l'axe, pour des conditions de charge identiques à celles adoptées dans la section précédente mais où nous utilisons une condition de paroi isotherme à 295 K.

On constate que la dynamique d'évolution de la température est très voisine de celle obtenue à l'aide du modèle macroscopique. La température augmente sur un temps très court, beaucoup plus court que celui déterminé expérimentalement, de l'ordre de la seconde. Elle atteint un

maximum de 320 K, puis reste quasi-constante pendant les 100 secondes qui suivent. Ce résultat est très similaire à celui prédit à l'aide du modèle macroscopique qui donne un maximum de température de l'ordre de 315 K au bout de 1-2 s, suivi d'une très faible décroissance.

La simulation détaillée et le modèle macroscopique donne donc des dynamiques d'évolutions très voisines pour la température dans le cœur du réservoir. Ces prédictions sont par contre très différentes de celles mesurées sur le banc de stockage que l'on discutera dans le paragraphe V. 3. Typiquement les expériences conduisent à des temps de chauffage de l'ordre de 20 s (cf. paragraphe V.3), alors que l'échauffement prédit par le modèle macroscopique et les simulations Fluent<sup>®</sup> s'effectue sur quelques secondes. Il est très difficile d'expliquer la différence mesure-modèle. En effet, les températures sont mesurées avec une bonne précision de l'ordre de 2K. De plus, les thermocouples comme toute la chaîne de mesure permettent d'avoir des temps de réponses rapides pouvant suivre sans aucune difficulté une montée de température sur 2 s comme prévu par les modèles.

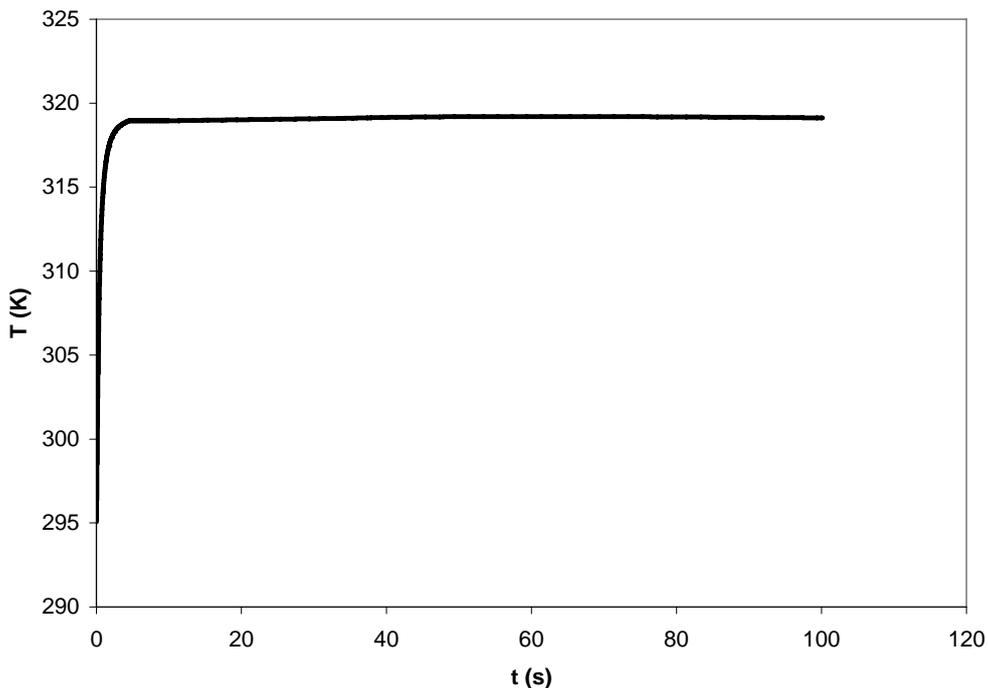


Figure V-6. Profil simulé de l'évolution temporelle de la température moyenne dans le cas de l'hélium

#### V.2.4 Conclusion

L'analyse menée dans ce paragraphe a permis de mettre en évidence, l'amplitude de l'échauffement dû à la conversion en chaleur des travaux de forces de pression. Ceux-ci

induisent, dans des conditions adiabatiques, une élévation de température 120 K pour une charge de 100 bar d'hydrogène. Nous avons ensuite montré que les transferts convectifs aux parois permettent de limiter fortement ces échauffements à des augmentations de température de l'ordre de 20 K. Les expressions analytiques discutées dans ce paragraphe ont par ailleurs permis de valider au moins qualitativement les simulations effectuées sous Fluent dans le cas d'un réservoir sans lit fixe.

### ***V.3 Expérience de charge dans un réservoir à paroi isotherme sans matériau adsorbant***

#### **V.3.1 Description de la phase de remplissage : exemple d'un remplissage en hydrogène d'un réservoir sans lit adsorbant**

Le système de régulation du débit permet de travailler à des débits massiques constants. En effet la consigne porte sur un débit volumique dans des conditions standard qui est donc directement proportionnel au débit massique.

La Figure V-7 montre les variations temporelles du débit d'alimentation pour différentes valeurs de la consigne dans le cas d'un remplissage à l'hydrogène. Nous pouvons distinguer deux régions principales. La première correspond à un débit d'entrée constant à la valeur prescrite à l'aide du système de régulation. Ensuite, nous avons une seconde partie brève pendant laquelle le débit décroît rapidement jusqu'à zéro. Pendant cette seconde phase, la perte de charge à travers la vanne de régulation est si petite que la valeur du débit est inférieure à celle prescrite même lorsque la vanne de régulation est totalement ouverte. Le débit est alors entièrement déterminé par la perte de charge à travers les différents composants du circuit de charge (vannes, débitmètre, etc...). Il décroît alors pour atteindre une valeur nulle quand la pression de charge s'équilibre avec la pression dans le réservoir de stockage.

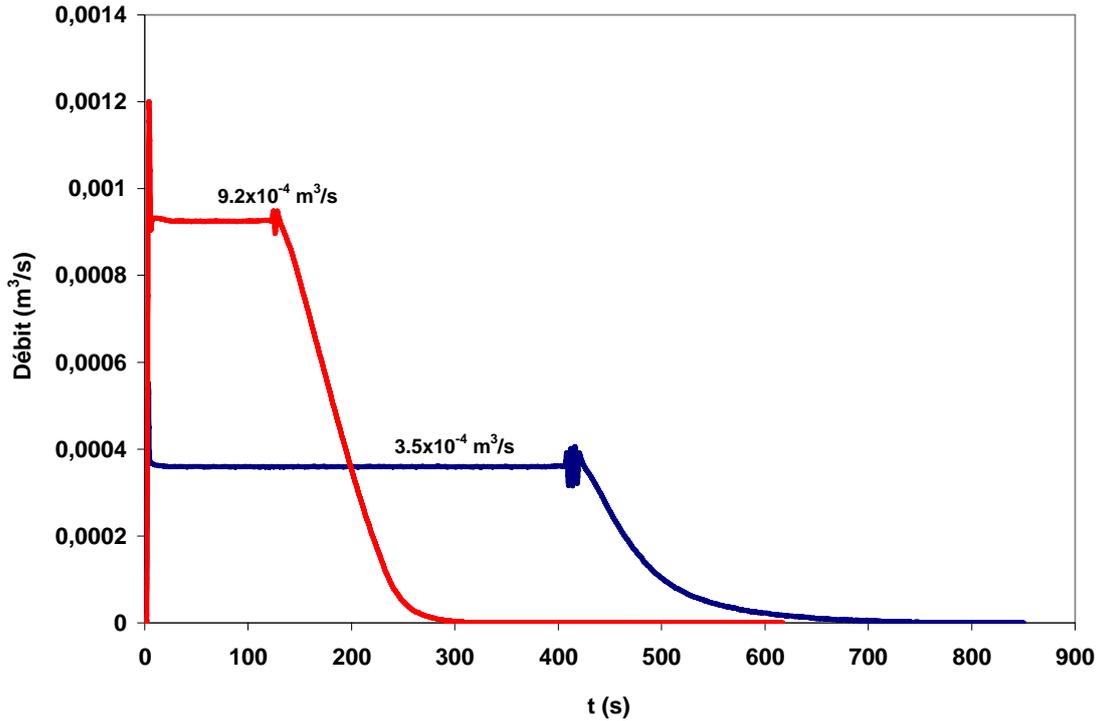


Figure V-7. Profils du débit volumique pour différentes valeurs de la consigne de régulations dans le cas du remplissage d'une enceinte vide à l'hydrogène à 100 bars

Il est possible d'estimer le volume correspondant à la partie décroissante afin de le comparer au volume injecté lors de la première phase. Le Tableau V-B présente la fraction volumique de cette seconde phase pour les deux valeurs de consignes choisies.

Valeur de la consigne (m <sup>3</sup> /s)	Fraction volumique de la seconde phase (%)	Volume total injecté (l)
$3.5 \times 10^{-4}$	11.8	175
$9.2 \times 10^{-4}$	31	174

Tableau V-B. Fraction volumique de la seconde phase et volume total injecté pour deux valeurs de consigne dans le cas de remplissages à l'hydrogène à 10 MPa

La fraction volumique de la seconde phase peut être négligeable pour des faibles valeurs de consigne en débit mais devient significative pour des valeurs plus élevées de cette consigne.

### V.3.2 Charge de l'hydrogène dans un réservoir vide

#### V.3.2.1 Résultats expérimentaux

La Figure V-8 montre les évolutions temporelles de température mesurée à l'aide des six thermocouples placés dans le réservoir. Nous pouvons constater dans un premier temps que les courbes se scindent en deux groupes : un premier groupe formé par les thermocouples T2, T3 et T5 et un deuxième plus hétérogène composé des thermocouples T1, T4 et T6. Les amplitudes des échauffements aux points T2, T3 et T5, situés au cœur du réservoir sont identiques et de l'ordre de 16 K. Par contre, les thermocouples placés dans les couches limites, T1 à l'entrée, T4 au fond du réservoir et T6 le long de la paroi latérale, présentent une variation de température plus faible qui est du même ordre de grandeur pour T4 et T6, environ 12 K. Les pics de température apparaissent à des temps très courts si l'on se réfère aux temps au temps de remplissage. Ce temps de remplissage est défini comme l'abscisse du point d'intersection entre la tangente à l'origine de la courbe de pression en fonction du temps et l'asymptote horizontale qui correspond à l'état final (Figure V-4). Le temps de remplissage est d'environ 185 s pour cette expérience alors que les maxima de température sont atteints en 30 s.

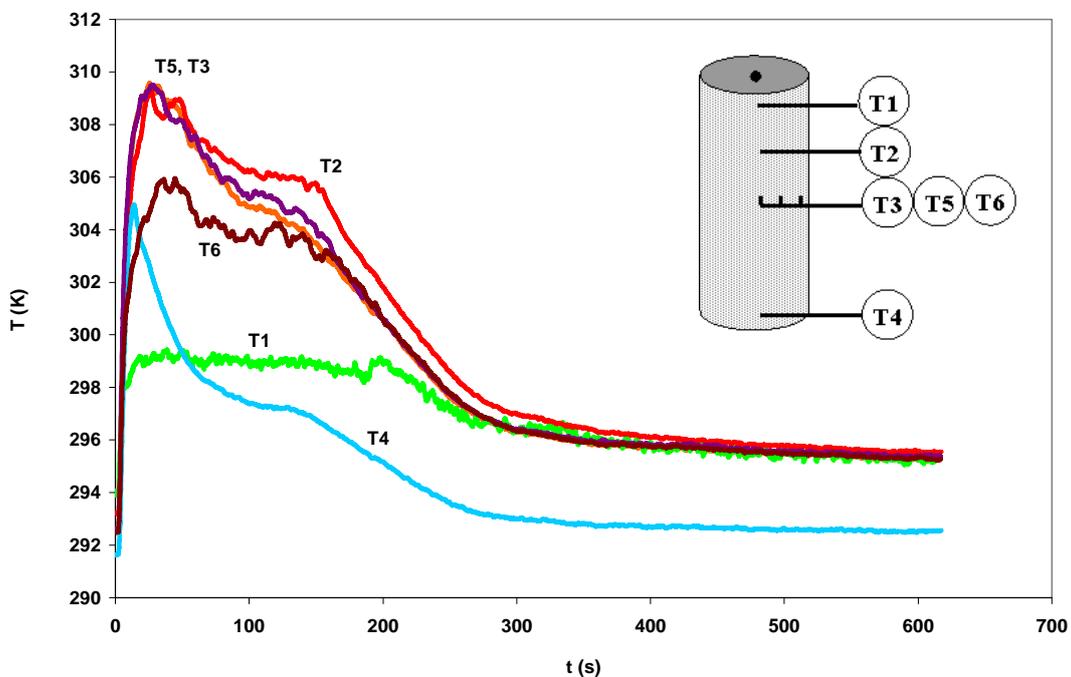
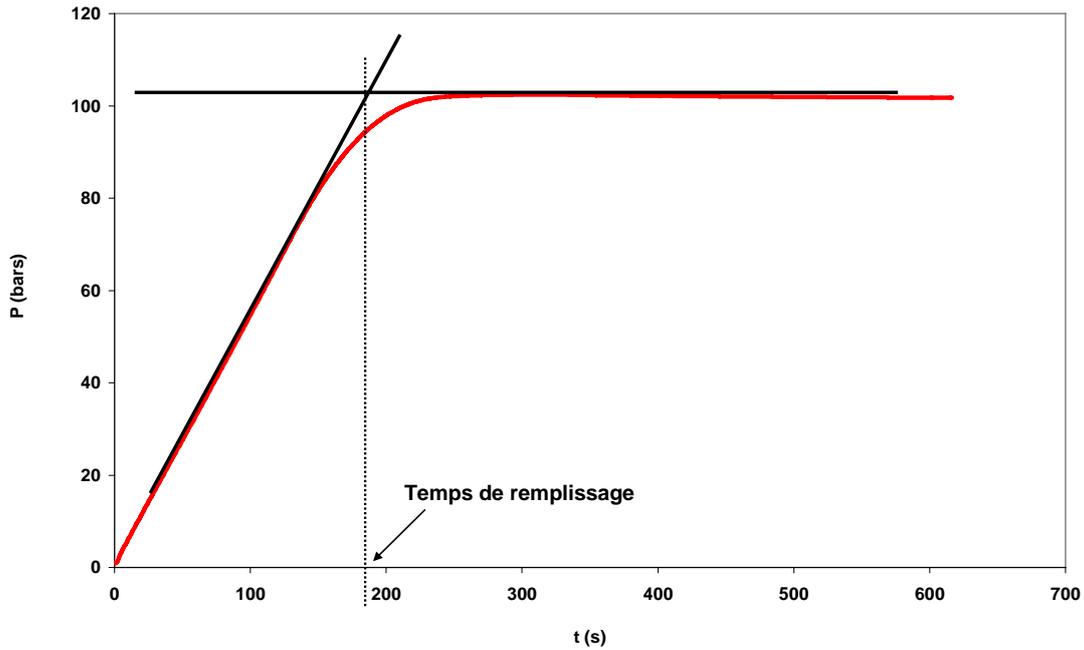


Figure V-8. Evolutions temporelles expérimentales de température dans une enceinte vide dans le cas d'un remplissage à l'hydrogène à 100 bars avec un débit d'alimentation de  $9.2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$



**Figure V-9. Illustration de la méthode de détermination du temps de remplissage dans le cas d'un remplissage à 100 bars d'une enceinte vide à l'hydrogène avec une consigne de débit de  $9.2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$**

La Figure V-10 illustre l'influence du débit d'alimentation sur les profils de pression et donc sur les temps de remplissage. Si nous considérons seulement la première phase décrivant la courbe de débit, nous notons que le temps de remplissage est inversement proportionnel au débit de remplissage. Pour un ratio de débits d'entrée de 2.63 le rapport des temps de remplissage est de 2.6 environ. Cependant cette proportionnalité est perdue lorsqu'on considère les deux phases simultanément (phase constante + phase décroissante). Ceci est dû au fait que la deuxième phase a une durée constante quelle que soit la valeur de consigne pour le débit. Au cours de cette phase le débit n'est en effet plus contrôlé que par la perte de charge totale du circuit.

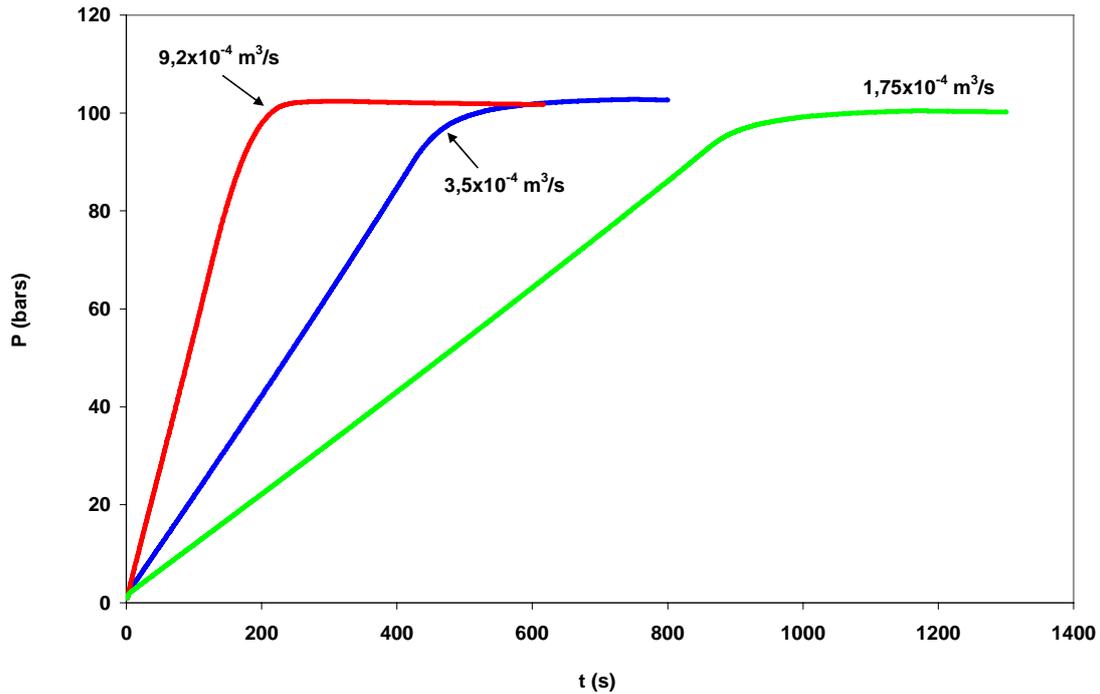


Figure V-10. Etude expérimentale de l'influence de valeur de consigne du débit d'entrée sur la pression de remplissage pour une pression de charge de 100 bars dans le cas du remplissage d'une enceinte vide à l'hydrogène

Ainsi la méthode de détermination du temps de remplissage présentée à la Figure V-9 permet de conserver la proportionnalité entre les temps de remplissage et les débits d'alimentation. Par exemple la comparaison des temps de remplissage, dans le cas où le débit est de  $9,2 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$  et  $1,75 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$ , amène à un ratio d'environ 5.1 pour un rapport de débit de 5.3.

La Figure V-11 montre l'influence de la valeur de consigne sur le profil de température au centre du réservoir (point T3) pour trois valeurs de débit. Nous constatons des échauffements rapides et simultanés autour de 30 s dans les trois cas.

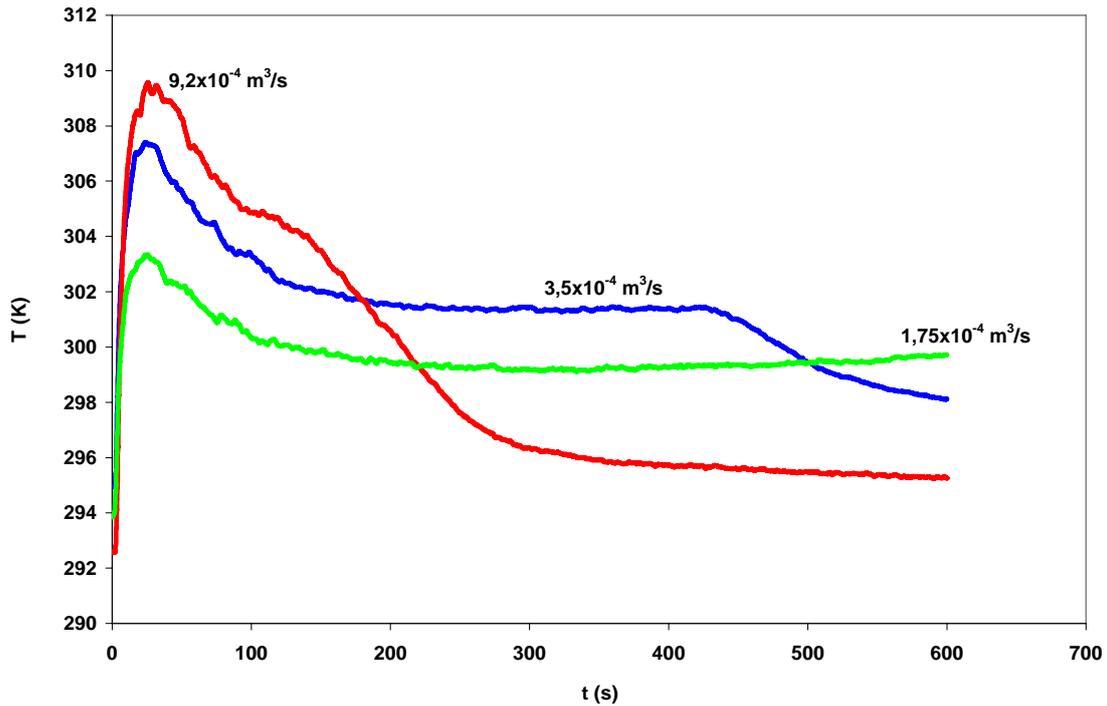


Figure V-11. Etude expérimentale de l'influence de valeur de consigne du débit d'entrée sur la température au point T3 pour une pression de charge de 100 bars dans le cas du remplissage d'une enceinte vide à l'hydrogène

Le Tableau V-C résume les données expérimentales obtenues dans le cas d'un remplissage à l'hydrogène d'un réservoir vide à 100 bars pour trois valeurs de débit. Le volume injecté est le même à 8% près dans les trois cas et les amplitudes des échauffements varient entre 10 et 16 K. Pour le cas du remplissage d'une enceinte vide le seul critère à retenir est le temps de remplissage qui est inversement proportionnel au débit d'alimentation.

Débit d'alimentation (Nm <sup>3</sup> /s)	Temps de remplissage (s)	$\Delta T$ (K)	Volume injecté (l)
$1.75 \times 10^{-4}$	940	9	167
$3.5 \times 10^{-4}$	490	14	175
$9.2 \times 10^{-4}$	185	16	173.7

Tableau V-C. Récapitulatif des données expérimentales pour le remplissage à l'hydrogène d'un réservoir vide à 100 bars

La Figure V-12 montre l'évolution dans le temps de la température au centre du réservoir (point T3) pour deux valeurs de la pression de remplissage.

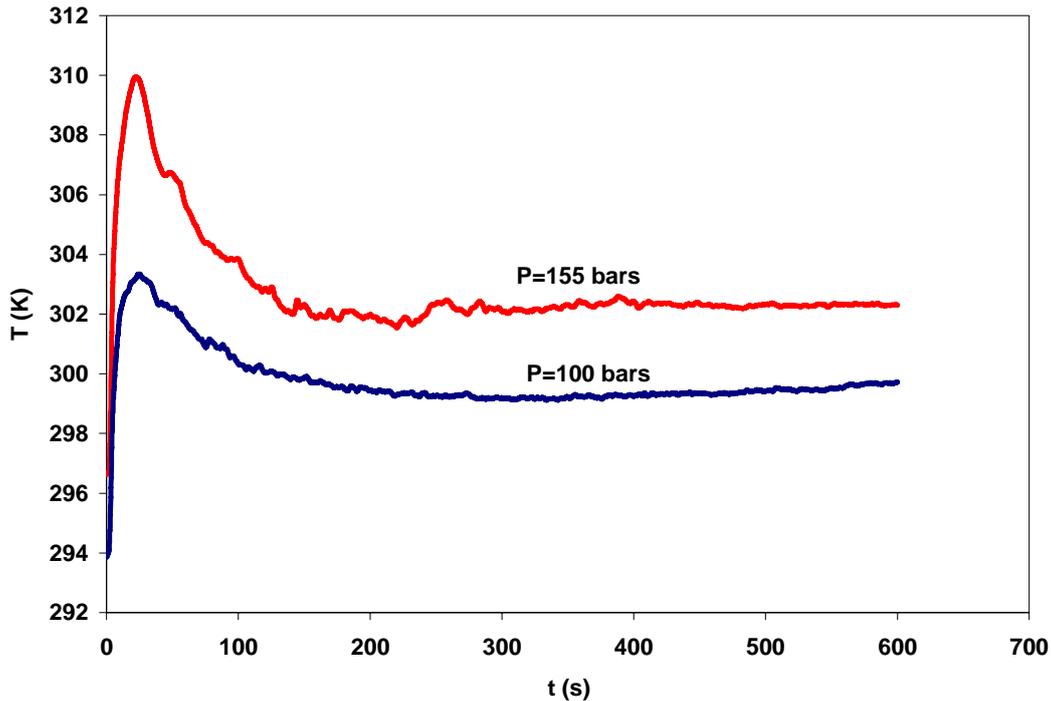
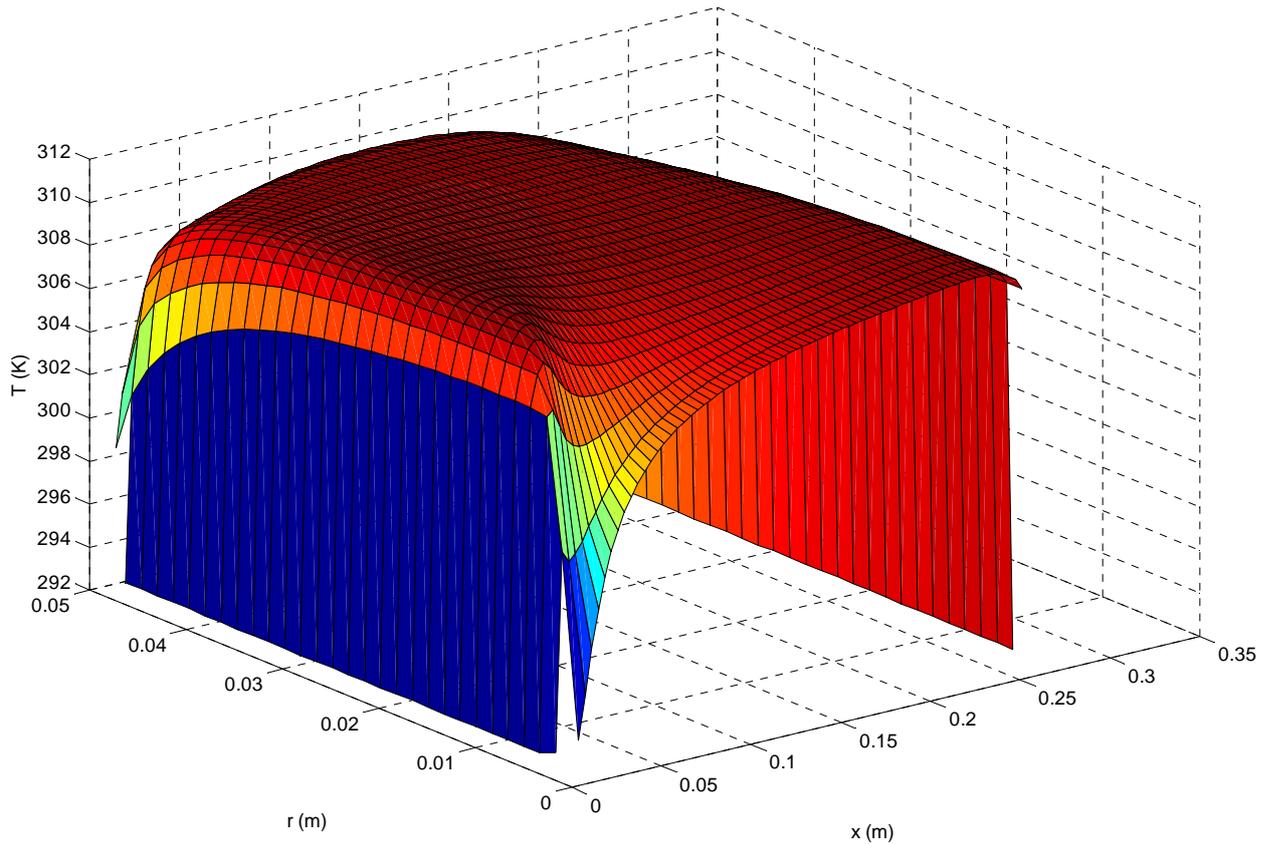


Figure V-12. Influence de la pression de remplissage à l'hydrogène sur la température au centre du réservoir (point T3) dans le cas d'un réservoir vide et pour un débit d'entrée de  $1,75 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$

Les pics de température apparaissent en même temps, aux environs de 30 s, et l'amplitude de l'augmentation de température passe de 9 K dans le cas d'un remplissage à 100 bars à 16 K pour un remplissage à 150 bars. Le volume injecté dans le cas du remplissage à 150 bars est de 241 l, ce qui représente une augmentation de 44.3% par rapport au remplissage à 100 bars. Ainsi, les effets thermiques restent limités et le volume stocké dans un réservoir vide peut être considéré comme proportionnel à la pression de charge pour un même débit d'alimentation.

### V.3.2.2 Résultats de simulation et validation qualitative

La Figure V-13 présente le contour de température dans le réservoir sans matériau adsorbant obtenu lors de la simulation du remplissage de l'enceinte à l'hydrogène avec un débit constant de  $10^{-4} \text{ kg/s}$ .



**Figure V-13. Contours de température obtenus par la simulation Fluent du remplissage d'un réservoir vide à l'hydrogène à 100 bars avec un débit de  $12,7 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$  ou  $10^{-4} \text{ kg/s}$  sous conditions standard (cliché à 40 s)**

La température au point le plus chaud au cours de la simulation Fluent est 311.3 K. Nous pouvons aussi remarquer que la température est relativement uniforme sur une grande partie de réservoir. Les gradients thermiques ne sont importants que sur des régions fortement localisées au voisinage de la paroi.

La température maximale observée expérimentalement dans ce cas est 312 K. Comme évoqué précédemment, l'accord entre simulation et résultats expérimentaux est bon du point de vue des amplitudes de température atteintes. Par contre, nous avons un écart significatif sur la dynamique d'évolution de la température. Nous observons en effet que les maxima des températures mesurées sont atteints au bout de quelques secondes, temps beaucoup plus court que les quelques dizaines de secondes obtenues par les simulations.

### V.3.3 Charge de l'hélium dans un réservoir vide

La Figure V-14 représente les évolutions de température obtenues lors d'un remplissage du réservoir vide à l'hélium à 100 bars et avec un débit d'alimentation de  $7 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$ .

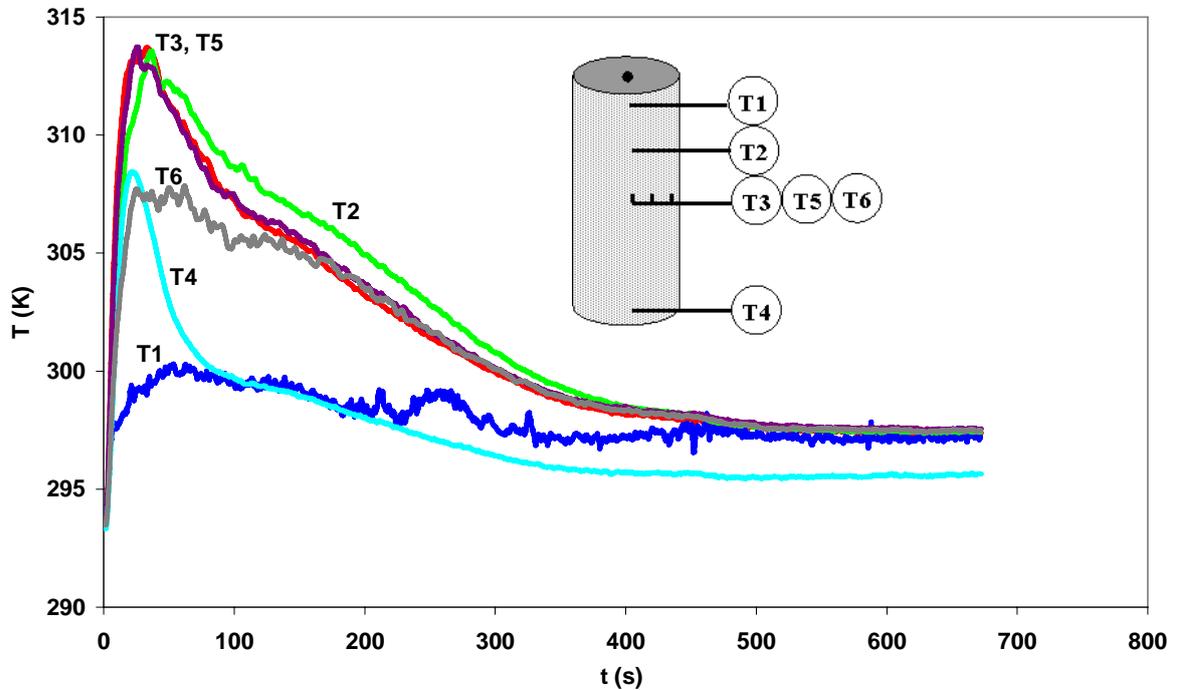


Figure V-14. Profils expérimentaux de température lors du remplissage à l'hélium d'un réservoir vide à 100 bars avec un débit de  $7 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$

Comparé à l'hydrogène, l'augmentation de température obtenue dans le cas de l'hélium est plus importante. Dans le cas de l'hydrogène lors d'un remplissage à 100 bars avec un débit de  $9.2 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$  l'amplitude de température au point T3 atteint 16 K. Avec un débit d'hélium de  $7 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$  l'augmentation de température au même point est de 20 K. Cette différence de température représente une augmentation de 25% alors que la différence entre les coefficients  $\gamma$  des deux gaz s'élève à 20%. Nous avons donc une bonne corrélation entre les facteurs adiabatiques et les échauffements obtenus pour les deux gaz.

Les Figures V-15 et V-16 montrent les évolutions de pression et de température obtenus lors du remplissage à l'hélium et sous une pression de 100 bars pour trois valeurs de débit.

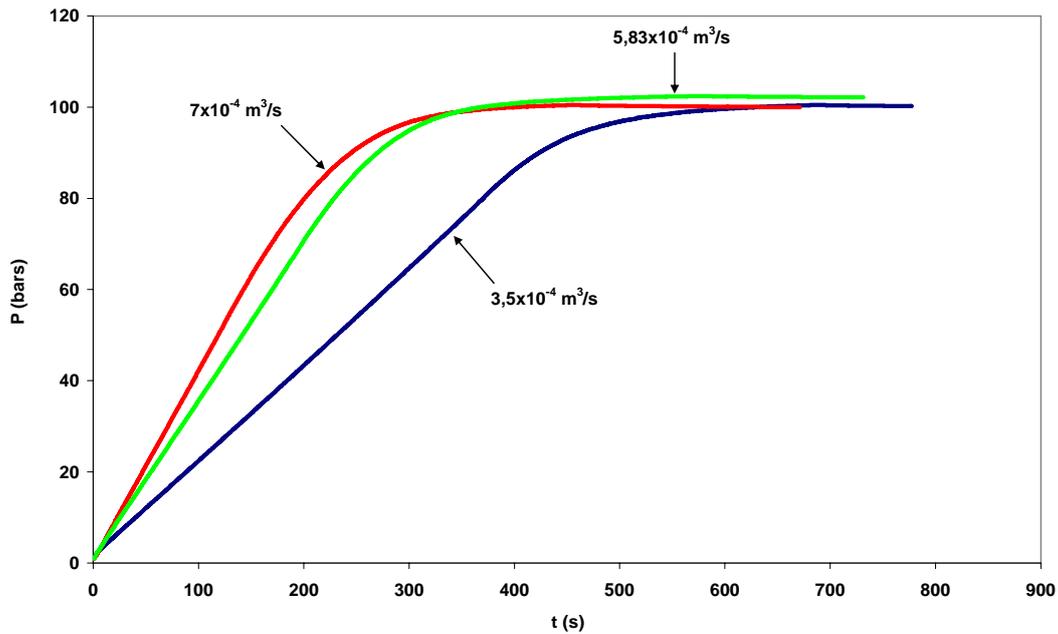
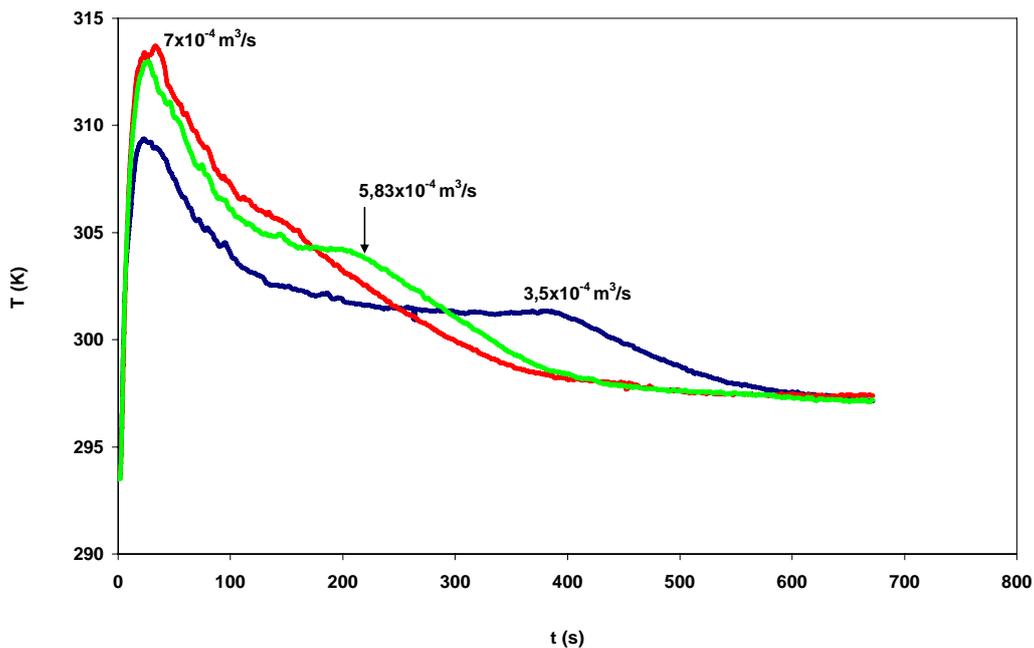


Figure V-15. Evolutions expérimentales de la pression pour trois valeurs de débit d'hélium lors du remplissage d'un réservoir vide à 100 bars

Les temps de remplissage obtenus pour un débit de  $3,5 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$  dans les cas de l'hydrogène et l'hélium sont quasiment identiques. Notons cependant que le temps de remplissage pour l'hélium est légèrement inférieur, *i.e.*, 470 s au lieu de 490 s. Ceci s'explique assez bien par le fait que l'hélium présente des températures légèrement plus importantes lors de la charge. Ceci lui permet d'atteindre la pression de charge en un temps plus court.



**Figure V-16. Evolutions expérimentales de la température au centre du réservoir (point T3) pour trois valeurs de débit d'hélium lors du remplissage d'un réservoir vide à 100 bars**

Le Tableau V-D résume les données expérimentales obtenues lors de remplissages à l'hélium d'une enceinte vide à 100 bar pour trois valeurs de débit.

Quand le débit est multiplié par deux, le temps de remplissage est divisé par deux et on conserve alors l'inversion de proportionnalité entre le débit et le temps de remplissage. Rappelons que cette relation entre temps de remplissage et débits n'est pas évidente à priori. En effet, si l'échauffement du gaz devient important, la pression de consigne sera atteinte pour des temps plus faibles que ceux prédits en supposant un temps de charge inversement proportionnel au débit. Notons par ailleurs que l'effet du débit n'est pas identique pour les deux gaz. Un doublement du débit conduit en effet à une augmentation de 33% de l'échauffement dans le cas de l'hélium alors qu'elle mène à plus de 55% de l'élévation de température dans le cas de l'hydrogène. Cette différence d'impact est difficile à expliquer, puisque l'effet du débit sur l'augmentation de température tel que l'on peut l'extraire de l'équation V-26 est non linéaire

Débit d'alimentation (Nm <sup>3</sup> /s)	Temps de remplissage (s)	$\Delta T$ maximum au point T3 (K)	Volume injecté (l)
$3.5 \times 10^{-4}$	470	15.3	167
$5.83 \times 10^{-4}$	286	19.3	172
$7 \times 10^{-4}$	246	20.3	171

**Tableau V-D. Récapitulatif des données expérimentales obtenues lors de remplissage à l'hélium d'une enceinte vide à 100 bars pour trois valeurs de débit**

Le volume total injecté est identique dans les trois cas et on retrouve les mêmes valeurs que lors du remplissage à l'hydrogène.

### V.3.4 Conclusions sur les échauffements lors de remplissages dynamiques d'enceintes vides

Dans un premier temps, nous avons souligné à l'aide des bilans macroscopiques les différentes contributions à l'échauffement global observé lors de remplissages d'une enceinte vide. Nous avons montré que les effets d'un élargissement brusque de la section de passage

pouvaient être négligés aussi bien dans le cas de l'hélium que dans celui de l'hydrogène. En outre, nous avons montré en régime adiabatique que l'essentiel de l'échauffement du gaz est issu du travail des forces de pression.

L'analyse des résultats expérimentaux a montré que l'échauffement lors d'un remplissage à l'hélium est plus important que celui observé lors d'une charge à l'hydrogène à débit d'alimentation constant. Le rapport des échauffements observés pour ces deux gaz est bien corrélé au rapport des coefficients adiabatiques ( $\gamma$ ).

Lors de remplissage de réservoirs vides, l'influence de la valeur du débit d'alimentation sur la quantité de masse stockée est très faible et le seul critère à retenir pour le choix d'une valeur de débit est le temps de remplissage qui lui est inversement proportionnel.

Les calculs s'appuyant sur les bilans macroscopiques d'énergie développés dans ce chapitre sont en bon accord avec les simulations Fluent<sup>®</sup> du remplissage d'une enceinte vide. Les deux prédisent un échauffement de 120 K dans le cas de l'hydrogène en régime adiabatique. Une bonne concordance existe sur les amplitudes d'échauffements obtenus par les deux méthodes dans le cas d'un remplissage avec une température de paroi constante. Par contre, les dynamiques d'échauffement calculées et simulées sont en désaccord avec celles mesurées expérimentalement.

La présence d'un lit fixe poreux va modifier l'écoulement dans le réservoir et nous allons passer d'un écoulement turbulent complexe à un écoulement piston laminaire (cf V-4). Dans la partie qui suit nous allons analyser les effets thermiques intervenant lors de la charge de l'hélium ou de l'hydrogène dans un réservoir rempli d'un lit adsorbant. L'hélium est utilisé pour la discrétisation des effets thermiques dus à l'adsorption. On considère en effet que son adsorption par le matériau adsorbant considéré à température ambiante est négligeable.

#### ***V.4 Analyse de l'échauffement lors de charges dynamiques de réservoir en présence de lit fixe poreux***

##### **V.4.1 Charge à l'hydrogène d'un réservoir à lit fixe adsorbant**

Nous avons d'abord étudié l'influence de la valeur du débit initial sur la durée de la phase de chargement et l'amplitude de l'augmentation de la température au point le plus chaud. Ensuite la même étude a été menée en fonction de la pression de charge pour un débit

constant de  $9.2 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$ . Le réservoir de stockage est rempli avec du charbon actif IRH3, dont les caractéristiques ont été décrites dans le chapitre IV.

#### V.4.1.1 Etude de l'influence de la valeur de débit pour un remplissage à 100 bars

La Figure V-17 présente les évolutions des températures mesurées en fonction du temps à différentes positions radiales et axiales dans le lit fixe pendant le remplissage du réservoir. Nous pouvons noter que la valeur de température la plus élevée est mesurée au point T3 qui se situe à mi-hauteur sur l'axe du réservoir. Ceci peut être expliqué par le fait que l'effet de paroi est le plus faible en cette position qui n'est pas sujette au refroidissement thermique à travers le flux convectif d'hydrogène froid entrant dans le réservoir, comme cela peut être le cas pour la position T1 qui se situe à l'entrée. La température près de la paroi du fond du réservoir (T4) est plus importante que celle mesurée près de la paroi latérale (T6). Ce réchauffement additionnel de la position T4 est probablement dû à la convection d'un flux chaud d'hydrogène venant de la région en amont (région de T3). Une telle convection n'a pas lieu dans le cas des points situés au niveau de la paroi latérale où le flux principal d'énergie est dû à la conduction. L'écoulement admet en effet une configuration piston dans la direction axiale.

Nous avons défini comme temps caractéristique de conduction la durée nécessaire à l'établissement de l'équilibre thermique au sein du réservoir. Ce temps a été déterminé expérimentalement, il est d'environ 3000 s. Cette valeur peut être facilement retrouvée en utilisant la relation suivante :

$$t_{cond} = \frac{L^2}{a} \quad \text{V-28}$$

où  $a$  est la diffusivité du milieu et  $a = \frac{\lambda_{eff}}{(\rho C_p)_{eff}} = \frac{\lambda_{eff}}{\varepsilon \rho_f C_{pf} + (1 - \varepsilon) \rho_s C_{ps}}$  où  $\varepsilon$  est la porosité

du lit,  $\rho_f$  et  $\rho_s$  les densités des phases gazeuses et solides respectivement, et  $C_{pf}$  et  $C_{ps}$  les chaleurs spécifiques à pression constante du fluide et du solide respectivement. En prenant le rayon du réservoir comme longueur caractéristique dans l'équation V-28, nous trouvons  $t_{cond} = 2900 \text{ s}$ .

Cette échelle de temps ne peut être déduite de la Figure V-17 où nous avons choisi, pour des raisons de lisibilité, une échelle de représentation sur une durée de 800 s.

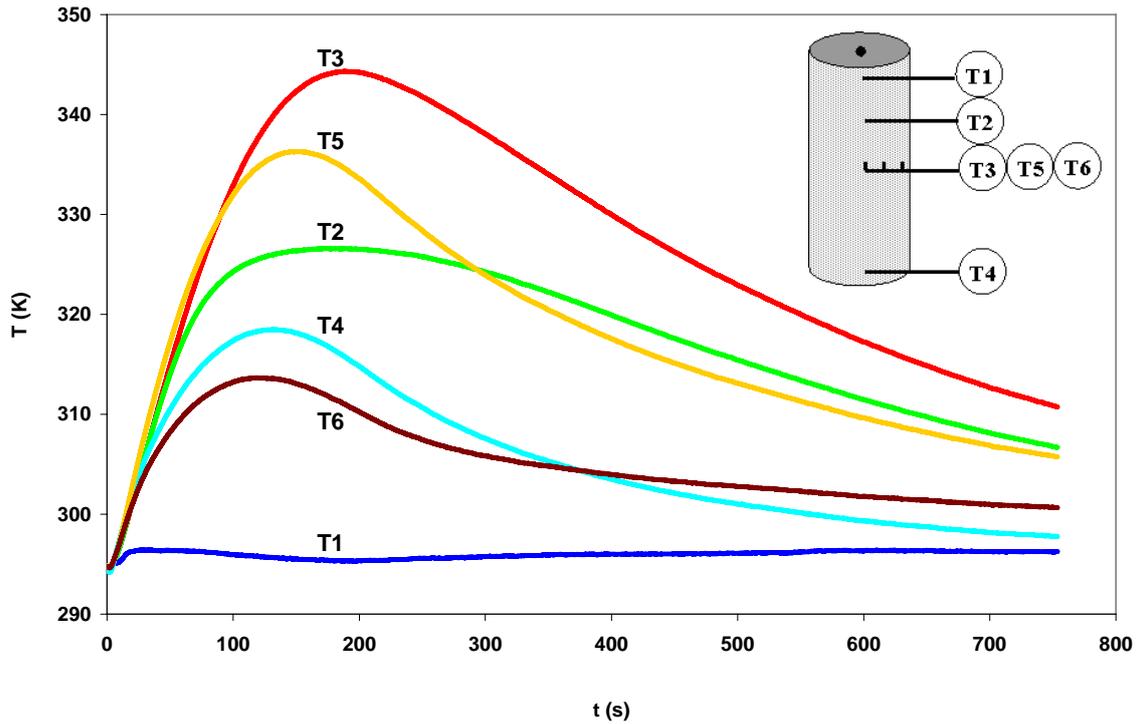
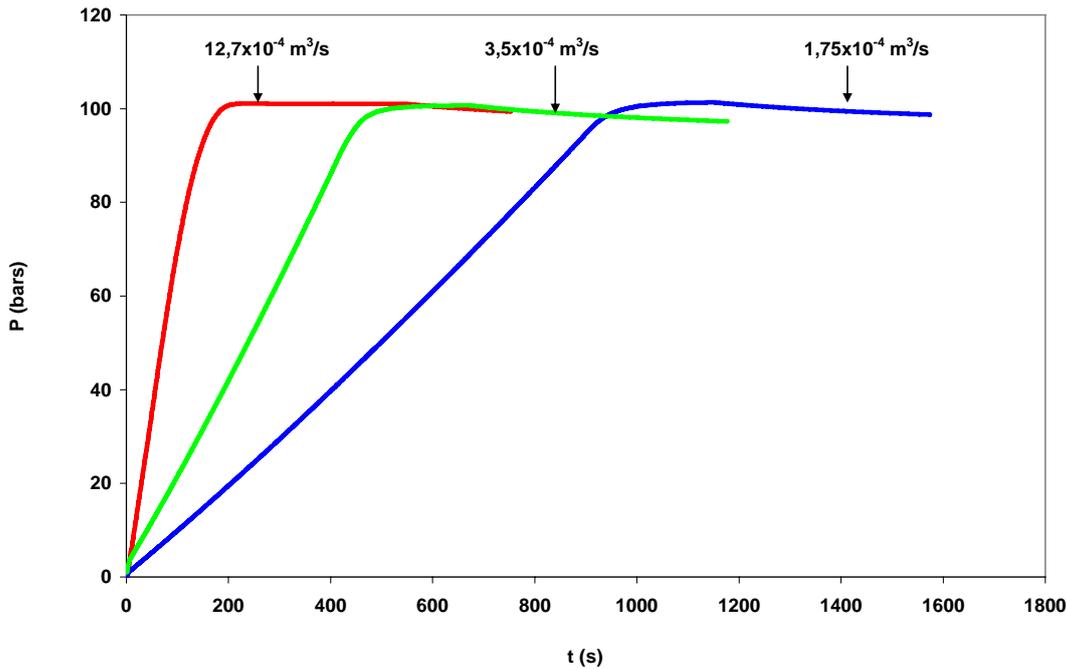


Figure V-17. Profils expérimentaux de températures obtenus lors d'un remplissage du réservoir à lit fixe à l'hydrogène à 100 bars avec un débit de  $12.7 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$

La dynamique de la montée en température en présence de lits fixes est totalement différente de celle observée lors de remplissages de réservoirs vides. Les montées en température et en pression sont simultanées dans le cas de remplissages en présence d'un lit fixe et le maximum de température apparaît en fin de remplissage lorsque la pression avoisine l'asymptote horizontale à 100 bars.

La Figure V-18 montre les effets de la valeur de consigne de débit sur le temps de chargement pour des débits de  $12.7 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$ ,  $3.5 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$  et  $1.75 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$ . La méthode de détermination du temps de chargement est la même que celle employée dans la section V.3.3.1. Le temps de chargement varie comme l'inverse du débit. En d'autres mots, quand la valeur du débit est multipliée par 2 le temps de chargement est divisé par le même facteur. Ceci montre que, même dans le cas d'un lit poreux, la contribution du gaz entrant pendant la seconde phase du processus de remplissage, pendant laquelle le débit est défini par la perte de charge de l'ensemble du circuit, est négligeable. Ainsi la quasi-totalité du gaz entre au cours de la première phase du processus lorsque la valeur du débit est constante. Par conséquent, le débit peut être considéré comme constant dans les expériences discutées.



**Figure V-18. Evolutions expérimentales de la pression en fonction du temps pour le remplissage du réservoir à lit fixe à l'hydrogène à 100 bars pour trois valeurs de débit**

La Figure V-19 présente les évolutions expérimentales de température au centre du réservoir (point T3) pour les trois valeurs de débit utilisées, lors de remplissages à 100 bars. L'augmentation de température est bien plus importante lorsque un débit plus élevé est utilisé. La valeur maximale de température atteinte dans la région la plus chaude est d'environ 345 K pour un débit initial de  $12,7 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette valeur n'est plus que de 320 K pour un débit de  $1,75 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . L'échauffement augmente donc de 25 K, soit 100% de variation, lorsque le débit est multiplié par 8. Les maxima de température sont cependant toujours atteints au bout d'un temps correspondant à la fin du chargement.

Le maximum de température dépend de la quantité d'énergie produite par les phénomènes d'adsorption, de dissipation de l'énergie mécanique qui accompagnent le processus de chargement et des pertes énergétiques dues aux transferts vers les parois. Comme la quantité d'hydrogène adsorbé est pratiquement la même dans les deux expériences, la quantité d'énergie venant de l'adsorption est identique. Quant au transfert d'énergie par conduction vers les parois, il se passe sur des temps très longs et peut être considéré comme faible durant la phase de chargement. La puissance thermique correspondant à la conversion en chaleur des travaux de forces de pression sur le gaz entrant est proportionnelle au débit massique. A fort débit, le réservoir à lit fixe reçoit donc une puissance plus importante sur des temps plus court, alors même que les pertes d'énergie par conduction gardent le même temps

caractéristique. Ceci explique au moins en partie les températures plus élevées obtenues à fort débit.

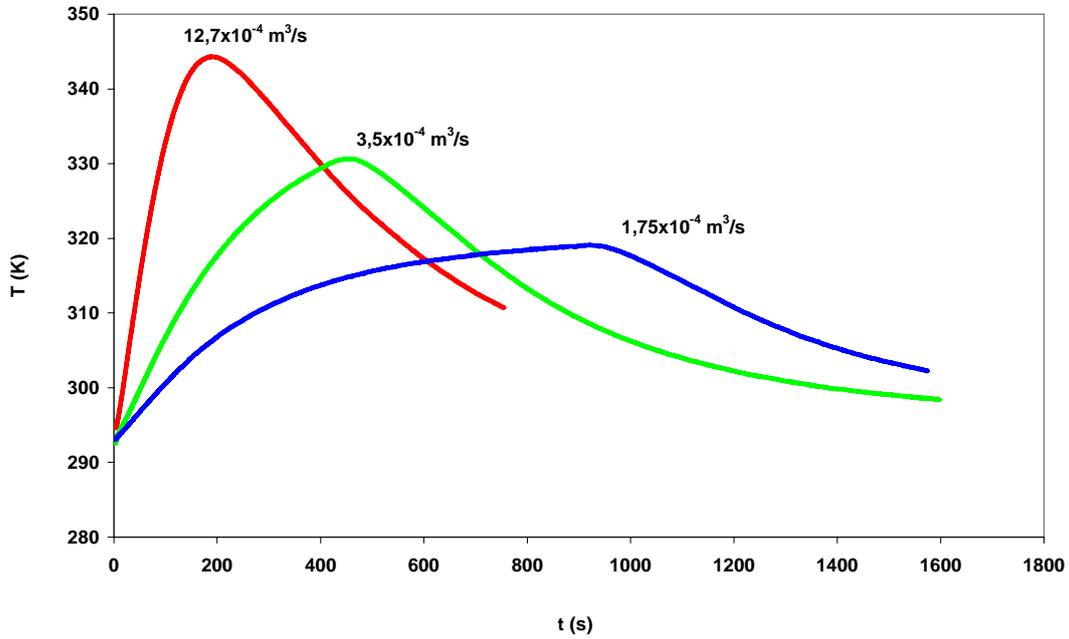


Figure V-19. Evolutions expérimentales de la température au centre du réservoir à lit fixe en fonction du temps pour le remplissage à l'hydrogène à 100 bars pour trois valeurs de débit

Le Tableau V-E résume des données expérimentales pour des remplissages de réservoir à lit fixe adsorbant à l'hydrogène et à 100 bars pour trois valeurs de débit.

Débit d'alimentation (Nm <sup>3</sup> /s)	Temps de remplissage (s)	$\Delta T$ (K)	Volume injecté (l)
$1,75 \times 10^{-4}$	960	26	175
$3,5 \times 10^{-4}$	475	36	172
$12,7 \times 10^{-4}$	140	51	177

Tableau V-E. Récapitulatif des données expérimentales pour des remplissages de réservoir à lit fixe adsorbant à l'hydrogène et à 100 bars pour trois valeurs de débit

#### V.4.1.2 Effet de la pression de charge dans le cas de remplissages à $9,2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ à l'hydrogène

La Figure V-20 et V-21 présentent les évolutions mesurées de pression et de température au centre du réservoir en fonction du temps pour deux valeurs de pression de charge lors de remplissage à l'hydrogène à 100 bars et 155 bars.

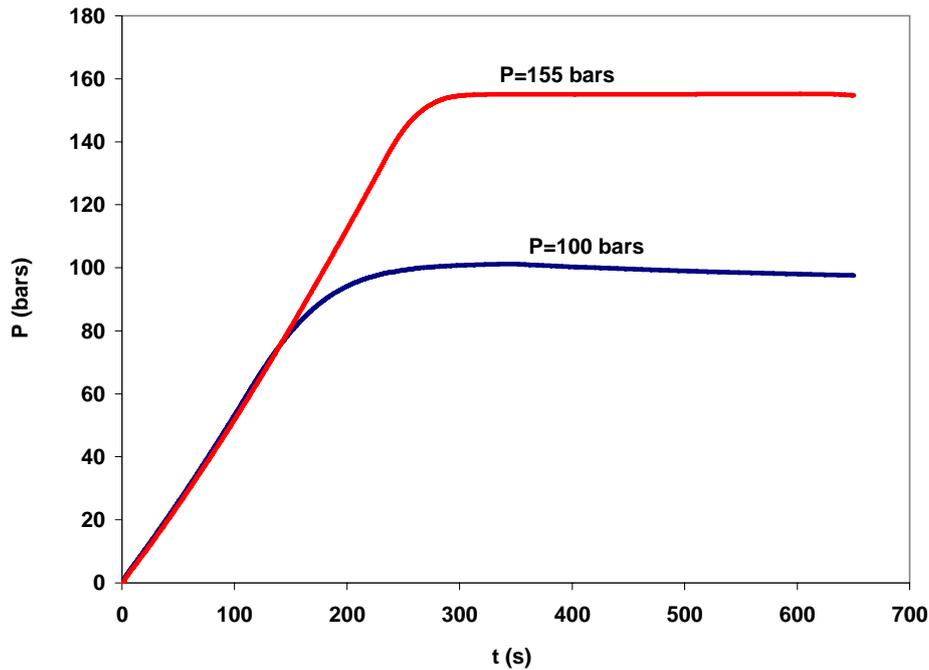


Figure V-20. Evolutions expérimentales de la pression au cours du temps pour deux valeurs de pression de charge et pour un même débit d'hydrogène de  $9,2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$

Le temps de remplissage est de 286 s pour le cas à 150 bars et est de 185 s pour une charge à 100 bars. Une pression de charge plus importante implique donc un temps de chargement plus long, ce qui est normal dans la mesure où le volume injecté est de 258 l à 155 bars alors qu'il est égal à 172 l pour une charge à 100 bars.

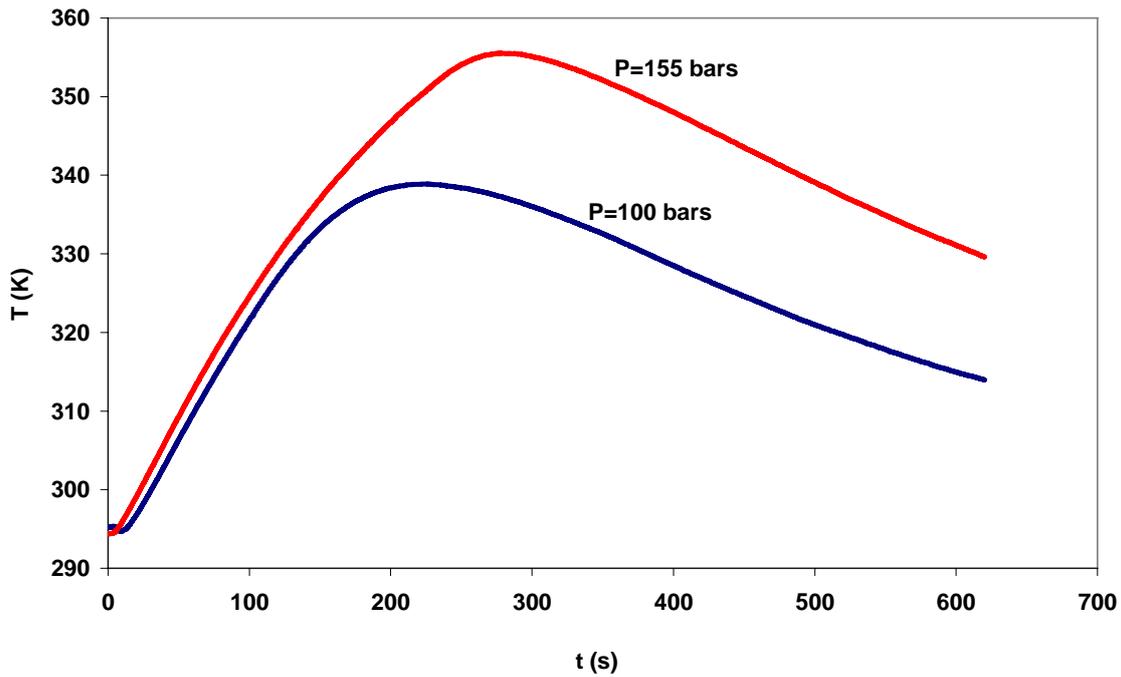


Figure V-21. Evolutions expérimentales de la température au centre du réservoir (point T3) au cours du temps pour deux valeurs de pression de charge et pour un même débit d'hydrogène de  $9.2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$

Les maxima de température au centre du réservoir apparaissent en fin de remplissage pour les charges à 100 et 155 bars. Ils présentent des valeurs de 339 K et 355.5 K respectivement. Pour une augmentation de 55% de la pression de chargement il existe donc une différence de 33% entre les amplitudes de températures.

D'après les isothermes d'adsorption de l'IRH3 (cf section IV.4) la quantité adsorbée est de 2.3 mol/kg à 100 bars et 340 K et 2.8 mol/kg à 150 bars et 353 K.

L'énergie libérée par les processus d'adsorption peut être estimée à partir des quantités adsorbées et de l'enthalpie d'adsorption. Nous estimons ainsi 3 kJ de chaleur libérée pour une pression de charge de 100 bar.

L'énergie libérée par conversion en chaleur des travaux des forces de pression peut être estimée à partir du nombre de moles totales injectées en prenant la température moyenne pendant la charge. Nous obtenons une valeur de 20.5 kJ.

Nous constatons donc que la contribution de l'adsorption en terme d'énergie apportée au système est de 14.8 %.

Par ailleurs, le charbon actif IRH3 adsorbe environ 18% d'hydrogène supplémentaire à 150 bars et à une température moyenne de 353 K. La quantité de chaleur libérée par adsorption doit augmenter dans les mêmes proportions, si on considère que l'enthalpie de réaction d'adsorption est indépendante de la température et de la pression.

Par ailleurs, la quantité de gaz introduite dans le réservoir augmente de 50 %. Ceci correspond à l'introduction de 50% d'énergie en plus dans le réservoir (si on néglige l'énergie cinétique du gaz introduit).

On constate donc qu'une augmentation de la pression conduit à une baisse de la part de l'adsorption dans l'énergie apportée au système lors de la phase de charge.

Nous proposons dans la section qui suit de valider expérimentalement la contribution de l'adsorption en travaillant sur la charge de l'hélium. En effet, comme l'adsorption de l'hélium à température ambiante est négligeable [Bae et Do, 2003], l'augmentation de température observée dans le cas de ce gaz est principalement due à la conversion en chaleur des travaux des forces de pression.

#### V.4.2 Charge de l'hélium dans un réservoir à lit fixe et comparaison à la charge de l'hydrogène

Les Figures V-22 et V-23 montrent les profils de pression et de températures en fonction du temps pour deux valeurs de débit dans le cas de remplissage de réservoir à lit fixe à 100 bars.

Le temps de charge pour un débit de  $7 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$  peut être estimé à 210 s alors que celui obtenu avec un débit deux fois plus faible, soit  $3.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ , est environ deux fois plus important et est égal à 430 s.

Les échauffements obtenus dans le cas de l'hélium sont de 28 K. Ils sont très peu sensibles à la valeur du débit d'alimentation. Il n'y a en effet qu'un seul degré de différence entre les maxima de température au centre du réservoir. Cette différence est de 10 K pour le même rapport de débits dans le cas de l'hydrogène. En fait, la différence de temps de remplissage dans le cas de l'hydrogène est telle que pour des faibles valeurs de débits un transfert de chaleur par convection-conduction peut se mettre en place alors que les temps de charge pour les petits débits dans le cas de l'hélium ne le permettent pas.

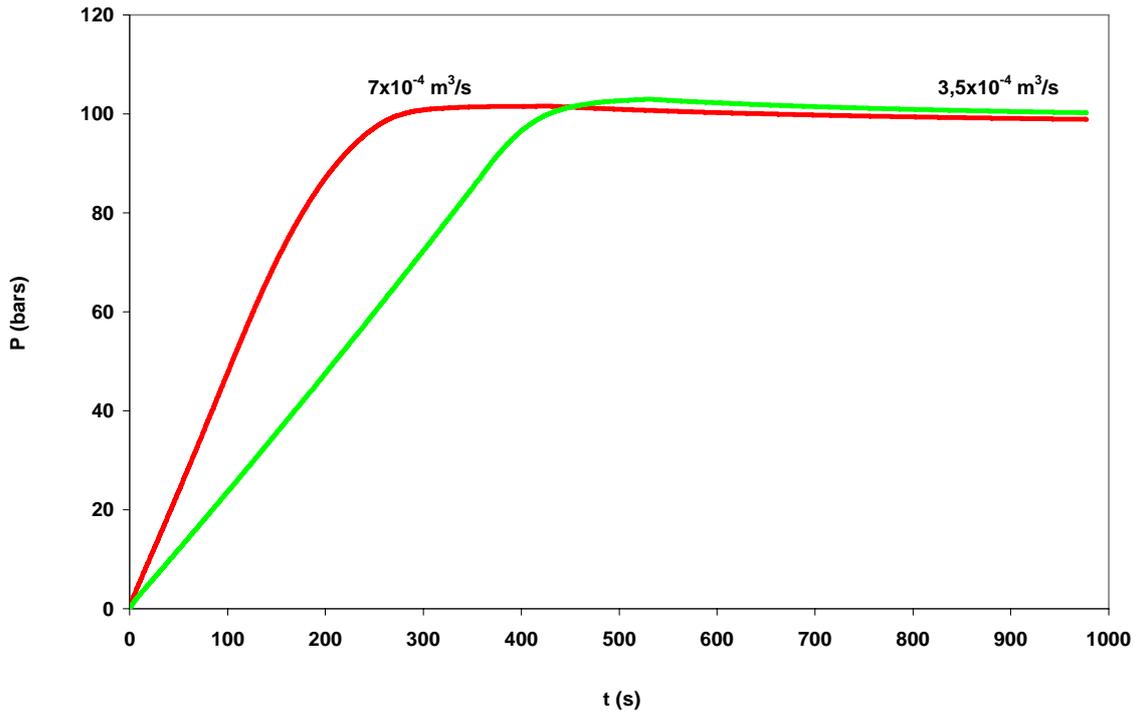


Figure V-22. Evolutions expérimentales de pression obtenues lors de remplissages à l'hélium de réservoir à lit fixe à 100 bars

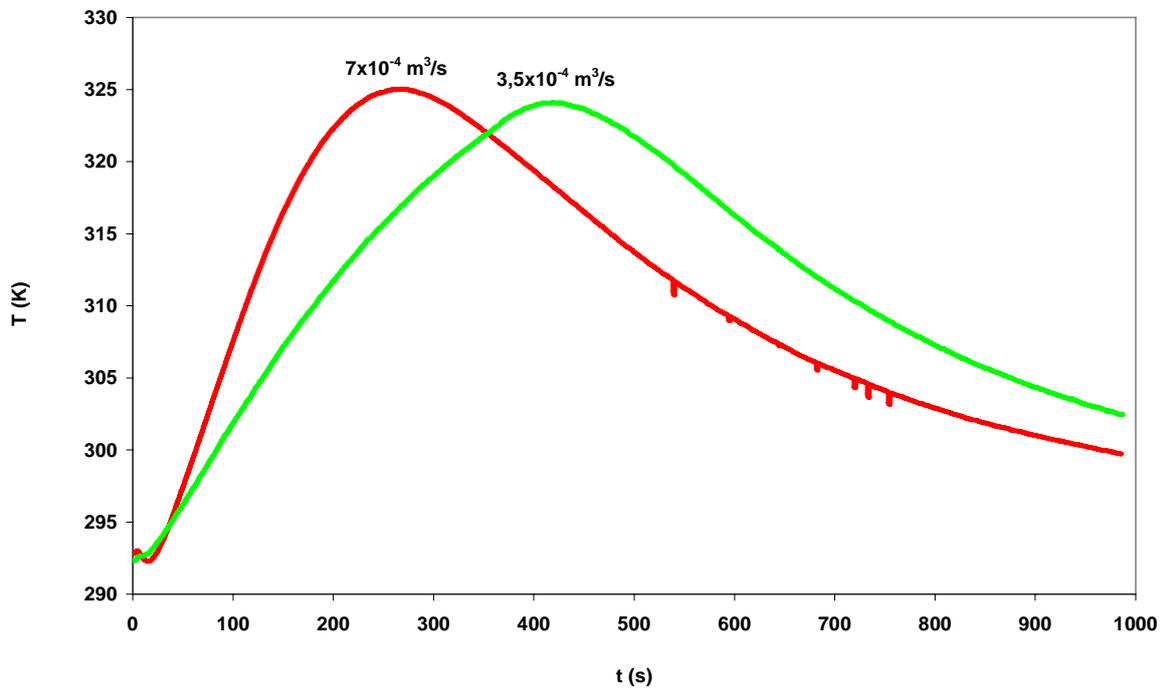


Figure V-23. Evolutions expérimentales de température au centre du réservoir (point T3) obtenues lors de remplissages à l'hélium de réservoir à lit fixe à 100 bars

La Figure V-24 présente les profils expérimentaux de température au centre du réservoir (point T3) obtenus lors de remplissages à l'hydrogène et à l'hélium à 100 bars avec des débits

de  $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ . Le décalage dans le temps entre les maxima de température correspond à la différence de temps de remplissage caractérisant les deux charges. Les deux maxima diffèrent de 10 K. Rappelons que dans un réservoir sans matériau adsorbant l'échauffement dans le cas de l'hélium est de 10 % supérieur à celui de l'hydrogène. Cette valeur de 10% provient essentiellement des différences des valeurs du rapport des chaleurs spécifiques. Si on suppose que cet écart relatif entre les échauffements d'origine mécanique dans les cas de l'hélium et de l'hydrogène reste valable dans une enceinte à lit fixe, on peut estimer de manière approximative la contribution de l'adsorption à l'échauffement global observé dans le cas de l'hydrogène.

L'échauffement total observé au cours du remplissage à l'hélium est de 31 K. Il représente l'augmentation de température due au travail des forces de compression. Si l'hydrogène ne subissait pas d'adsorption, il devrait conduire à des échauffements 10% moins importants que l'hélium. On aurait alors une augmentation de température de 27 K. L'expérience montre que la température du lit augmente de 41 K quand on utilise de l'hydrogène. La différence entre les 27 K prédite sur la base d'une extrapolation des résultats obtenus sans lit fixe et des 41 K mesurés donne la contribution de l'adsorption aux échauffements observés qui représente donc autour de 34 %.

D'un point de vue énergétique, la contribution de l'adsorption est non seulement due à son exothermicité, mais également à la conversion en chaleur des travaux des forces de pression nécessaires à l'injection de la quantité adsorbée.

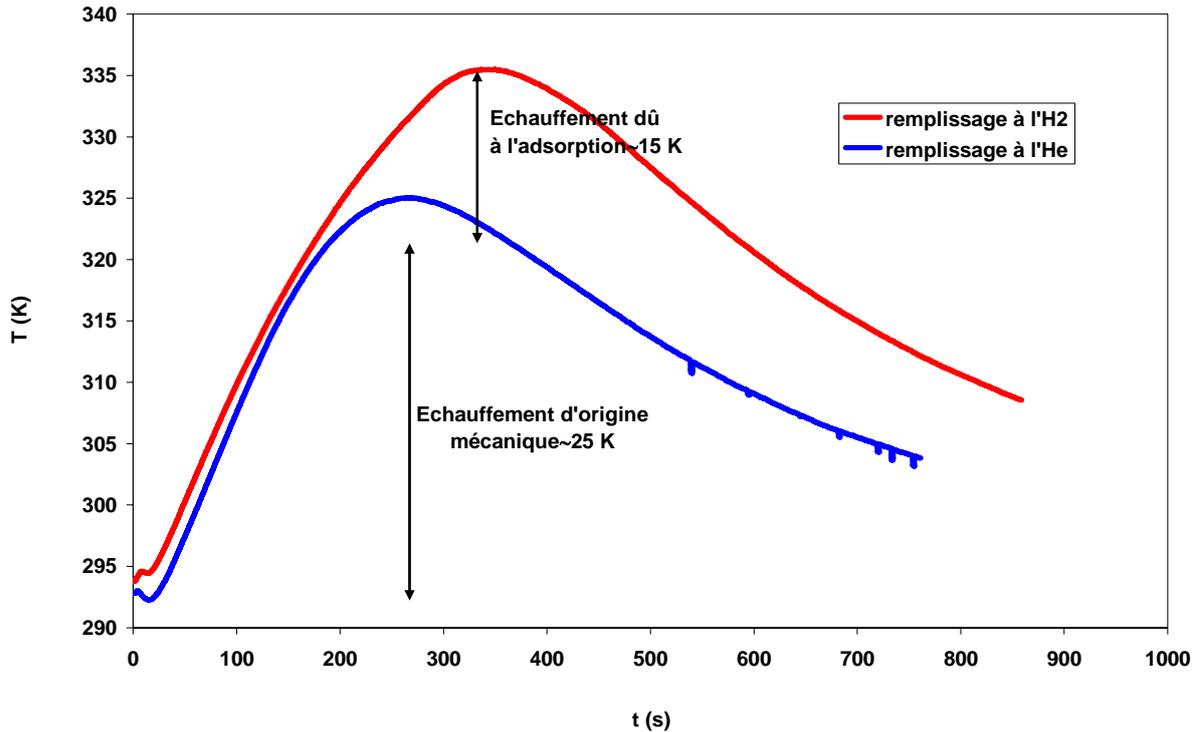


Figure V-24. Profils expérimentaux de température au centre du réservoir (point T3) obtenus lors de remplissages à l'hydrogène et à l'hélium du réservoir à lit fixe à 100 bars avec des débits de  $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$

Le Tableau V-F résume les résultats expérimentaux lors de remplissages à l'hydrogène et à l'hélium du réservoir à lit fixe à 100 bars et à  $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ . Comme expliqué précédemment le temps de remplissage est plus faible de 38% dans le cas de l'hélium.

Nature du gaz d'alimentation	Temps de remplissage (s)	$\Delta T$ (K)	Volume injecté (l)
He	210	31	151
H <sub>2</sub>	340	41	174

Tableau V-F. Récapitulatif des données expérimentales lors de remplissages à l'hélium et à l'hydrogène du réservoir à lit fixe à 100 bars et à  $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$

La comparaison entre les charges d'hélium et d'hydrogène permet par ailleurs d'estimer la capacité d'adsorption du lit étudié. Le volume d'hydrogène injecté est supérieur de 23 l au volume d'hélium chargé dans les mêmes conditions. Cela veut dire, si on suppose que l'hélium ne s'adsorbe pas, que 15% de la quantité d'hydrogène stockée dans le réservoir le sera sous forme adsorbée. Sachant que le réservoir est rempli avec 440 g de charbon actif ces 23 l d'hydrogène, soit 1.91 g d'hydrogène, conduisent à une capacité d'adsorption de 0.44 wt%. Cette valeur n'est pas très éloignée de celle que l'on peut déduire des isothermes

d'adsorption de l'IRH3 (cf. Figure IV-8) et que l'on peut estimer à 0.5 wt% à 298 K et 100 bars.

#### V.4.3 Effet de la température initiale du lit sur la capacité stockée dans le cas de l'hydrogène

Le processus d'adsorption étant un phénomène exothermique une diminution de la température du système déplace l'équilibre de ce système vers l'adsorption. Cependant en augmentant la quantité adsorbée nous augmentons aussi la chaleur dégagée par cette réaction. Un autre point en faveur d'une réduction de la température du système de stockage est que la quantité stockée sous forme gazeuse à pression constante est plus importante à basse température.

Nous avons réalisé des expériences en remplissant une double enveloppe de liquide de refroidissement maintenu à 270 K et passant en continu au sein de cette enveloppe. Ainsi fixons-nous la température initiale du lit poreux et de la paroi latérale à 270 K.

Les Figures V-25 et V-26 présentent les évolutions de la pression et de la température au centre du réservoir en fonction du temps pour deux valeurs de températures initiales du lit poreux. Il s'agit de charges à l'hydrogène effectuées à une pression de 100 bars et un débit de  $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ .

La Figure V-27 montre l'évolution de débit de consigne pendant la charge du réservoir. Les temps de remplissage sont légèrement différents dans les deux expériences. Sa valeur est de 340 s pour une température du lit à 295 K et de 380 s dans le cas d'une température du lit à 270 K.

Les maxima de température sont atteints presque simultanément. L'amplitude de l'échauffement est de 44 K pour une température de charge à 270 K, et de 41 K pour une charge à 295 K. Ainsi, un temps de remplissage plus court conduit à un échauffement légèrement plus important pour une température de lit de 270 K. L'expérience à basse température met en œuvre un travail des forces de pression plus important, car la masse injectée est plus importante (cf. V-27). La conversion de ces travaux additionnels en chaleur va contribuer, avec l'adsorption plus conséquente, au surplus d'échauffement observé à basse température.

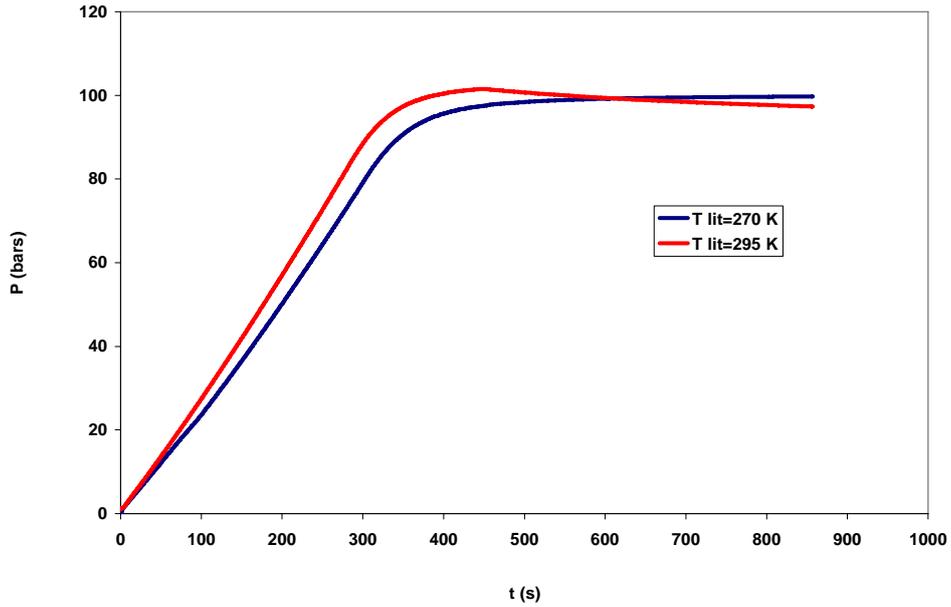


Figure V-25. Profils expérimentaux de pression obtenus lors de remplissages à l'hydrogène d'un réservoir à lit fixe adsorbant pour deux températures initiales de lit ( $P_{ch}=100$  bars, débit= $5 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/s)

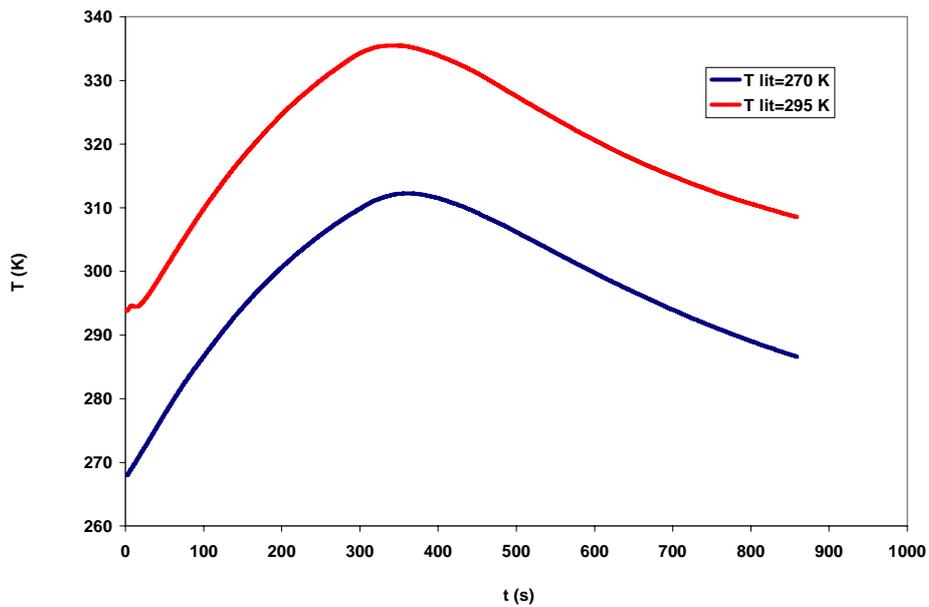


Figure V-26. Profils expérimentaux de température au centre du réservoir (point T3) obtenus lors de remplissages à l'hydrogène d'un réservoir à lit fixe adsorbant pour deux températures initiales de lit ( $P_{ch}=100$  bars, débit= $5 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/s)

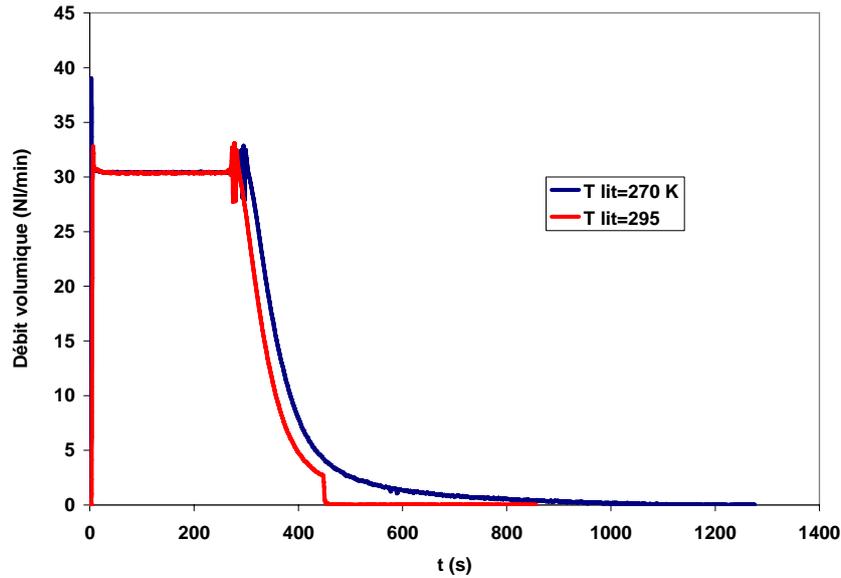


Figure V-27. Profils d'évolutions temporelles du débit pour deux valeurs de température de lit

Le Tableau V-G résume les données expérimentales lors de remplissages à l'hydrogène du réservoir à lit fixe à 100 bars et à  $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$  pour les deux températures initiales du lit fixe. La différence entre les volumes injectés pour les deux températures est de 23 l. Cela veut dire que nous avons augmenté la capacité de stockage de 13%. Ce gain est très appréciable en considérant que les coûts nécessaires à la diminution de la température du lit ne sont pas élevés.

Température initiale du lit (K)	Temps de remplissage (s)	$\Delta T$ (K)	Volume injecté (l)
270	380	44	197
295	340	41	174

Tableau V-G. Récapitulatif des données expérimentales lors de remplissages à l'hydrogène du réservoir à lit fixe à 100 bars et à  $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$  pour deux températures initiales du lit fixe

Nous nous proposons dans le chapitre qui suit de valider expérimentalement les simulations à l'aide de Fluent. Nous reviendrons également sur l'analyse des effets thermiques intervenant lors de la charge d'un réservoir à lit fixe.

## V.5 Confrontation des résultats expérimentaux et numériques et analyse de l'échauffement

### V.5.1 Validation du modèle numérique

La Figure V-28 montre la géométrie 2D axisymétrique utilisée lors des simulations Fluent des remplissages de réservoirs à lit fixe adsorbant. Le réservoir a une longueur de 255 mm et un rayon de 48 mm. Les six positions des sondes de températures sont indiquées. Elles correspondent exactement aux emplacements des thermocouples expérimentaux.

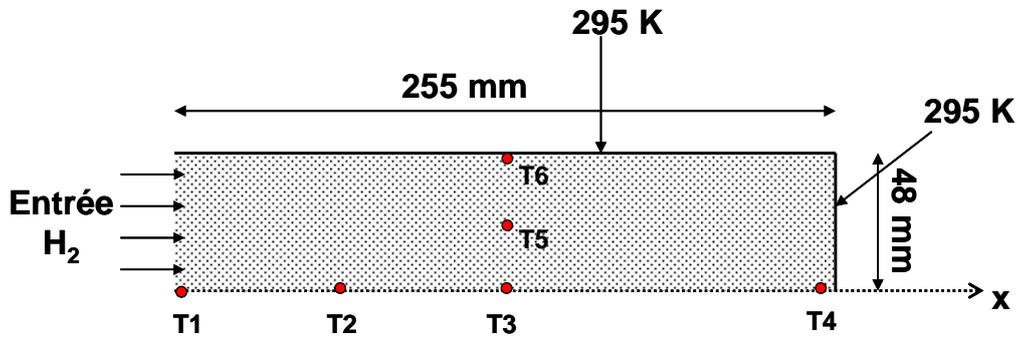


Figure V-28. Schéma de la géométrie 2D axisymétrique utilisée lors des simulations Fluent

Afin d'estimer l'augmentation de la température de paroi susceptible de se produire pendant la charge, nous avons effectué le bilan thermique macroscopique qui suit. Soit  $Q_{charge}$  l'énergie totale libérée lors du remplissage du réservoir. Cette énergie totale peut être estimée de manière simple et précise en intégrant sur la surface totale des parois les flux totaux passant par celles-ci, sur le temps de remplissage.

$$Q_{charge} = \int_t \Phi dS_{parois} \quad \text{V-29}$$

L'élévation de température des parois du réservoir,  $\Delta T_{parois}$ , est calculée comme suit :

$$\Delta T_{parois} = \frac{Q_{charge}}{m_{acier} Cp_{acier}} \quad \text{V-30}$$

Où  $m_{acier}$  est la masse totale d'acier constituant le réservoir, et  $Cp_{acier}$  la chaleur spécifique de l'acier à pression constante.

L'application numérique, pour une pression de charge de 100 bar, un débit de  $10^{-4} \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ , une masse d'acier de 20 kg, une chaleur spécifique de l'acier de 502 J/kg/K et une quantité de chaleur transférée aux parois de 20 kJ, donne  $\Delta T_{parois} = 2,07 \text{ K}$

La température des parois est considérée constante durant tout le processus de chargement car l'énergie totale libérée par le phénomène de chargement augmenterait de 2 K au maximum la température de la masse de l'acier composant l'enveloppe du réservoir.

Le maillage est constitué de 2100 cellules réparties en 70 mailles sur la longueur et 30 sur la largeur de la géométrie.

Le réservoir expérimental possède une entrée de diamètre externe 1/16" (1,6 mm) qui s'élargit soudainement pour atteindre les 96 mm du diamètre interne du réservoir. En prenant en compte cette configuration la modélisation serait plus complexe et le temps de calcul beaucoup plus long. Les vitesses élevées à l'entrée nous obligeraient en effet à diminuer le pas de temps de manière drastique. De plus, cette prise en compte ne s'avère pas nécessaire. En effet l'écoulement du fluide dans le lit fixe est principalement gouverné par le produit des nombres adimensionnels de Reynolds ( $Re$ ) et de Darcy ( $Da$ ),  $ReDa$ . Il a été montré [Firdaous et Pons, 2005] que le profil de vitesse du gaz entrant dans un réservoir de larges dimensions à travers une entrée étroite tend à s'homogénéiser, c'est-à-dire que l'on n'observe pas de recirculation, après une distance négligeable par rapport au diamètre du réservoir. Cette tendance s'observe pour des produits  $ReDa$  inférieurs à  $2 \times 10^{-5}$ . Dans la situation étudiée ici, cette distance représente moins de 5% de la longueur totale du réservoir. Comme la condition  $ReDa < 2 \times 10^{-5}$  est remplie dans la configuration considérée, le domaine de simulation est choisi tel que la vitesse axiale du gaz peut être considérée constante radialement à l'entrée de ce domaine. Ce domaine n'inclue pas la région de l'entrée où le gaz se détend, ni celle du lit où l'écoulement n'est pas homogénéisé.

Dans toutes les simulations à l'aide du logiciel Fluent nous n'avons pas pris en compte l'effet Joule-Thomson. Il est vrai que cet effet peut être important dans certains cas et qu'il représente un réel problème dans la liquéfaction de l'hydrogène par exemple. Cependant deux points importants doivent être soulignés :

- Premièrement, la condition d'entrée des calculs n'est pas une condition de pression mais de flux massique. Nous considérons que la détente de l'hydrogène a lieu très loin en amont de l'entrée du réservoir. En effet l'effet Joule-Thomson peut être important dans la vanne micrométrique mais nous ne simulons absolument pas la détente du gaz dans le réservoir. De plus, si un quelconque effet Joule-Thomson avait lieu dans le réservoir, la température au point T1 ne serait pas constante et devrait augmenter, ce qui n'a pas été observé expérimentalement.
- Deuxièmement, des mesures de température quelques millimètres en aval de la vanne micrométrique ont été réalisées (cf Figure V-29). L'effet Joule-Thomson n'est pas

visible à la sortie de la vanne. Nous observons au contraire une diminution significative de la température (3.5 K), mais il nous est très difficile d'expliquer cette diminution sauf à remarquer que la bouteille de gaz se trouve à l'extérieur de la pièce dans un environnement plus froid.

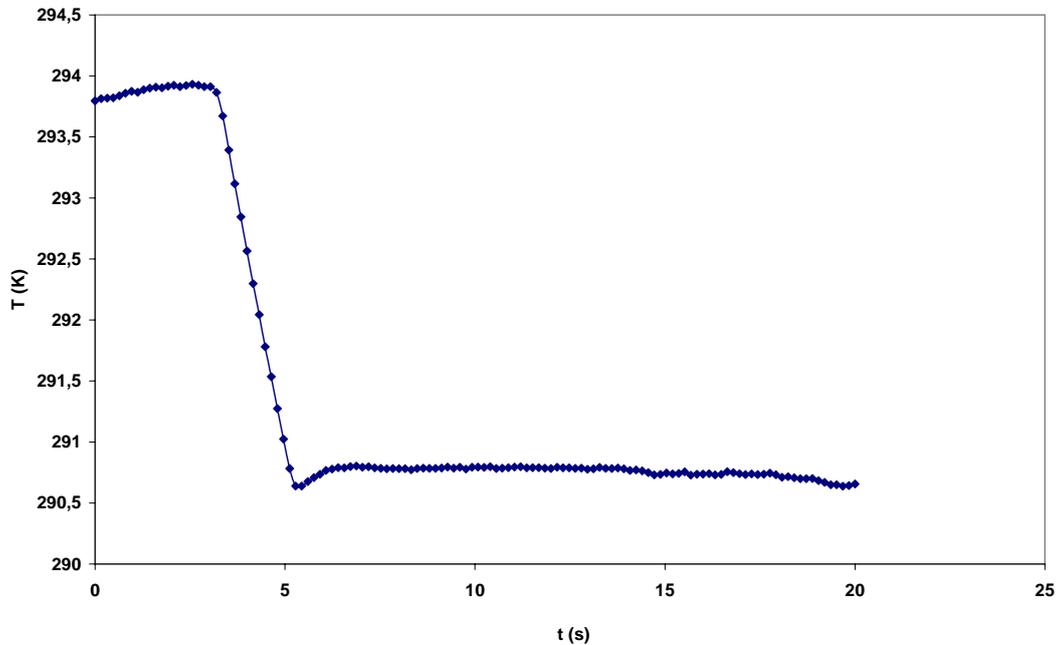


Figure V-29. Mesure de la température à 1 cm en aval de la vanne micrométrique de régulation du débit dans le cas d'une charge à l'hydrogène

Ainsi pour toutes les raisons énoncées ci-dessus l'effet Joule-Thomson n'est pas pris en compte dans le modèle numérique.

Nous rappelons les hypothèses sur lesquelles nous fondons les simulations de remplissage d'un réservoir à lit fixe adsorbant :

- Le gaz est considéré parfait,
- exceptée la densité du gaz adsorbable, les propriétés du fluide, des parois et des particules solides sont constantes,
- les propriétés du lit adsorbant sont isotropes,
- la résistance thermique entre les parois du réservoir et le lit adsorbant est négligée,
- la matrice solide est indéformable et est en équilibre thermique avec le fluide,
- une température constante est appliquée aux parois du réservoir,
- l'isotherme d'équilibre du charbon considéré est représentée par l'équation de Dubinin-Astakhov discutée dans le chapitre IV :

- l'enthalpie de la réaction d'adsorption est constante,
- le lit poreux est représenté par un milieu poreux à une échelle et la porosité choisie est de 88%.

La Figure V-31 représente les comparaisons des évolutions temporelles de température mesurées et simulées dans le cas d'un remplissage à 100 bars d'hydrogène à  $9.2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ . La comparaison des évolutions de température à la position T1 n'est pas montrée car la température en cette position reste à peu près constante.

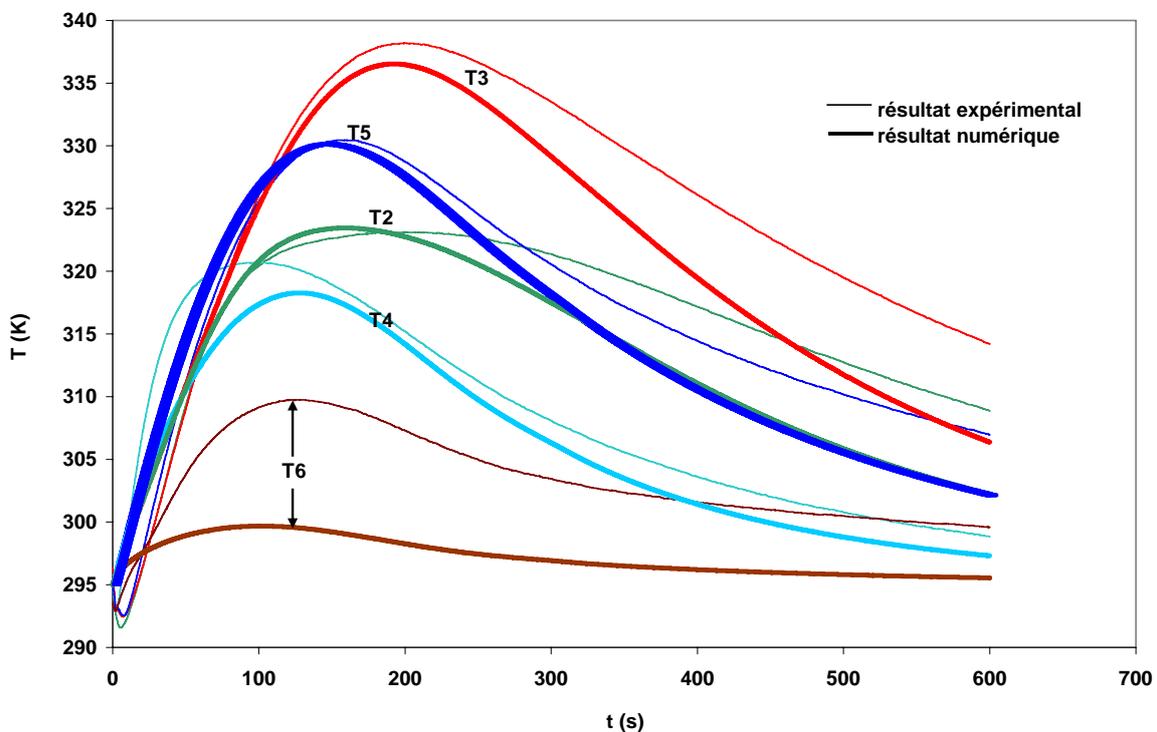


Figure V-30. Comparaison des évolutions temporelles de température mesurées et simulées dans le cas d'un remplissage à l'hydrogène ( $P_{\text{ch}}=100 \text{ bars}$ , débit  $=9.2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ )

Nous pouvons constater un bon accord entre expérience et prédiction numérique sur la phase de montée en température accompagnant le remplissage dans le cas des points T3, T5, T2. Ces trois sondes de température se trouvent plongés dans le lit et sont situées à mi-hauteur au maximum. Ainsi la faible longueur des thermocouples et le fait qu'ils soient enserrés dans les grains de charbon en font des positions fiables. La différence entre expérience et simulation n'excède pas 1.6 K dans le cas de la position T3 ce qui représente 3.8% d'erreur avec le thermocouple expérimental.

Dans le cas des thermocouples T4 et T6, tous deux situés en couche limite, l'accord entre expérience et simulation sur la phase de montée de température est moins bon. Cependant la différence entre les maxima expérimental et calculé en T4 est seulement de 2.4 K, soit 9.5% de l'amplitude expérimentale. Le cas du point T6 est particulier du fait de la grande différence existante entre les échauffements expérimental et numérique. La position T6 se trouve en fait le long la paroi latérale à mi-hauteur. La sonde numérique de température est située à 2 mm de la paroi à mi-hauteur. Cependant, comme le montre la Figure V-31, le gradient de température aux environs de la paroi latérale est très important et une faible imprécision sur la position du thermocouple peut conduire à une erreur importante sur la température T6. Il faut dire que nous ne pouvons garantir que le système de fixation des thermocouples assure une position stable dans les réservoirs utilisés. Le thermocouple T6 a pu se déplacer vers l'intérieur du lit lors du remplissage en charbon de l'enveloppe.

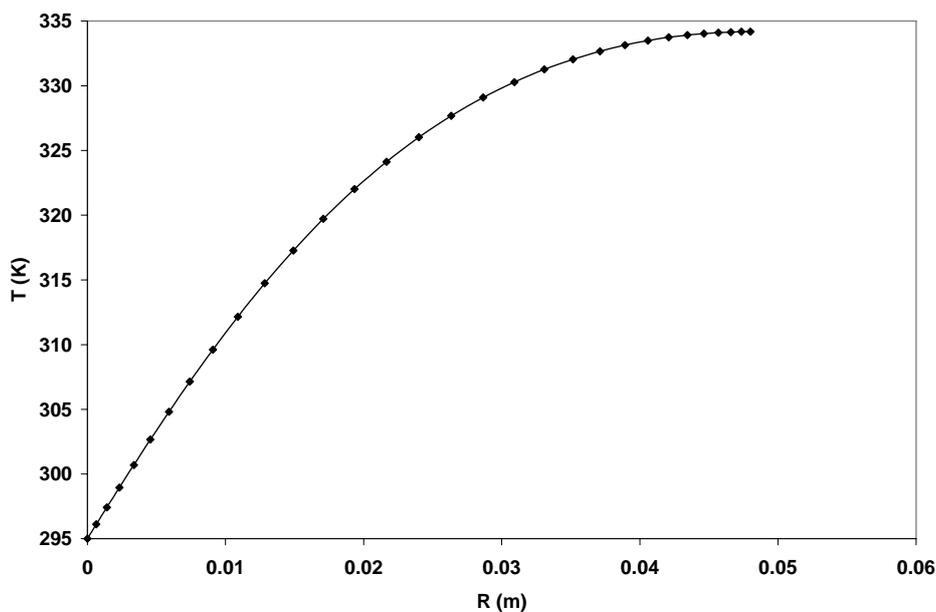


Figure V-31. Profil radial de température à mi-hauteur dans le réservoir

La comparaison entre résultats expérimentaux et de simulations montre clairement un écart significatif entre les profils de décroissance temporelle de température après la phase de charge. Cette différence provient probablement du modèle de conductivité effective adopté pour le lit fixe. Une amélioration de ce modèle qui considère cette conductivité comme une moyenne, pondérée par des facteurs de porosité, entre les conductivités du solide et du gaz, peut être effectuée en prenant en compte les effets de dispersion.

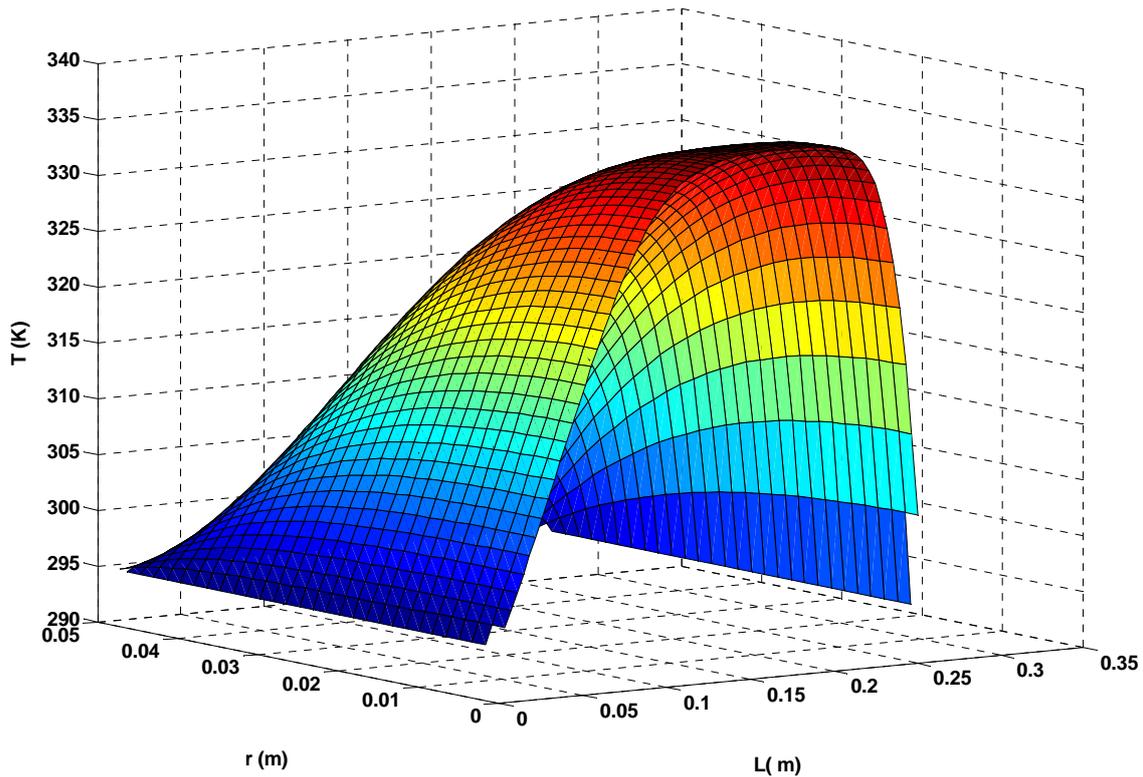


Figure V-32. Contour simulé de température à 200 s obtenu lors d'un remplissage à 100 bars d'hydrogène à  $9.2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$

La figure V-32 montre la distribution en température dans le lit au bout de 200 s. Nous pouvons aussi noter que la zone la plus chaude dans le réservoir ne se situe pas au centre même du lit mais est décentré vers le fond du réservoir. Ce déplacement est dû aux effets convectifs refroidissant du gaz frais entrant.

La Figure V-33 montre le contour du puits de masse dû à l'adsorption. Cette perte de masse est exprimée en  $\text{kg}/\text{m}^3/\text{s}$ . Il existe une zone d'adsorption importante qui se trouve le long des parois latérale et de fond. La zone d'adsorption la moins importante correspond à la région à haute température se trouvant entre 0.12 m et 0.21 m de profondeur dans le lit.

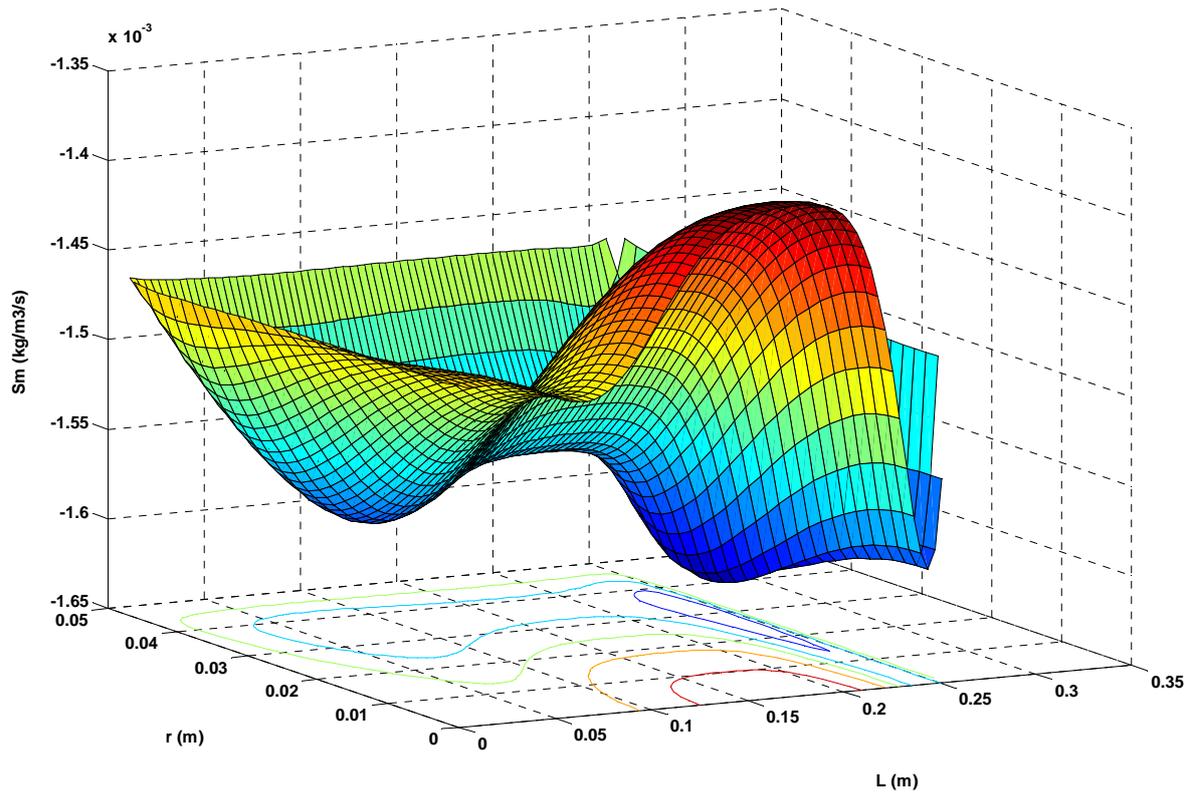


Figure V-33. Contour simulé du puits de masse à 200 s obtenu lors d'un remplissage à 100 bars d'hydrogène à  $9,2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$

Les comparaisons présentées ici montrent que le logiciel Fluent<sup>®</sup> permet une simulation prédictive satisfaisante de la phase d'échauffement lors du remplissage d'un réservoir à lit fixe. La description des phases de refroidissement ayant lieu après la charge peut être améliorée en utilisant d'autres modèles de conductivités effectives.

### V.5.2 Retour sur l'analyse de l'échauffement lors d'un remplissage de réservoir à lit fixe dans le cas de l'hydrogène

Nous avons dans un premier temps estimé la part de l'adsorption dans l'échauffement global par une démarche expérimentale en comparant les échauffements observés lors des chargements de réservoir à lit fixe à l'hydrogène et à l'hélium. Dans cette analyse la contribution de l'adsorption à la chaleur totale dégagée dans le lit est estimée à 30 %.

Nous allons utiliser les simulations validées dans la section précédente (cf V.5.1) pour analyser les effets thermiques intervenant lors de remplissage de réservoir à lit fixe. Pour ce faire, nous allons présenter les résultats numériques obtenus lors d'une charge d'hydrogène à 100 bars avec un débit de  $9.2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$  en présence (i) d'un lit fixe poreux adsorbant mais

dont l'enthalpie d'adsorption est nulle, puis (ii) d'un lit fixe poreux non adsorbant. Les résultats seront comparés à ceux obtenus dans un lit adsorbant d'IRH3.

Les Figures V-34 (a) et (b) représentent les comparaisons des évolutions temporelles de la densité et de la température obtenues dans les trois situations. On constate bien que l'augmentation de température obtenue sans prendre en compte l'adsorption représente 80 % de l'augmentation obtenue en tenant compte de l'adsorption. On constate par ailleurs que les simulations tendent à indiquer que la majeure partie des échauffements dus à l'adsorption provient de la part enthalpique et non pas de la conversion en chaleur des travaux de force de pression nécessaire à l'introduction du surplus de gaz adsorbé.

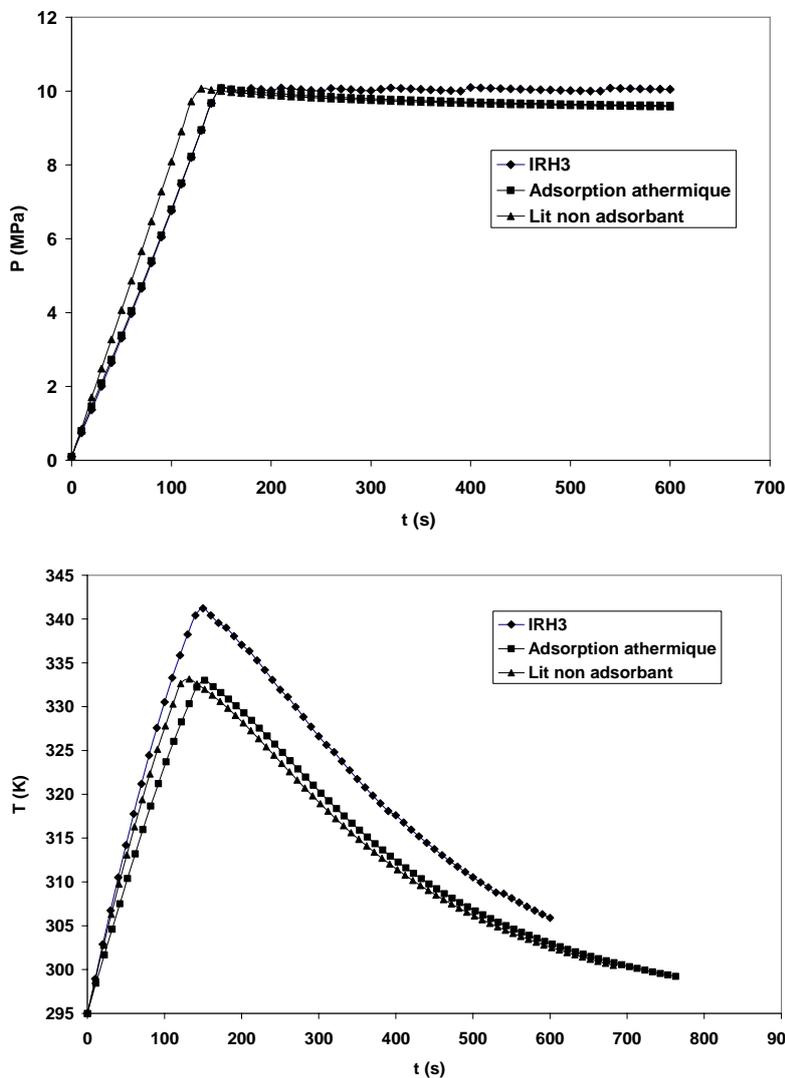


Figure V-34. Comparaisons des profils d'évolutions temporelles de la densité (a) et de la température (b) au centre du réservoir dans le cas de remplissages de réservoir à lit fixe : (i) de type IRH3, (ii) en supposant l'adsorption athermique et (iii) en supposant l'adsorption nulle ( $P_{ch}=100$  bars, débit= $9.2 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/s)

Dans le cas de la température au centre du réservoir (point T3) la différence entre les deux profils de température est de 10 K soit 24 % de l'amplitude de température lorsque l'enthalpie de réaction d'adsorption est non nulle. Pour la température moyennée sur le volume la

différence est de 4 K soit 22.2 % de l'amplitude de température lorsque l'enthalpie de réaction d'adsorption est non nulle. Ainsi les comparaisons des profils de température moyenne ou au centre du réservoir obtenus avec une enthalpie de réaction d'adsorption nulle ou non nulle donnent la même estimation de la part de l'adsorption dans l'échauffement global, soit 23 % environ. Cette évaluation est à comparer avec celle obtenue expérimentalement lors de la comparaison H<sub>2</sub>/He et qui crédite l'adsorption de 25 % des effets thermiques globaux.

L'accord entre nos estimations numérique et expérimentale de ces contributions conforte nos conclusions sur la participation des différents phénomènes évoqués dans ce travail aux échauffements observés pendant la phase de charge.

## ***V.6 Conclusion***

Nous avons présenté dans ce chapitre une analyse préliminaire qui détaille les différentes contributions à l'échauffement global observé lors du remplissage d'une enceinte vide puis une étude expérimentale des effets thermiques intervenant lors de remplissages de réservoirs avec et sans lit fixe adsorbant.

Dans un premier temps nous avons considéré des remplissages d'enceintes vides, c'est-à-dire sans matériau adsorbant. Grâce à des bilans macroscopiques simplifiés nous avons pu montrer que la conversion des forces de pression en chaleur est la principale contribution à l'échauffement. Ce mécanisme d'échauffement conduit en régime adiabatique à une augmentation de température de près de 200 K dans le cas de l'hélium et de 120 K dans le cas de l'hydrogène dans les mêmes conditions d'alimentation. Cette différence d'échauffements entre H<sub>2</sub> et He est due à la différence entre les valeurs du coefficient adiabatique,  $\gamma$ , pour ces deux gaz. Un très bon accord est trouvé entre les échauffements obtenus lors de ces bilans macroscopiques et les simulations de remplissages adiabatiques d'enceintes vides à l'aide du logiciel Fluent. En régime non adiabatique l'échauffement lors de remplissages à l'hydrogène n'est que d'une vingtaine de kelvins et dans ce cas aussi l'accord entre expérience, modèle macroscopique et simulation est satisfaisant au niveau des maxima de température, même si les dynamiques d'évolution des températures mesurées ne sont reproduites de manière satisfaisante ni par le modèle macroscopique, ni par les simulations.

Dans un deuxième temps, nous avons mesuré et analysé expérimentalement l'échauffement intervenant lors de remplissages, à l'hydrogène et à l'hélium, de réservoirs contenant un lit fixe. Dans ce cas les dynamiques d'augmentation de température sont totalement différentes

de celles observées dans des réservoirs vides. Les maxima de température sont observés en fin de remplissage et les températures chutent dès que l'équilibre des pressions est atteint. De plus, les coefficients de transfert faibles caractérisant les lits de charbon provoquent des échauffements plus importants et de l'ordre de 50 K avec un débit de  $10^{-4}$  kg/s. Contrairement à la tendance observée pour les enceintes sans lit fixe, l'augmentation de température est plus importante dans le cas de remplissages à l'hydrogène que dans le cas de l'hélium. En effet la différence observée est en partie due au processus exothermique d'adsorption qui est estimée à 30 % de l'échauffement global en considérant l'adsorption de l'hélium négligeable à température ambiante.

La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à la validation des simulations 2D axisymétriques à l'aide du logiciel Fluent ainsi qu'à l'analyse des effets thermiques par ces simulations. L'accord entre expérience et simulation est satisfaisant en ce qui concerne la phase de montée de température (échauffement) dans la région située à l'intérieur du lit hors des couches limites près des parois. Les valeurs prédites pour les températures des thermocouples en couches limites présentent cependant une différence significative par rapport aux amplitudes expérimentales. Les gradients thermiques étant très importants dans les couches limites la différence de maxima de température pour les points T4 et T6 provient probablement de l'incertitude sur la position exacte des thermocouples expérimentaux.

Enfin, l'analyse des effets thermiques à l'aide des simulations a permis de retrouver la même valeur concernant le poids de l'adsorption dans l'échauffement global, soit 25 %. Ces validations nous permettent de considérer les simulations à l'aide du logiciel Fluent comme prédictives. Dans le chapitre VI nous utiliserons cet outil dans une étude paramétrique des échauffements et le dimensionnement d'un dissipateur thermique interne.



**Chapitre VI : Etude paramétrique et  
dimensionnement d'un diffuseur thermique interne  
pour réservoirs cylindriques à lit fixe poreux  
adsorbant**

*Chapitre VI : Etude paramétrique et dimensionnement d'un diffuseur thermique interne pour réservoir cylindrique à lit fixe poreux adsorbant*

## **VI. Etude paramétrique et dimensionnement d'un diffuseur thermique interne pour réservoirs cylindriques à lit fixe poreux adsorbant**

### **VI.1 Introduction**

Le simulateur développé au chapitre V a été utilisé pour effectuer une étude paramétrique que nous discutons dans ce chapitre.

Nous considérons d'abord un matériau adsorbant avec les mêmes caractéristiques que l'IRH3 à l'exception de la conductivité thermique que nous traitons comme paramètre variable dont nous étudions les effets. En effet, le transfert de chaleur par conduction étant le facteur limitant du transfert d'énergie vers les parois, l'augmentation de la conductivité thermique du matériau adsorbant entraînera une diminution de la température dans le réservoir. Cette diminution de température peut augmenter la quantité adsorbée pour les mêmes conditions de pression et de température de paroi.

Ensuite, nous avons fait varier la température du gaz injecté et de la paroi du réservoir lors de remplissages de réservoir à lit fixe d'IRH3. En effet, à pression constante, une baisse de la température conduit à une augmentation de la quantité adsorbée. Il est dès lors intéressant d'étudier l'évolution de la limitation d'origine thermique de la capacité d'adsorption quand on travaille à basse température. Par exemple, dans le cas de l'IRH3 la quantité adsorbée augmente de 18 % lorsque la température diminue de 293 K à 233 K. Cette augmentation peut être encore plus importante si on diminue la température de charge à 77 K (niveau de l'azote liquide). Cependant, les procédés cryogéniques à la température de l'azote liquide peuvent être coûteux pour des réservoirs de grandes tailles. Ainsi, nous limitons-nous à des températures relativement faciles à atteindre et avons-nous choisi la valeur de 233 K comme température représentative d'un remplissage à froid.

La nature du matériau adsorbant est un point très important à aborder car les quantités adsorbées peuvent varier de manière importante d'un matériau à l'autre. La société japonaise Kansaï Coke produit différents matériaux adsorbants, entre autres l'AX21. Ce matériau est probablement l'un des matériaux les plus performants à l'heure actuelle. En effet, sa capacité d'adsorption à 3.5 MPa varie de 0.3 wt% à 5 wt% quand la température diminue de 295 K à 77 K [Poirier et al., 2001 ; Zhou et al., 2004 ; Zhou Li, Zhou Y., Sun, 2004]. Ce charbon possède une enthalpie d'adsorption de 6.4 kJ/mol, valeur deux fois plus importante que celle de l'IRH3.

Nous nous sommes donc intéressés à ce charbon et avons conduit des simulations de charge d'hydrogène dans des réservoirs cylindriques à lit fixe poreux d'AX21. Nous avons été cependant amenés dans toutes les simulations présentées dans ce travail, à faire l'hypothèse que les caractéristiques inconnues de l'AX21 étaient similaires à celles de l'IRH3.

Lors d'une étude précédente [Delahaye, 2002], il a été montré que les conditions de température de paroi n'influent pas sur l'augmentation de la température interne du lit sur une gamme de durée correspondant au temps de remplissage. Autrement dit, l'instauration du régime de transfert de chaleur par conduction est un phénomène lent comparé aux temps de remplissage. Ainsi la diminution des effets thermiques intervenant lors du remplissage d'un réservoir à lit fixe adsorbant passe en partie par l'amélioration de la conductivité effective du lit. Ceci nous amènera à étudier la mise en place de dissipateur thermique à l'intérieur du lit, de manière à augmenter la vitesse d'évacuation des calories. Plus particulièrement, deux configurations de dissipateurs thermiques internes ont été considérées. Le premier dissipateur consiste en l'intercalation de disques d'aluminium dans l'épaisseur du lit. Une étude 2D a été menée sur l'évolution de la cinétique d'échauffement du lit et des quantités stockées dans le réservoir, en fonction du nombre de disques.

A cette première configuration nous avons adjoint une série de tubes échangeurs dans lesquels circule un liquide caloporteur. Cette nouvelle configuration qui comprend les 5 tubes parallèles brise la géométrie 2D axisymétrique que nous avons utilisée tout au long de ce travail. Nous avons dû passer à une géométrie 3D, ce qui nous a permis d'exploiter pleinement les capacités du logiciel Fluent.

Les études paramétriques conduites dans ce chapitre ont porté sur l'IRH3 et l'AX21. Les valeurs moyennes et intervalles de variation des paramètres dont nous avons analysés les effets sont donnés dans le Tableau VI-A.

Matériau adsorbant	Valeurs de conductivité thermique effective sous hydrogène (W/m/K)	Valeurs de température d'alimentation et de paroi (K)	$C_p$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Capacité d'adsorption à 233 K et 100 bars (wt%)
IRH3	0.33-2	233-295	725	0.6
« AX21 »	0.33-2	233-295	725	1.4

**Tableau VI-A. Récapitulatif des caractéristiques des charbons actif IRH3 et « AX21 » et des valeurs de température d'alimentation et de paroi et de conductivité thermique choisies**

## VI.2 Etude paramétrique du remplissage de réservoirs à lit fixe adsorbant

### VI.2.1 Introduction

La Figure VI-1 donne un schéma de la géométrie choisie et indique les conditions aux parois pour les simulations 2D qui suivront. Les paramètres que nous avons fait varier sont la température de paroi qui est égale à celle du gaz injecté et la conductivité thermique effective du lit.

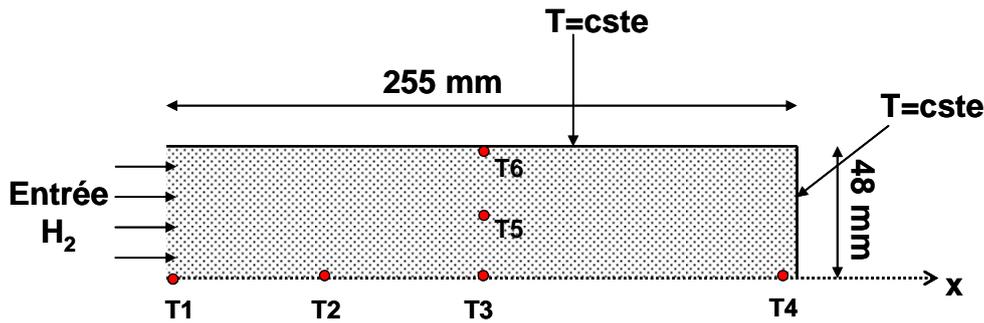


Figure VI-1. Schéma de la géométrie 2D axisymétrique utilisée lors des simulations Fluent

Les résultats seront analysés à l'aide de nombres adimensionnels afin de mettre en évidence les effets d'échelle. En effet, l'intérêt d'une telle étude est, d'une part, de réduire le nombre de paramètres pertinents intervenant dans les simulations, et d'autre part de faciliter la comparaison entre deux simulations correspondant à des valeurs différentes des paramètres d'entrée. Lors du développement en forme adimensionnelle des équations de continuité et de l'énergie, nous avons été amenés à définir plusieurs nombres adimensionnels.

En reprenant l'expression du temps caractéristique de conduction,  $t_{cond}$ , donnée dans l'équation V-22 :

$$t_{cond} = \frac{R_r^2}{a} = \frac{R_r^2 (\varepsilon \rho_o C_{pf} + (1 - \varepsilon) \rho_s C_{ps})}{\lambda_{eff}} \quad \text{VI-1}$$

où  $a$  est la diffusivité thermique du milieu. Nous avons choisi le rayon du réservoir,  $R_r$ , comme distance de référence dans la définition du temps de conduction.  $\lambda_{eff}$  est la conductivité effective définie à l'équation III-24. La vitesse de référence,  $u_o$ , est définie comme étant le rapport de la longueur de référence,  $R_r$ , et du temps de référence,  $t_{cond}$ .

Même si la définition d'une masse, d'une longueur et d'un temps de référence permet de déduire toutes les autres grandeurs de référence dans une analyse adimensionnelle classique nous avons choisi ici de définir explicitement une densité de référence  $\rho_o$  correspondant à la

densité du gaz à la pression de charge et à la température du gaz à l'entrée du réservoir  $T_0$ . Ceci nous permet de travailler avec des échelles raisonnables de grandeur réduites.

La forme adimensionnelle de l'équation de continuité peut dès lors s'écrire :

$$\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial \tilde{t}} + Pe_m \frac{\partial(\tilde{\rho} \tilde{u}_z)}{\partial z} + Pe_m \frac{1}{r} \frac{\partial(r \tilde{\rho} \tilde{u}_r)}{\partial r} = W_o \tilde{S}_m \quad \text{VI-2}$$

avec :

- $\tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho_o}$  : densité réduite du gaz
- $z = \frac{z^*}{R_r}$  et  $r = \frac{r^*}{R_r}$  : coordonnées axiales et radiales réduites
- $\tilde{t} = \frac{t}{t_c}$  : temps réduit
- $Pe_m = \frac{\varepsilon u_o R_r}{a}$  : nombre adimensionnel de Peclet
- $\tilde{u} = \frac{u}{u_o}$  : vitesse réduite.

Le passage en grandeurs réduites conduit à un terme source sans dimension que nous avons formulé comme le produit de deux facteurs sans dimension également. Le premier garde la forme du terme source original alors que le second représente la masse d'hydrogène adsorbée par unité de masse d'adsorbant à la pression de charge et à la température d'alimentation.

Nous avons donc :

- $\tilde{S}_m = -\frac{d\tilde{n}}{d\tilde{t}} \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \tilde{\rho}_s$  : forme réduite du puit de masse
- $W_o = n_o M_{H_2}$  : nombre adimensionnel
- $n_o$  : la quantité maximale adsorbable à  $T_0$  et à la pression de charge
- $\tilde{n} = \frac{n}{n_o}$
- $\tilde{\rho}_s = \frac{\rho_s}{\rho_o}$

La forme adimensionnelle de l'équation de l'énergie s'écrit quant à elle :

$$\frac{\partial}{\partial \tilde{t}} \left( \frac{(\rho C v)_{eff}}{(\rho C v)_{eff-0}} \tilde{T} \right) + \nabla \cdot (N_1 \tilde{T} \tilde{U}) + \nabla \cdot (N_2 \tilde{P} \tilde{U}) = N_3 \nabla^2 \tilde{T} + W_o \tilde{S}_h \quad \text{VI-3}$$

$$\text{avec } (\rho C v)_{eff-0} = (\varepsilon \rho_o C v_f + (1 - \varepsilon) \rho_s C v_s)$$

avec :

- $\tilde{T} = \frac{T}{T_o}$  : température réduite où  $T_o$  est la température d'alimentation du gaz
- $N_1 = \frac{\rho_f C v_f}{(\rho C v)_{eff-0}}$  ;  $N_2 = \frac{\rho_f R}{M_{H_2} (\rho C v)_{eff-0}}$  ;  $N_3 = \frac{(\rho C p)_{eff-0}}{(\rho C v)_{eff-0}}$  ;  $\tilde{S}_h = \tilde{S}_m \frac{\Delta H \rho_o}{T_o (\rho C v)_{eff-0}}$

Pour fixer les idées, signalons que le temps de référence est de l'ordre de 2000 s pour une conductivité de 0.33 W/m/K et de 300 s pour une valeur de conductivité de 2 W/m/K. Le rayon du réservoir est 5 cm, et la vitesse  $U_0$  est de l'ordre de  $10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ .

## VI.2.2 Effet de la conductivité thermique du lit pour des valeurs identiques des températures d'alimentation et de parois

Dans cette section nous étudions l'effet de la valeur de la conductivité thermique sur les élévations de température au sein du lit. Nous avons pour cela comparé les résultats obtenus pour un lit fixe de type IRH3 avec ceux obtenus en considérant un matériau adsorbant identique à l'IRH3 avec cependant une conductivité 6 fois plus importante soit 2 W/m/K.

La Figure VI-2 présente les profils temporels de température réduite au centre du réservoir (point T3) obtenus pour les deux valeurs de conductivité thermique effective considérées dans ces simulations. Le pic de température au centre du réservoir atteint 1.14 dans le cas d'une conductivité thermique effective de 0.33 W/m/K. Pour une conductivité thermique six fois plus grande, cette augmentation de température est divisée par 3. Ceci correspond à un échauffement d'à peine 14 K. Par ailleurs, le maximum de température est atteint à des valeurs plus faibles du temps adimensionnel pour les faibles valeurs de conductivité. En effet l'échauffement maximal a lieu à  $\tilde{t} = 0.11$  pour 0.33 W/m/K et à 0.4 pour 2 W/m/K. Remarquons cependant que le temps réel correspondant à une conductivité de 0.33 W/m/K et à une valeur donnée du temps réduit est six fois plus important que le temps réel correspondant à la même valeur de temps réduit avec une conductivité de 2 W/m/K. Le temps réel d'échauffement reste donc plus lent dans le cas d'une conductivité faible.

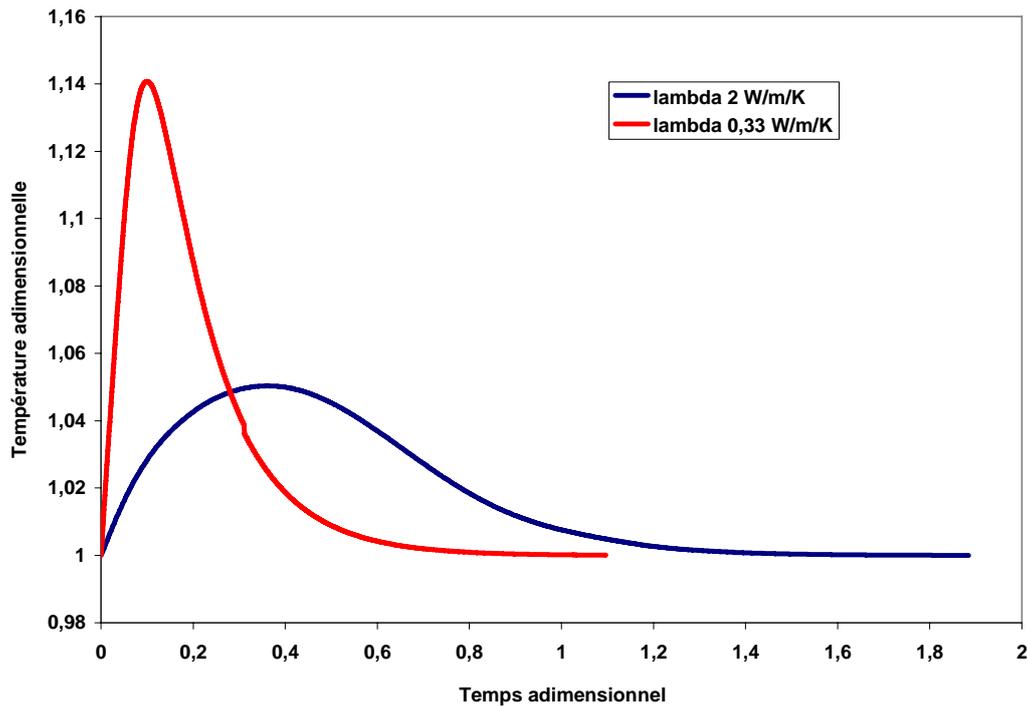


Figure VI-2. Evolutions temporelles de température au centre du réservoir pour deux valeurs de conductivité thermique effective du lit lors de remplissages à 100 bars avec un débit constant de  $10^{-4} \text{ kg/s}$  d'un réservoir à lit fixe d'IRH3 à l'hydrogène

Les Figures VI-3(a) et VI-3(b) présentent les contours de la température adimensionnelle pour un temps réel de 200 s correspondant à des temps réduits de 0,10 pour 0,33 W/m/K et 0,63 pour 2 W/m/K. Dans le cas d'une conductivité thermique de 2 W/m/K le contour de température présente une zone chaude plus étalée. Le maximum de température correspondant à une conductivité élevée est situé au centre du réservoir, alors qu'une conductivité plus faible conduit à un maximum localisé plus en aval, autour de  $z=0,7$ . Cette influence de la conductivité sur la distribution spatiale de température est également corrélée à un effet sur les contours de la masse adsorbée (cf Figures VI-4 (a) et (b)). En effet la capacité d'adsorption au centre du réservoir est de 0,51 %wt dans le cas d'une conductivité de 2 W/m/K alors qu'elle n'est que de 0,49 %wt et pour une conductivité de 0,33 W/m/K.

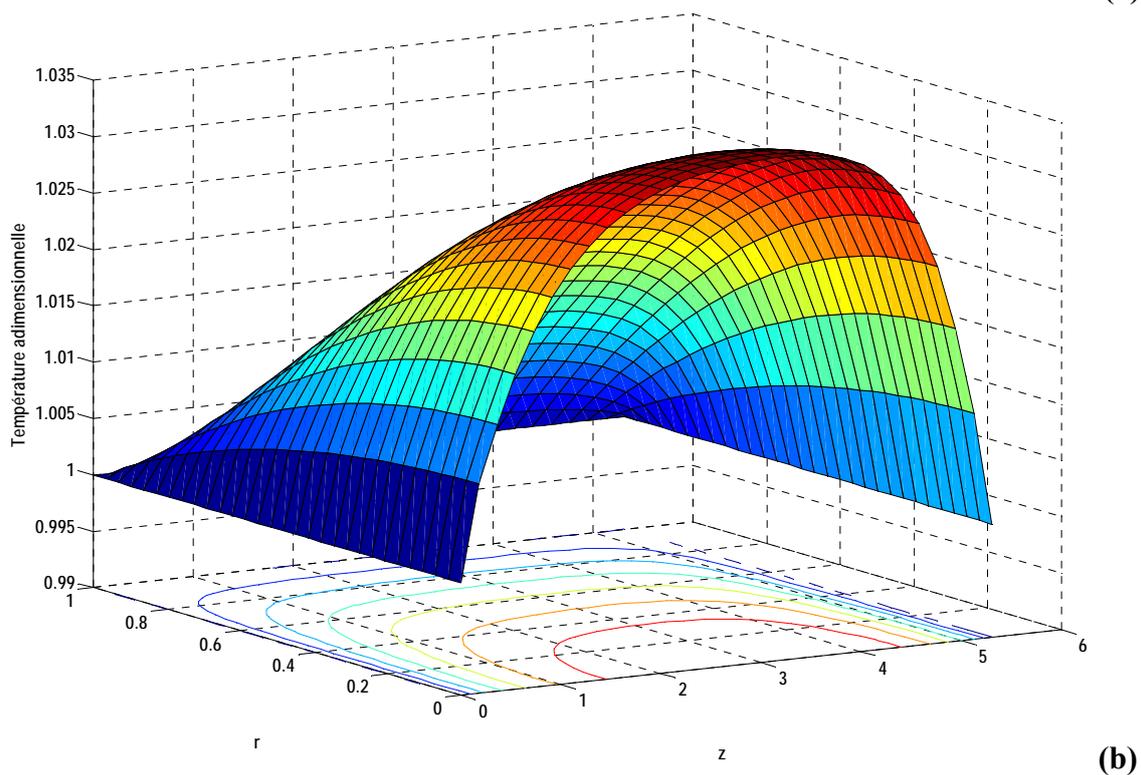
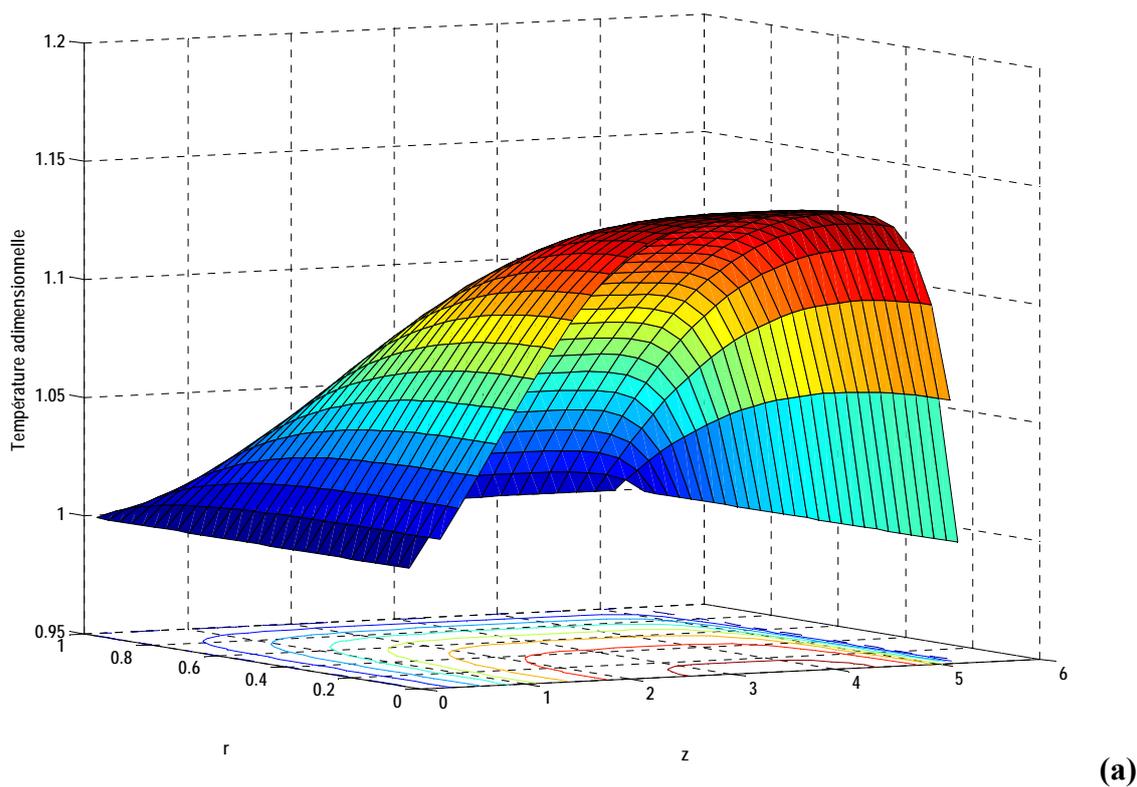


Figure VI-3. Contours de température adimensionnelles à 200 s obtenus pour deux valeurs de conductivité thermique effective du lit lors d'un remplissage à 100 bars avec un débit constant de  $10^{-4}$  kg/s d'un réservoir à lit fixe d'IRH3 à l'hydrogène [(a)  $\lambda=0.33$  W/m/K ; (b)  $\lambda=2$  W/m/K]

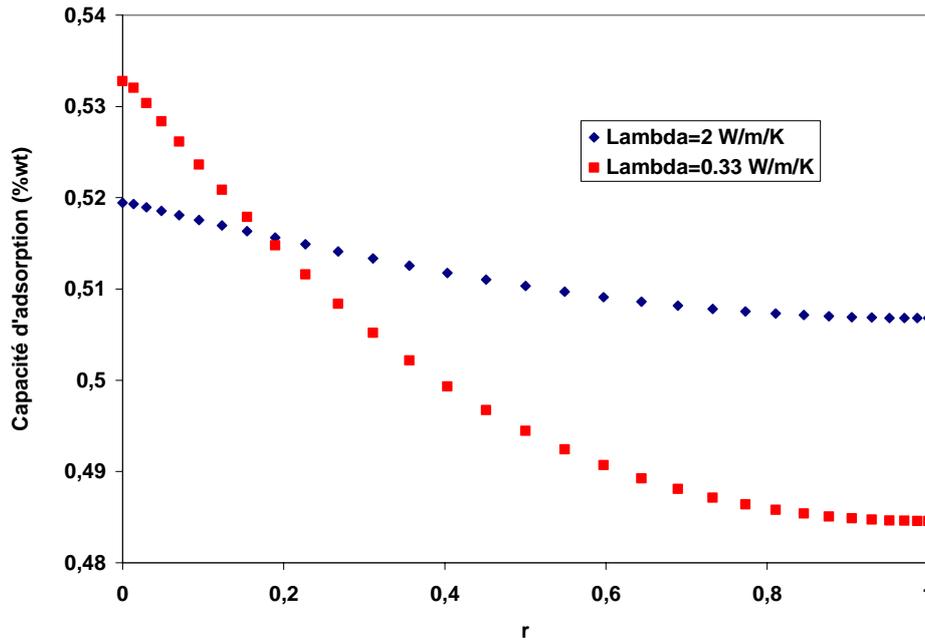


Figure VI-4. Profil radial de la capacité d'adsorption à 200 s et  $z=0.5$  pour deux valeurs de la conductivité thermique effective du lit d'IRH3 lors d'un remplissage à 100 bars

On remarque que la quantité adsorbée est plus importante dans le cas à forte conductivité, caractérisé par des échauffements plus importants, uniquement dans la région centrale du réservoir caractérisée par un rayon réduit inférieur à 0.8. Au voisinage des parois c'est au contraire les faibles conductivités qui conduisent aux quantités adsorbées les plus importantes malgré des températures légèrement plus élevées. Ceci est dû à une différence entre les valeurs de pression atteintes à 200 s dans les deux simulations. En effet les masses introduites au bout de 200 s dans le réservoir sont identiques dans les deux simulations. Cependant comme les conductivités élevées conduisent à une température moyenne plus faible et une quantité adsorbée plus importante, la masse stockée en phase gazeuse est plus faible par rapport au lit à faible conductivité. Il en découle que le réservoir avec un lit de faible conductivité va présenter des pressions plus importantes qui conduisent à une adsorption plus importante dans les régions du bord où la température reste voisine de la température des parois.

L'intégration des quantités adsorbées sur le volume et la durée de remplissage montre que la différence de capacité moyenne d'adsorption à 200 s entre les deux cas de conductivité thermique n'est que de 1% (cf Tableau VI-B).

Valeur de la conductivité thermique du lit (W/m/K)	Capacité moyenne d'adsorption à 200 s (%wt)
0.33	0.509
2	0.514

Tableau VI-B. Capacité moyenne d'adsorption à 200 s pour deux valeurs de conductivité thermique

L'augmentation de la conductivité thermique n'amène donc pas d'amélioration notable dans la gamme de conductivité effective choisie. Une conductivité plus importante, de l'ordre de 10 W/m/K, comme celle qui caractérise les lits à base de graphite naturel expansé doit être envisagée pour espérer une augmentation significative de la quantité stockée.

Dans la section qui suit nous allons étudier l'effet de la température de travail, *i.e.*, température du gaz entrant et des parois du réservoir, sur la quantité stockée et les champs de température.

### VI.2.3 Effet de la température du gaz d'alimentation dans le cas de l'IRH3

Dans cette partie nous avons utilisé la même géométrie et le même matériau adsorbant que dans la section précédente. Les températures du gaz et de parois sont fixées à 233 K. Dans les deux cas le débit est constant et est égal à  $10^{-4}$  kg/s pendant toute la phase de remplissage. La Figure VI-5 montre les profils de débit massique d'alimentation pour deux valeurs de la température du gaz injecté. Les débits s'annulent lorsque la pression atteint 100 bars. On peut voir que la pression de charge est obtenue en 196 s quand la température du gaz est de 233 K alors qu'il faut à peine 146 s pour atteindre cette pression de charge dans le cas où cette température vaut 295 K. La différence relative de masse stockée dans le système est de 31.5%. Rappelons que nous avons observé expérimentalement cette même tendance (cf section V.4.3), puisque l'abaissement de la température initiale du lit de 25 K conduisait à une augmentation de 20 % de la masse injectée. Ce résultat était bien sûr attendu puisqu'une température plus faible permet à pression égale des densités en phase gazeuse et des quantités adsorbées plus importantes. Il reste cependant à évaluer les limitations de capacité de stockage dues à la thermique pour des procédés de charge à basse température.

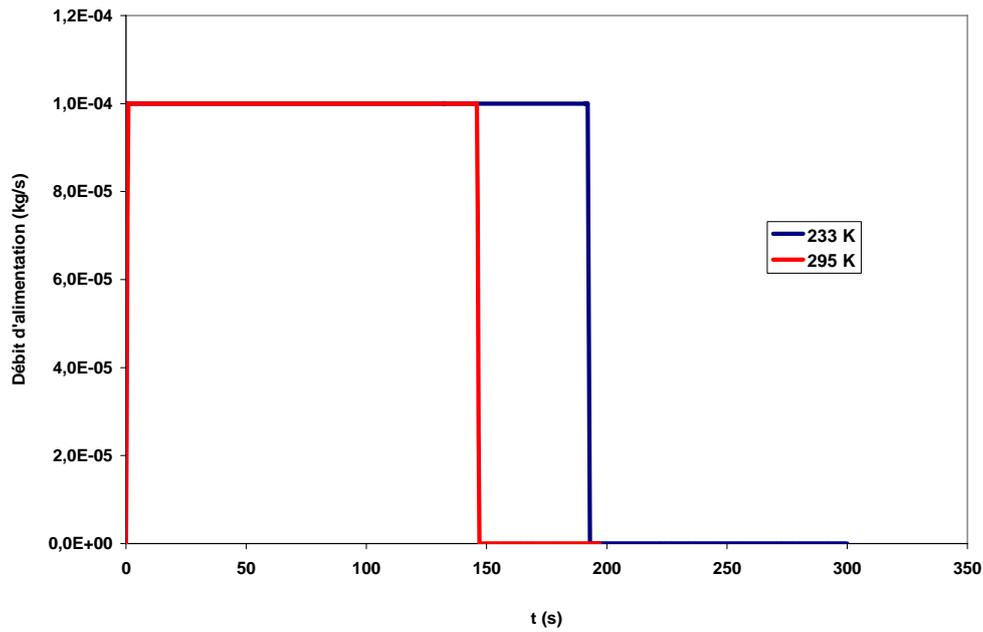


Figure VI-5. Profils de débit massique pour deux valeurs de température de gaz injecté ( $P_{ch}=100$  bars,  $Q_m=10^{-4}$  kg/s)

La Figure VI-6 présente le contour de densité réduite du gaz à 200 s dans le cas d'une température d'alimentation de 233 K. On constate que celle-ci varie de plus de 15 % dans le réservoir, ce qui est bien corrélé à une distribution non uniforme de la température avec un échauffement important, environ 40 K, au centre du réservoir.

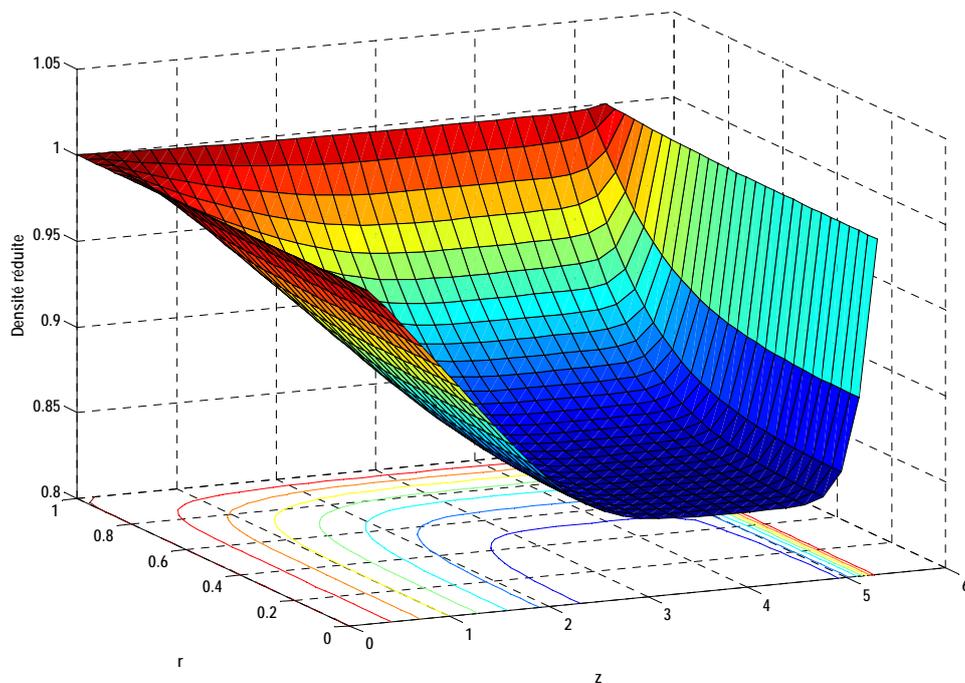


Figure VI-6. Contour de densité adimensionnelle à 200 s (soit  $\tilde{t} = 0,78$ ) pour une température d'alimentation de 233 K ( $P_{ch}=100$  bars,  $Q_m=10^{-4}$  kg/s)

La Figure VI-7 présente les profils d'évolutions temporelles de température réduite au centre du réservoir pour des valeurs de la température d'alimentation de 295 K et 233 K. Nous constatons que l'augmentation relative de température est de 14 % dans le premier cas et de 18 % dans le second cas. Nous avons donc un échauffement relatif plus important à basse température. Les pics de température n'apparaissent pas simultanément. Les maxima sont en effet atteints en  $\tilde{t} = 0.086$  pour une charge à 233 K et en  $\tilde{t} = 0.11$  pour une charge à 295 K. Notons que ces maxima de température surviennent en fin de remplissage dans les deux cas.

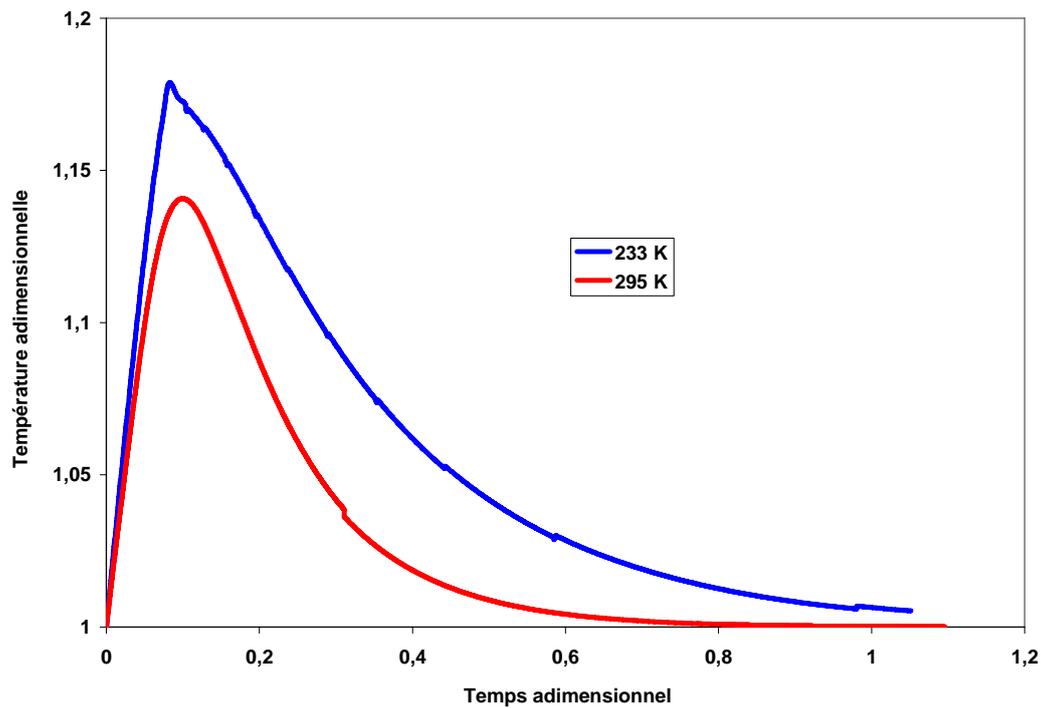


Figure VI-7. Evolutions temporelles de la température adimensionnelle au centre du réservoir pour deux valeurs de température d'alimentation ( $P_{ch}=100$  bars,  $Q_m=10^{-4}$  kg/s)

Le Tableau VI-C récapitule les données numériques obtenues pour deux valeurs de température d'alimentation lors de remplissages à 100 bars à l'aide d'un débit constant de  $10^{-4}$  kg/s.

Température d'alimentation (K)	Temps de remplissage (s)	$\tilde{T}_{max}$	Masse H <sub>2</sub> stockée/masse de charbon (%)	Masse H <sub>2</sub> adsorbée/masse injectée (%)
295	146	1.14	3.28	16
233	192	1.18	4	14

Tableau VI-C. Tableau récapitulatif des données numériques obtenues pour deux valeurs de température d'alimentation lors de remplissages à 100 bars à l'aide d'un débit constant de  $10^{-4}$  kg/s

Pour synthétiser, nous pouvons dire que la masse totale stockée augmente de 8 %. Cette masse représente environ 15 % de la masse totale injectée dans les deux conditions simulées. L'abaissement de la température du gaz d'alimentation permet d'augmenter la quantité totale d'hydrogène stockée, alors que la proportion de ce gaz stockée sous forme adsorbée reste constante. En outre, cette augmentation de masse stockée fait intervenir des amplitudes d'échauffement quasi-similaires, 45 K, pour les faibles températures de charge. Cette étude laisse paraître la possibilité de performances intéressantes des matériaux microporeux carbonés pour le stockage à basse température.

Dans la section qui suit nous allons garder une température de charge constante et étudier l'effet de la température de parois pour deux valeurs de conductivité thermique effective du lit poreux adsorbant.

#### VI.2.4 Effet de la température de parois dans le cas de l'IRH3

Comme discuté dans la section V.5.1, la température de paroi est considérée constante durant tout le temps du remplissage. Nous pouvons faire varier cette température en considérant un réservoir à double paroi dans laquelle circule un fluide caloporteur et dont la température est régulée par un bain ou par un système frigorifique. Ainsi, considérons-nous deux valeurs de température de parois pouvant être facilement atteintes : 295 K et 233 K. Les remplissages sont effectués à l'aide d'un débit d'hydrogène à 295 K constant et égal à  $10^{-4}$  kg/s. La pression de charge est de 100 bars.

En fait, nous avons affaire à une situation relativement complexe du point de vue des transferts thermiques. En effet, le fait d'imposer une température de 233 K à la paroi, et uniquement à la paroi, introduit une discontinuité de température entre cette dernière et le lit adsorbant. Les évolutions de température vont être donc régies à la fois par les transferts thermiques induits par cette discontinuité et l'échauffement dû à l'adsorption. Distinguer les deux effets est relativement délicat. Nous allons quand même essayer d'interpréter les évolutions de température au moins qualitativement, sachant que nous sommes surtout intéressés par l'évolution des quantités stockées quand on charge à basse température de paroi.

La Figure VI-8 montre les profils temporels de température au sein du lit poreux pour une température de paroi constante et égale à 233 K et une conductivité thermique effective de

0.33 W/m/K. Nous pouvons remarquer que l'amplitude de l'échauffement au centre du réservoir (point T3), soit 46 K, est identique à celui observé dans le cas d'une température de paroi de 295 K. Les augmentations de température obtenues pour les deux valeurs de température de paroi sont également identiques au point T2. L'amplitude de l'échauffement diminue de 25 % au point T5 ( $z/2$  ;  $r/2$ ). Les évolutions des températures en T4 et T6 sont par contre totalement différentes. La température au point T6, situé à proximité de la paroi latérale du réservoir, semble principalement gouvernée par le transfert thermique vers la paroi froide. La température du point T4, au fond du réservoir, diminue dans un premier temps du fait des pertes thermiques par conduction vers la paroi froide. Dans un deuxième temps, cette température augmente grâce au flux convectif chaud venant de la zone en amont caractérisé par des températures plus importante.

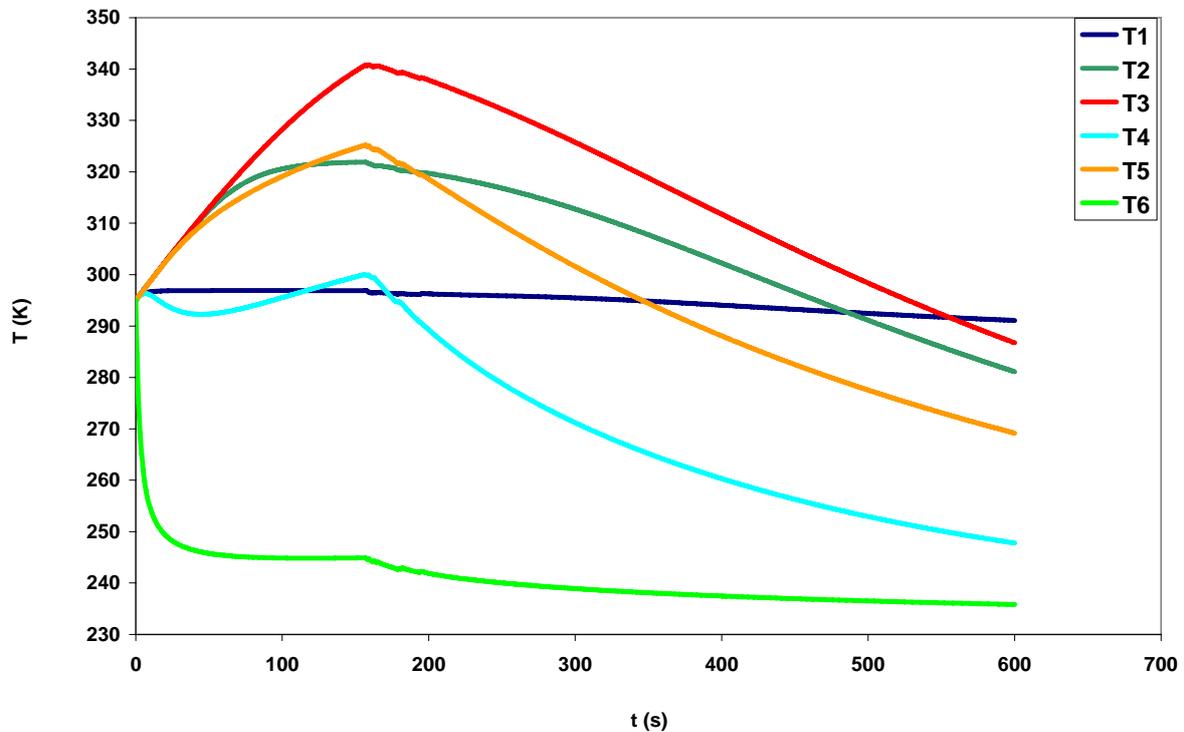


Figure VI-8. Profils temporels de température au sein du lit poreux pour une température de paroi constante et égale à 233 K et une conductivité effective de 0.33 W/m/K ( $P_{ch}=100$  bars,  $Q_m=10^{-4}$  kg/s)

### VI.2.5 Effets conjugués d'un abaissement de la température de paroi et d'une augmentation de la conductivité thermique

Il nous a semblé important d'analyser l'apport que pourrait avoir la combinaison d'une faible température de paroi et d'une forte conductivité thermique du lit. Pour ce faire nous avons réalisé la même simulation que précédemment mais avec une conductivité de 2 W/m/K. La Figure VI-9 représente les profils d'évolutions temporelles de température obtenus au centre du réservoir lors de remplissages à 100 bars avec un débit constant de  $10^{-4}$  kg/s pour les quatre jeux de simulations : 295 K/0.33 W/m/K, 295 K/2 W/m/K, 233 K/0.33 W/m/K, 233 K/2 W/m/K.

Rappelons que dans le cas d'une conductivité thermique effective du lit adsorbant faible (0.33 W/m/K), les amplitudes des échauffements au centre du réservoir sont identiques, de l'ordre de 46 K, pour les deux valeurs de température de paroi. Ces maxima sont en outre atteints simultanément. De même, les décroissances de température après fermeture de l'alimentation sont identiques pour les deux simulations à 233 K et 295 K jusqu'à une durée de 300 s. Au-delà de cette durée, les effets par conduction gouvernent les transferts d'énergie vers les parois et les faibles valeurs de température de paroi conduisent à une température plus faible. Nous pouvons conclure que, d'un point de vue transfert thermique, la région centrale du lit ne voit pas la température de paroi pour une conductivité de 0.33 W/m/K.

Les choses sont totalement différentes pour une conductivité de 2 W/m/K, puisqu'on observe une très grande différence entre les profils de températures centrales obtenues pour les deux valeurs de température de paroi. La région centrale du lit tend en effet vers l'équilibre thermique avec la paroi dans des temps comparables à la durée de remplissage.

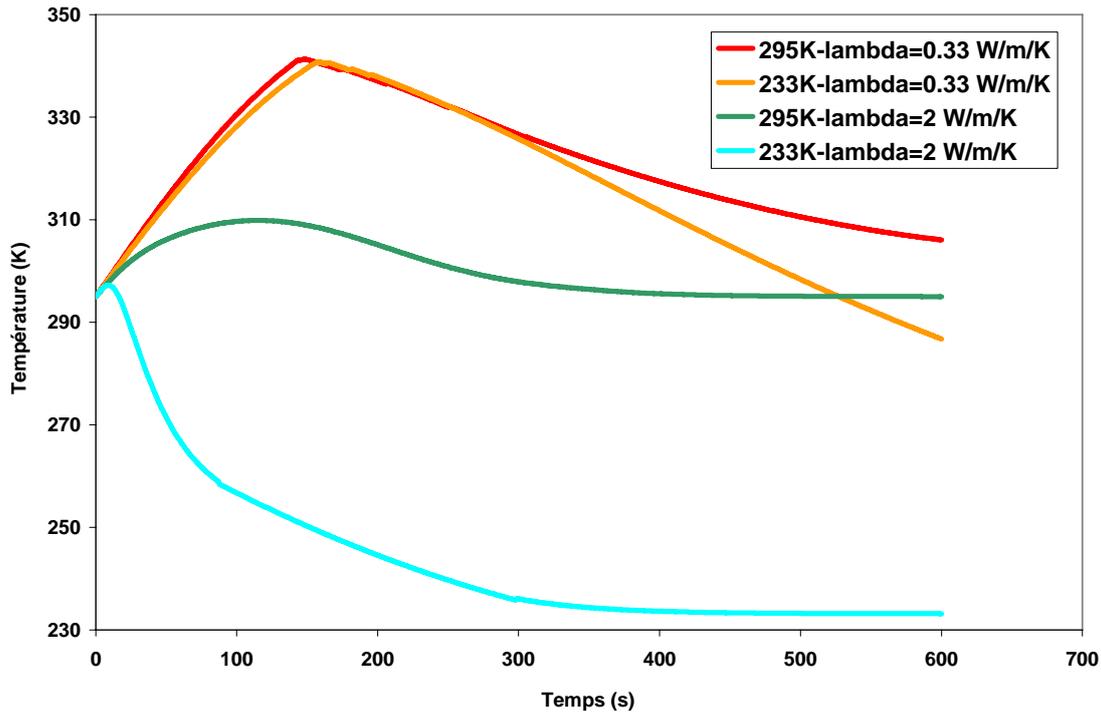


Figure VI-9. Profils temporels de température au centre du réservoir obtenus lors de remplissages à 100 bars avec un débit constant de  $10^{-4}$  kg/s pour deux valeurs de conductivité thermique effective du lit et deux valeurs de température de parois

Nous pouvons définir un taux de saturation du charbon caractérisant l'état de remplissage du volume microporeux du matériau adsorbant pour un couple de température et de pression donnés. Pour cela, nous pouvons prendre comme pression de référence la pression de charge, et comme température de référence la valeur la plus basse dans le réservoir et correspondant à la température de paroi. Le taux de saturation du charbon,  $\tau$ , est donné par :

$$\tau = \frac{n(t)}{n_{\max}} \quad \text{VI-4}$$

Avec  $n(t)$  la quantité adsorbée définie par la relation de Dubinin-Astakhov (équation II-35).

Dans le cas d'une température de 233 K et d'un remplissage à 100 bars la quantité adsorbable maximale est :

$$n_{\max} = 2.92 \text{ mol/kg} \quad \text{VI-5}$$

A 300 s les taux de saturation du charbon pour une température de parois de 233 K sont respectivement de 98.5 % pour une conductivité de 2 W/m/K et de 89 % pour 0.33 W/m/K. Ceci signifie qu'à la fin du remplissage la quantité adsorbée est supérieure de près de 10 % dans le cas d'une conductivité thermique six fois supérieure.

Le Tableau VI-D résume les résultats numériques obtenus pour le jeu des quatre simulations lors de remplissages à 100 bars avec un débit constant de  $10^{-4}$  kg/s.

Température de paroi (K)	Conductivité thermique effective du lit poreux (W/m/K)	Masse totale stockée/masse de charbon (%)	Masse adsorbée/masse de charbon (%)	$\Delta T$ au centre du réservoir (point T3) (K)
295	0.33	3.28	0.478	46
295	2	3.31	0.483	45
233	0.33	3.54	0.505	15
233	2	4.17	0.564	2

**Tableau VI-D. Tableau récapitulatif des données numériques pour deux valeurs de conductivité thermique effective du lit adsorbant et de température de parois obtenues lors de remplissages à 100 bars avec un débit constant de  $10^{-4}$  kg/s**

On constate que l'effet combiné d'une augmentation de la conductivité thermique et d'une diminution de la température de paroi conduit à un gain de 18 % sur la masse adsorbée et 27 % sur la masse stockée. Ce gain dépasse de beaucoup les améliorations obtenues par une simple diminution de température de paroi, 5.5 % sur la masse adsorbée et 8 % sur la masse stockée, ou une simple augmentation de la conductivité, 1 % sur la masse adsorbée et 1 % sur la masse stockée.

Nous pouvons envisager une amélioration encore plus importante en travaillant à la température de l'azote liquide (77 K). Le travail dans ces conditions est cependant économiquement coûteux surtout lorsqu'on utilise des volumes importants.

Il nous semble plus intéressant d'associer un matériau plus performants que l'IRH3 à un procédé de charge à basse température sans aller jusqu'à utiliser des procédés cryogéniques à la température de l'azote liquide.

Nous proposons dans le paragraphe qui suit d'analyser le cas de l'AX21, charbon actif qui permet d'envisager une telle approche.

## VI.2.6 Comparaison des performances de stockage des charbons IRH3 et AX21

### VI.2.6.1 Propriétés du charbon actif AX21

L'AX21 est un charbon actif de la catégorie des "superactivés" car sa surface spécifique est de l'ordre de 2500 m<sup>2</sup>/g. Il possède un volume poreux d'environ 1,3 cm<sup>3</sup>/g. La chaleur isostérique d'adsorption a été évaluée à 6.4 kJ/mol à partir d'un réseau d'isothermes en utilisant l'équation de Clausius-Clapeyron [Zhou et al., 2004]. D'après ces mêmes isothermes d'adsorption, la capacité d'adsorption peut être estimée à 1.4 wt% à 233 K et 100 bars. Cette valeur élevée par rapport à la moyenne de celles des charbons actifs actuellement disponibles sur le marché ne satisfait quand même pas les recommandations du DOE. Cependant, la capacité d'adsorption de l'AX21 est 2 fois supérieure à celle du charbon actif IRH3 utilisé précédemment. Sa chaleur isostérique d'adsorption est également deux fois plus importante que celle de l'IRH3. Ceci nous permet de travailler dans des conditions plus proches de celles qui résulteraient d'un dispositif satisfaisant aux normes DOE. Nous avons également avec ce matériau l'opportunité de donner plus de sens aux augmentations de la capacité effective de stockage qui peuvent être obtenues par différentes techniques d'amélioration du procédé.

Nous avons supposé que l'adsorption sur l'AX21 est également régie par une équation d'état du type Dubinin-Astakhov. Nous avons utilisé les données d'isothermes expérimentales publiées dans [Zhou et al., 2004], pour déterminer, grâce à un lissage aux moindres carrés, les coefficients intervenant dans cette équation d'état (eq VI-8) pour le couple hydrogène/AX21. La Figure VI-10 représente le réseau d'isothermes d'adsorption calculé à l'aide de cette équation pour des températures comprises entre 293 K et 233 K et jusqu'à 100 bars.

$$n(T) = (-0.1218T + 39.18) \exp\left(-\left(\frac{RT}{11.168T + 3463.3} \ln \frac{80.055}{P}\right)\right)^2 \quad \text{VI-6}$$

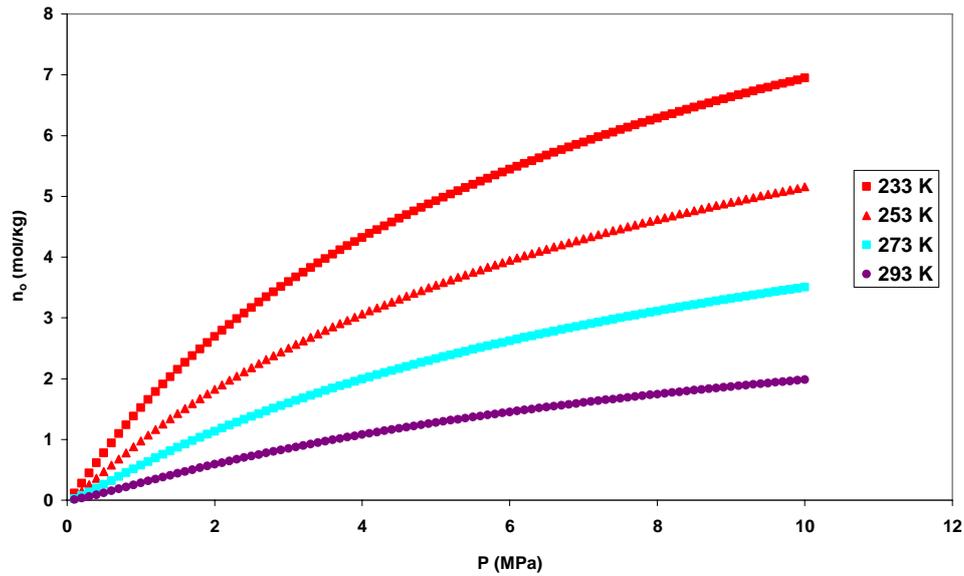


Figure VI-10. Réseau d'isothermes d'adsorption du charbon actif AX21

Certaines caractéristiques physiques, densité, conductivité thermique et chaleur spécifique, ne sont malheureusement pas publiées pour l'AX21. Nous avons donc été amené à effectuer nos simulations sur un charbon actif qui possède les propriétés de l'AX21 que nous avons pu obtenir et au quel on a attribué la densité, la conductivité thermique et la chaleur spécifique de l'IRH3. Nous commettrons un abus de langage et appellerons ce charbon fictif « AX21 ».

Le Tableau VI-E résume les données caractéristiques du charbon actif « AX21 ».

Matériau adsorbant	Conductivité thermique effective du lit sous H <sub>2</sub> (W/m/K)	Densité du matériau (kg.m <sup>-3</sup> )	C <sub>p</sub> (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Capacité d'adsorption à 233 K et 100 bars (wt%)
« AX21 »	0.33	1990	725	1.4

Tableau VI-E. Récapitulatif des caractéristiques du charbon actif utilisé nommé « charbon AX21 »

### VI.2.6.2 Comparaison des capacités de stockage effectives des réservoirs à l'IRH3 et l'« AX21 »

Dans cette section nous gardons la même géométrie que celle illustrée Figure VI-1. Les températures de parois sont constantes et égales aux températures d'alimentation du gaz.

La Figure VI-11 présente les profils d'évolutions de la température réduite en fonction du temps réduit dans les réservoirs IRH3 et AX21. Ces profils proviennent de simulations correspondant à deux températures d'alimentation.

On constate bien que le charbon « AX21 » conduit à un échauffement plus important de 5 % par rapport à l'IRH3. Ceci correspond à une différence d'échauffement d'une vingtaine de degré lorsque la paroi est à 295 K. La différence d'échauffement est moins prononcée à plus faible température puisqu'elle n'est que de 11 K.

Le Tableau VI-F résume les données numériques obtenues pour les charbons actifs IRH3 et « AX21 » pour deux températures d'alimentation

Lorsque la température d'alimentation est de 233 K, la quantité adsorbée est de 1.14 wt%, dans le cas de « l'AX21 ». La quantité qu'on aurait adsorbé dans le cas d'un remplissage isotherme à la même pression de charge a été estimé à partir des isothermes d'adsorption à 1.4 wt%. Les effets thermiques conduisent donc à une perte de capacité d'adsorption de 19 %, ce qui représente 5 % de la masse stockée. L'utilisation de « l'AX21 » permet de gagner 34 % sur la masse stockée et plus de 100 % sur la masse adsorbée quand on passe d'un procédé de charge à l'ambiante à une charge à basse température (233 K).

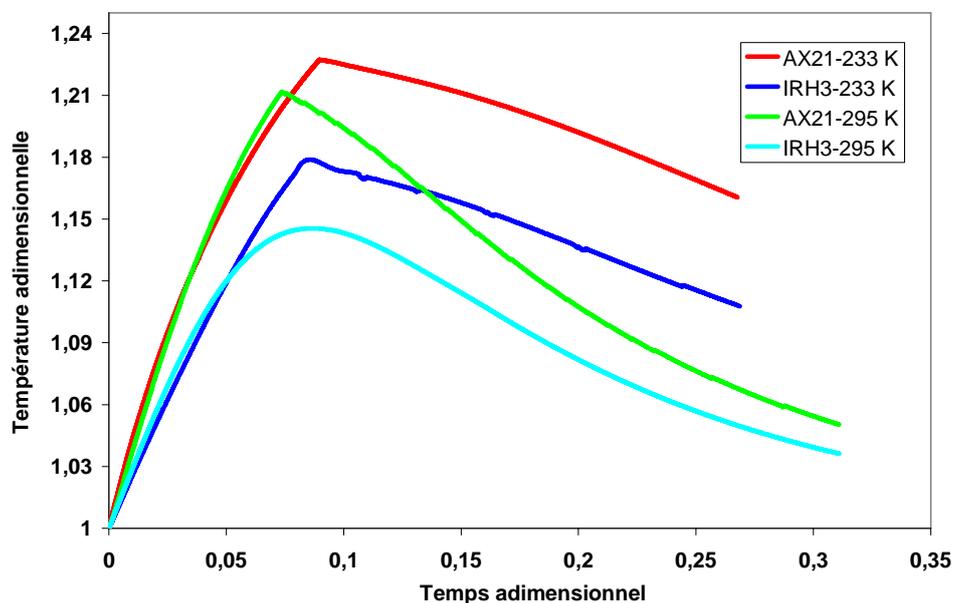


Figure VI-11. Profils simulés de températures adimensionnelles en fonction du temps adimensionnel calculés lors de remplissages de réservoirs en présence des charbons IRH3 et AX21 pour deux températures d'alimentation

Température d'alimentation (K)	Charbon actif	Masse totale stockée/masse de charbon (%)	Masse adsorbée/masse de charbon à 600 s (%)	$\Delta T$ au centre du réservoir (point T3) (K)
295	IRH3	3.28	0.48	43
295	AX21	3.30	0.5	62.5
233	IRH3	4	0.57	42
233	AX21	4.42	1.14	53

**Tableau VI-F. Récapitulatif des données numériques obtenues pour les charbons actifs IRH3 et AX21 pour deux températures d'alimentation**

Le charbon « AX21 » permet une amélioration notable de la capacité de stockage. Nous nous sommes donc proposés de conduire les études de dimensionnement d'échangeurs thermiques avec des réservoirs utilisant ce charbon-là.

### ***VI.3 Etude d'un dissipateur thermique interne***

Dans cette section nous étudions l'effet de l'insertion d'un dissipateur thermique interne au lit sur les échauffements obtenus et les quantités stockées.

Deux configurations de dissipateurs thermiques ont été mises en place. Une première étude considère un empilement de disques d'aluminium. Le réservoir est alors constitué d'une série d'étages primaires composés de deux demi disques d'aluminium et d'une épaisseur de charbon actif. La géométrie correspondante reste donc bi-dimensionnelle axisymétrique. La seconde configuration associe à cet empilement de disques 5 tubes axiaux dans lesquels circule un fluide caloporteur. Dans ce cas on perd le caractère axisymétrique et on est amené à mettre en œuvre des simulations 3D.

#### **VI.3.1 Dimensionnement 2D d'un dissipateur thermique interne**

Cette étude concerne la simulation d'une application pratique d'un réservoir de stockage d'hydrogène par adsorption sur charbon actif. Les réservoirs d'automobiles actuelles peuvent atteindre 90 litres pour des autonomies de l'ordre de 700 kms. Nous avons donc choisi de travailler sur un volume d'environ 100 l. La hauteur du réservoir simulé est de 1 m

et son diamètre de 40 cm (cf Tableau VI-G). La Figure VI-12 représente le schéma du réservoir simulé. Nous avons choisi une injection du gaz via un diffuseur axial qui permet une alimentation radiale sur toute la hauteur du réservoir. L'idée est d'améliorer les transferts thermiques par convection vers la paroi latérale. Les disques d'aluminium sont ouverts au centre pour permettre le passage de ce diffuseur. Le diamètre du diffuseur axial est de 5 cm. Nous pouvons caractériser chaque étage, *i.e.*, chaque volume élémentaire comprenant une épaisseur de charbon entre deux disques d'aluminium, par sa hauteur  $H$ . Cette hauteur est totalement corrélée au nombre de disques au sein du réservoir.

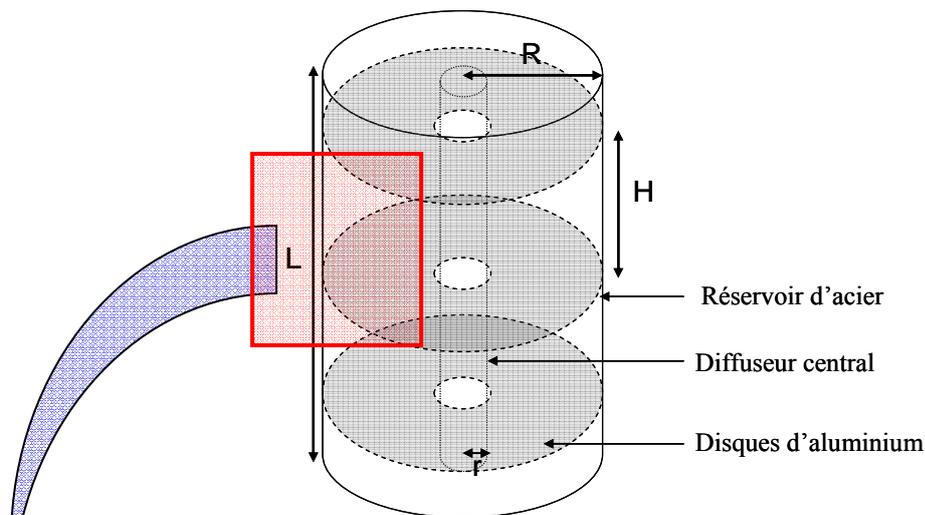


Figure VI-12. Schéma du réservoir et des disques formant le diffuseur thermique interne

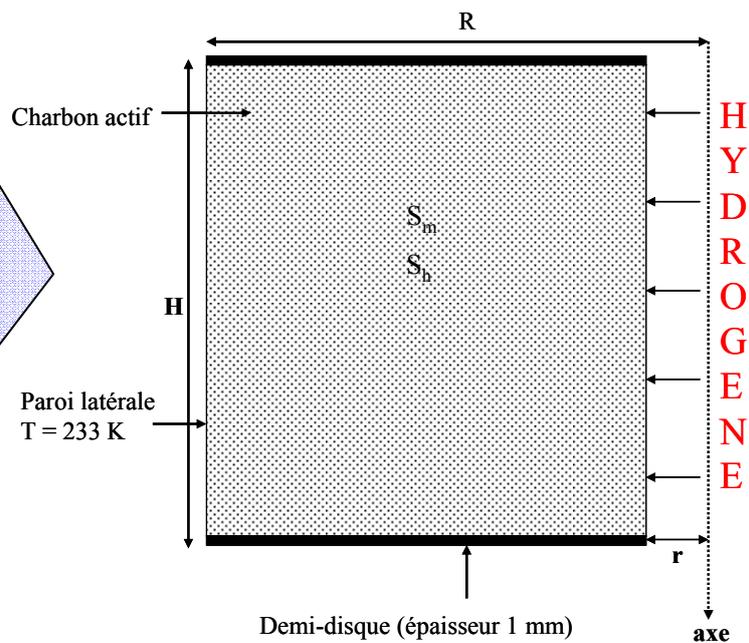


Figure VI-13. Schéma d'un module élémentaire formant la géométrie 2D axisymétrique utilisée lors des simulations à l'aide du logiciel Fluent

Volume total du réservoir (m <sup>3</sup> )	R (m)	r (m)	L (m)	H
0.094	0.2	0.025	1	variable

**Tableau VI-G. Dimensions du réservoir considéré**

Cinq valeurs de  $H$  ont été choisies et correspondant à des nombres de disques compris entre 1 et 80.

Pour chacune de ces valeurs, la masse adsorbée,  $m_{ads}$ , est calculée par l'intégrale du puit de masse,  $S_m$ , sur le temps de charge et le volume de l'étage :

$$m_{ads} = \iiint_{V_{élémentaire}} \left( M_{H_2} \rho_s (1 - \varepsilon) \int_t \frac{dq^*}{dt} . dt \right) dV_{élémentaire} \quad \text{VI-7}$$

où  $M_{H_2}$  est la masse molaire de l'hydrogène,  $\rho_s$  la densité du matériau adsorbant,  $\varepsilon$  la porosité du lit adsorbant et  $\frac{dq^*}{dt}$  le taux d'adsorption.

La masse totale stockée,  $m_{stockée}$ , dans le volume élémentaire simulé est définie comme suit :

$$m_{stockée} = m_{ads} + \iiint_{V_{élémentaire}} \rho_{H_2} . dV_{élémentaire} - m_{initiale} \quad \text{VI-8}$$

où  $\rho_{H_2}$  est la densité de l'hydrogène en phase gaz,  $V_{élémentaire}$  le volume de la géométrie 2D axisymétrique simulée et  $m_{initiale}$  la masse d'hydrogène présente initialement dans le réservoir. Cependant cette masse est très faible comparé à la masse stockée finale et sera par conséquent négligée dans les calculs présentés dans ce chapitre.

Soit  $n_d$  le nombre de disques au sein du réservoir. La masse totale stockée,  $m_{théorique}$ , dans le volume total du réservoir,  $V$ , est fonction du nombre de disques et est définie par l'équation suivante :

$$m_{théorique} = (n_d + 1) m_{stockée} \quad \text{VI-9}$$

Cependant, cette relation ne prend pas en compte le fait que la masse de charbon dans le réservoir diminue avec le nombre de disques. Cette diminution entraîne un défaut de masse stockée correspondant à la masse qu'adsorberait la quantité de charbon qui aurait le même volume que l'espace occupé par les disques. La masse théorique adsorbée par la masse de charbon ayant le volume d'un disque est :

$$m_{disque} = V_{disque} \rho_s M_{H_2} \overline{q^*} \quad \text{VI-10}$$

où  $V_{disque}$  est le volume d'un disque et  $\overline{q^*}$  est définie comme suit :

$$\overline{q^*} = \iint_{V_{\text{élémentaire}}} q^* dt \quad \text{VI-11}$$

La masse totale stockée réelle,  $m_{\text{réelle}}$ , tenant compte du volume des disques est alors obtenue par l'équation suivante :

$$m_{\text{réelle}} = m_{\text{théorique}} - n_d * m_{\text{disque}} = (n_d + 1) \left( m_{\text{ads}} + \iiint_{V_{\text{élémentaire}}} \rho_{H_2} \cdot dV_{\text{élémentaire}} \right) - n_d V_{\text{disque}} \rho_s M_{H_2} \overline{q^*} \quad \text{VI-12}$$

Dans toutes les simulations discutées dans ce paragraphe, nous imposons une condition aux limites de pression en entrée du réservoir. En outre, cette pression varie avec le temps comme indiqué sur la Figure VI-14. Le choix d'une montée progressive de la pression à l'entrée du réservoir permet de limiter les gradients de pression en entrée et d'éviter les difficultés de résolution numérique qui proviendraient de gradients de pression trop importants. Ainsi, l'évolution temporelle de la pression en entrée comprend-elle une augmentation linéaire entre 1 et 100 bars pendant 20 s. La pression reste constante pour des temps supérieurs à 20 s.

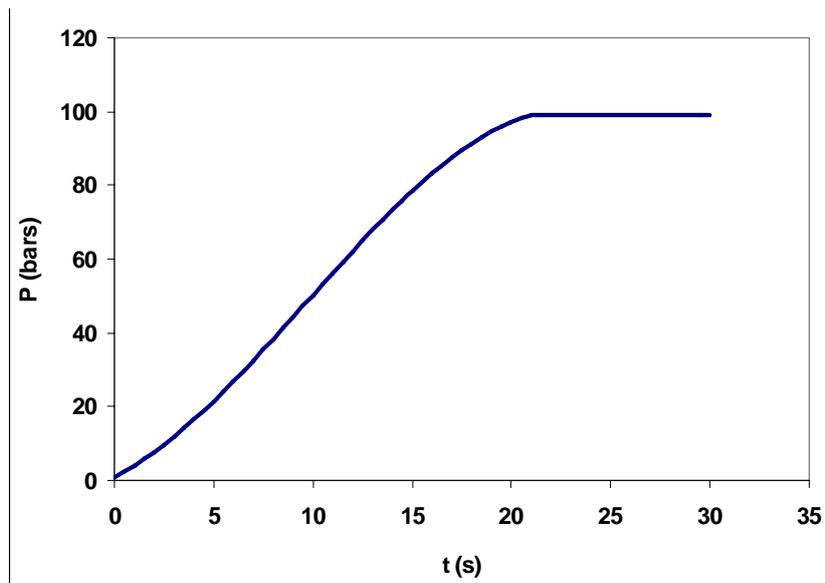


Figure VI-14. Profil de pression imposé à l'entrée lors des simulations 2D axisymétriques

Cette condition d'entrée en pression conduit à des débits massiques initiaux compris entre  $1.2 \times 10^{-4}$  kg/s et  $6 \times 10^{-3}$  kg/s pour des nombres de disques égaux à 80 et 1 respectivement. Le maillage du domaine a été choisi de manière à garder un pas constant de 0.25 cm selon la coordonnée radiale. Le maillage selon la direction axiale a été par contre adapté à la hauteur H des étages. Le pas de temps est de 0.01 s pour toutes les simulations.

La Figure VI-15 montre les profils temporels de températures moyennées sur le volume pour différentes valeurs du nombre de disques. Les amplitudes des échauffements sont de 15 K pour un système à 80 disques et de 42 K pour un échangeur à 1 disque. Le refroidissement a lieu sur des temps très courts, 200s, quand on utilise 80 disques, alors que des durées de l'ordre de 7000 s sont nécessaire pour assurer le refroidissement du système à 1 disque.

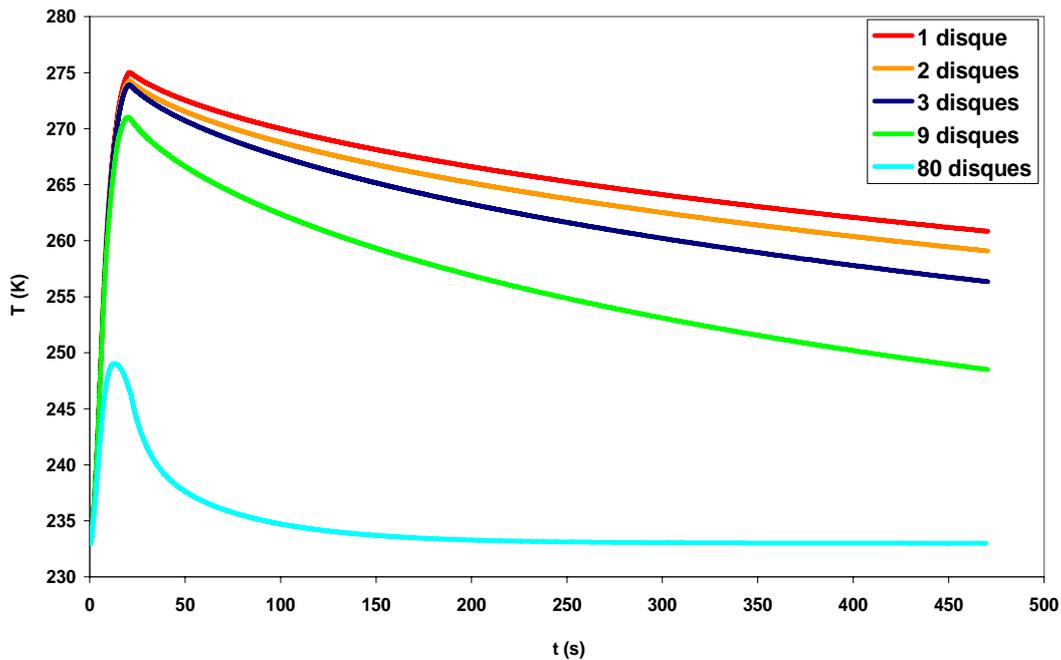


Figure VI-15. Profils temporels de température moyenne en fonction du nombre de disques

La Figure VI-16 représente les puissances dissipées directement via les flux radiaux au niveau de la paroi latérale et celles transférées aux disques via les flux axiaux pour deux valeurs du nombre de disques : 9 et 80.

On constate que la puissance dissipée par la paroi latérale est beaucoup plus importante que celle dissipée par la surface des disques lorsque le réservoir possède 9 disques.

Nous avons la situation contraire avec un dissipateur à 80 disques. En effet, lorsque  $n=9$ , 70 % de la puissance libérée lors du remplissage du réservoir à lit adsorbant est directement dissipée par la paroi latérale. Cette proportion tombe à 30 % lorsque  $n=80$ .

La puissance transférée directement via le lit de charbon à la paroi latérale diminue d'un facteur 9 lorsque le nombre de disques est multiplié par 9. Cette variation est quasiment proportionnelle à celle de la surface latérale par étage avec le nombre de disques.

La puissance dissipée par les disques est 1.5 fois plus importante lorsque le nombre de disques est multiplié par dix. Cette augmentation est due à la réduction de la hauteur de l'étage qui permet un transfert conductif axial plus conséquent.

Dans le cas où le nombre de disques est égal à 3, c'est-à-dire quand  $H=R$ , la puissance dégagée par la paroi latérale représente environ 50 % de la puissance totale.

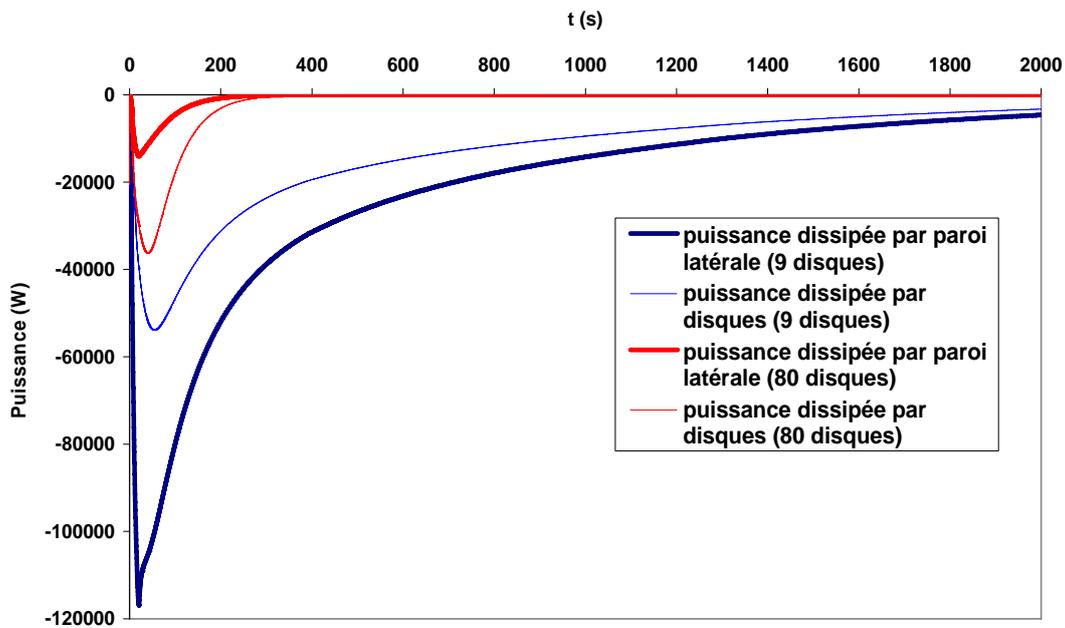


Figure VI-16. Evolutions temporelles de la puissance dissipée par les disques et la paroi latérale du réservoir pour deux valeurs du nombre de disques

La Figure VI-17 montre les évolutions temporelles du taux de saturation pour les différentes valeurs du nombre de disques. On peut noter qu'à 200 s le charbon actif est chargé à 100 %, comme prévu, lorsque le nombre de disques est égal à 80. Cette valeur du taux de saturation à 200 s n'est plus que de 58 % lorsque l'on utilise un seul disque. Cependant, raisonner uniquement sur les taux de saturation ne permet pas de prendre en compte la perte de masse due à la présence des disques.

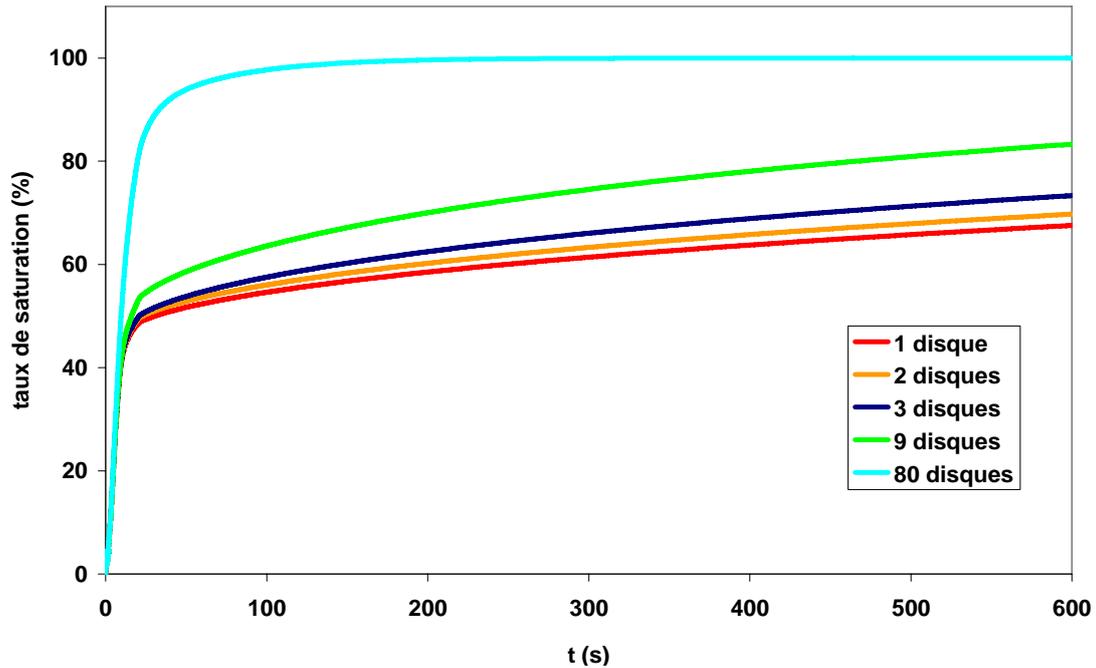


Figure VI-17. Evolutions temporelles du taux de saturation pour les différentes valeurs du nombre de disques

Le Tableau VI-H donne les masses stockées sur le temps total de simulation, environ 7000 s, et sur 200 s pour différents nombres de disques. La valeur de la masse stockée la plus élevée est obtenue pour un dissipateur formé de 2 disques (soit 3 étages). Elle est de 1.74 kg pour un remplissage à 100 bars et 233 K. La masse totale adsorbée à 7000 s varie de moins de 10 % lorsqu'on augmente le nombre de disques de 1 à 80. La masse adsorbée à 200 s, temps de remplissage au vu des applications recherchées, reste à peu près constante (à 5 % près) quand le nombre de disques varie entre 1 et 9. Elle augmente par contre de manière significative quand ce nombre passe de 9 à 80, soit de 30 %..

La masse stockée à 200 s représente 82 % de la masse stockée sur 7000 s lorsque le nombre de disques est compris entre 1 et 4. Dans le cas où le nombre de disques est de 80, à 200 s, on a stocké 90 % de la masse totale stockée. Il n'est donc pas nécessaire d'attendre plus de 200 s pour considérer le remplissage du réservoir achevé.

Nombre de disques	Rapport H/L	Masse totale stockée ( $m_{réelle}$ ) (kg)	Masse adsorbée totale (kg)	Masse stockée à 200 s (kg)	Masse adsorbée à 200 s (kg)
1	0.5	1.658	0.390	1.360	0.234
2	0.33	1.741	0.414	1.435	0.253
3	0.25	1.668	0.401	1.382	0.251
9	0.1	1.516	0.405	1.323	0.282
80	0.011	1.415	0.365	1.275	0.364

Tableau VI-H. Masses stockées et adsorbées total de remplissage et à 200 s pour les différents valeurs du nombre de disques pour des remplissages à 100 bars et 233 K

La Figure VI-18 représente la masse stockée sur 200 s en fonction du rapport H/L. Nous pouvons remarquer qu'il existe un maximum pour un rapport H/L compris entre 0.25 et 0.5 (probablement autour de 0.35). Ces résultats montrent qu'il n'est pas nécessaire d'aller au-delà de 2 disques (ou de 3 étages) pour optimiser le refroidissement avec ce type de système.

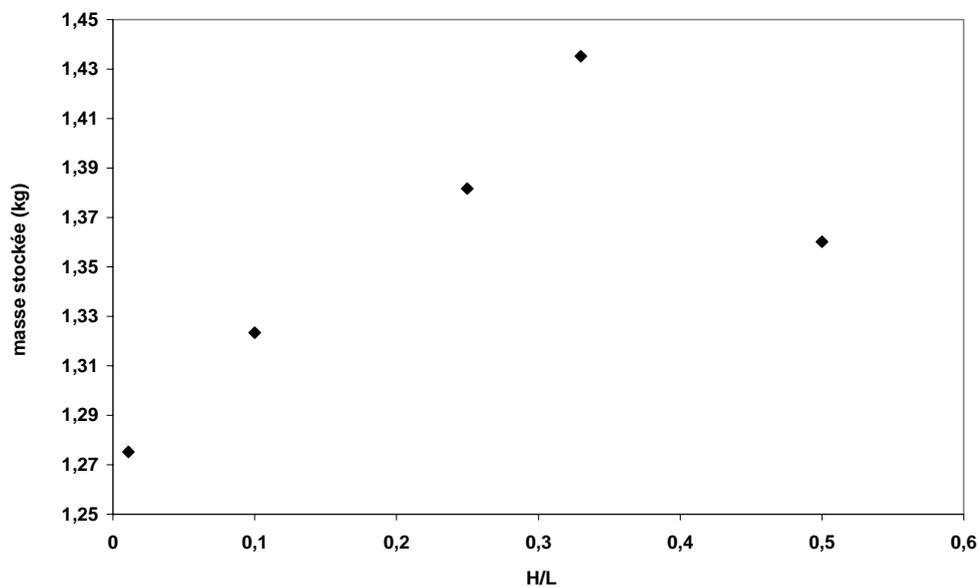


Figure VI-18. Masse stockée à 200 s en fonction de la valeur du rapport H/L

En extrapolant, à partir des résultats de la Figure VI-18, à une valeur de H/L=1, nous obtenons une masse stockée de 1.14 kg pour un réservoir sans échangeur. Ceci tendrait à indiquer que l'utilisation d'un système à 3 étages permet un gain de 26 % sur la masse totale stockée. Ce résultat doit cependant être confirmé par simulation.

Au cours de cette étude sur l'évolution de la masse stockée en fonction du nombre de disques d'aluminium insérés dans le lit poreux nous avons pu montrer l'existence d'un optimum de la configuration. Cet optimum est obtenu lorsque le rapport H/L est égal à 1/3.

Dans la section qui suit nous allons étudier l'effet de la conductivité effective du lit poreux dans le cas de cette configuration optimale du dissipateur.

### VI.3.2 Effet de la conductivité thermique du matériau adsorbant dans le cas d'un dissipateur à 3 étages

Comme il a été démontré dans la section précédente, la configuration optimale d'un dissipateur composé de plaques parallèles est composée de trois étages de charbon actif séparés de deux disques d'aluminium. Pour cet optimum, la combinaison du dissipateur et d'une conductivité thermique effective élevée peut être intéressante et permettre une amélioration de la quantité stockée. La Figure VI-19 représente les profils d'évolutions temporelles de la température moyenne au sein du volume poreux pour deux valeurs de la conductivité thermique effective du lit fixe.

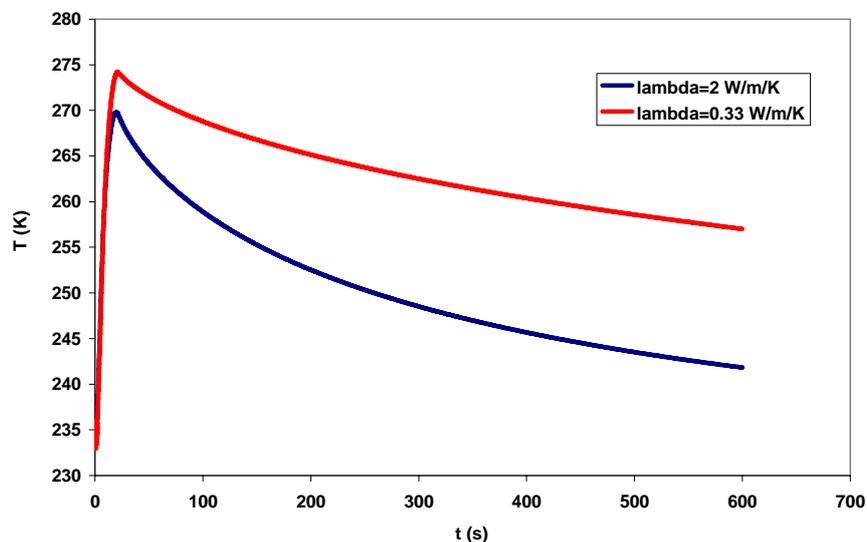


Figure VI-19. Profils temporels de température moyenne au sein du volume poreux pour deux valeurs de la conductivité thermique effective du lit fixe et H/L=1/3

La différence d'échauffement maximal observée pour les deux valeurs de conductivité effective est de 5 K. Elle atteint une valeur de 20 K à 600 s. Cette différence d'échauffement a une conséquence sur les quantités adsorbées dont les profils d'évolutions temporelles sont

donnés Figure VI-20. A 600 s, la quantité adsorbée, dans le cas d'une conductivité effective de 2 W/m/K, est de 27 % plus importante que celle obtenue avec une conductivité thermique de 0.33 W/m/K.

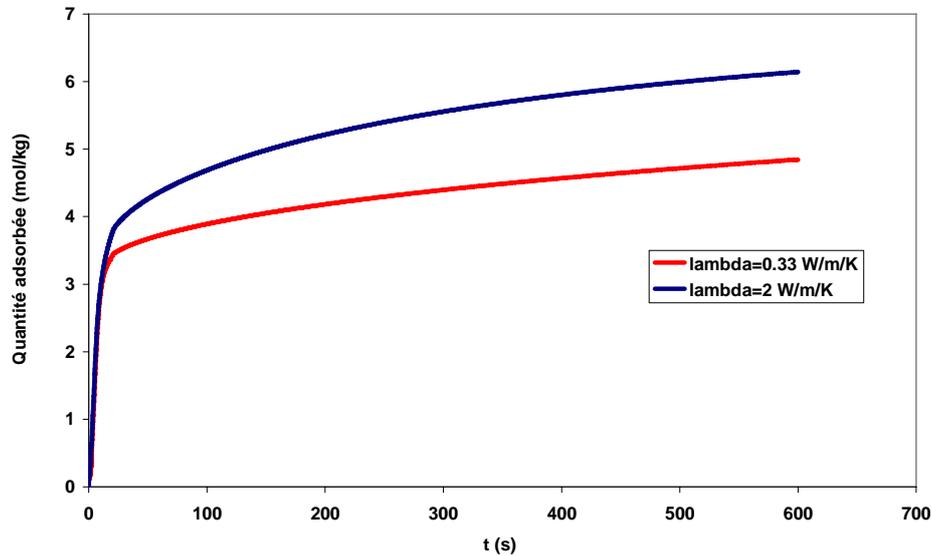


Figure VI-20. Profils temporels de quantité adsorbée pour deux valeurs de la conductivité thermique effective du lit fixe et  $H/L=1/3$

Le Tableau VI-I récapitule les masses stockées et adsorbées à 200 s et 600 s pour deux valeurs de conductivité thermique effective du lit poreux.

Une augmentation de la conductivité thermique permet de gagner 9 % sur la masse stockée si on utilise des temps de remplissage raisonnables de 200 s. Ce gain est moins important, en terme relatif, que celui obtenu dans un réservoir d'IRH3 sans dissipateur.

Valeur de la conductivité thermique effective du lit fixe poreux (W/m/K)	Quantité totale stockée à 600 s (kg)	Quantité totale stockée à 200 s (kg)	Quantité adsorbée à 600 s (kg)	Quantité adsorbée à 200 s (kg)
0.33	1.51	1.43	$2.95 \times 10^{-1}$	$2.54 \times 10^{-1}$
2	1.67	1.56	$3.76 \times 10^{-1}$	$3.18 \times 10^{-1}$

Tableau VI-I. Masses stockées et adsorbées à 200 s et 600 s pour deux valeurs de conductivité thermique effective du lit poreux

### VI.3.3 Etude 3D d'un dissipateur thermique interne

Partant de la configuration optimale du dissipateur thermique interne étudié en 2D dans la section VI.3.1, nous avons étudié l'effet de l'ajout parallèlement à l'axe de symétrie de 5 tubes dans lesquels circule un fluide caloporteur. La température des parois des tubes est considérée constante durant toute la durée des simulations. Le gaz hydrogène rentre dans le réservoir par un orifice à l'une des extrémités de l'enceinte. Il diffuse ensuite dans une matrice poreuse faisant office de diffuseur central de gaz (cf Figure VI-21). Le matériau poreux adsorbant retenu ici est identique à celui utilisé lors des simulations 2D discutées dans la section VI.3.1.

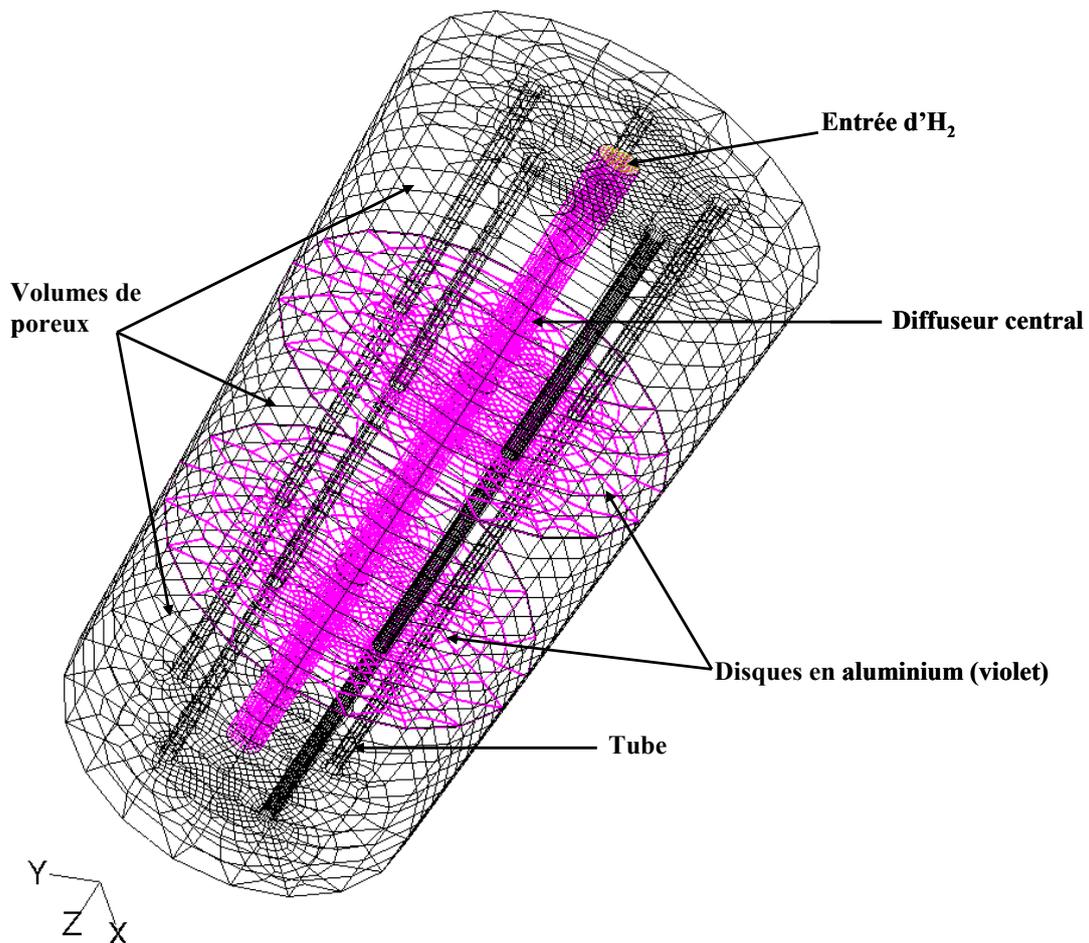


Figure VI-21. Schéma du réservoir 3D et de la géométrie utilisée lors des simulations en 3D avec Fluent

La Figure VI-22 montre plus en détail le positionnement des parois solides au niveau de l'entrée du domaine de calcul utilisé dans les simulations 3D. Nous y avons également indiqué les conditions aux limites utilisées pour ces simulations. Les températures des parois des tubes, de la paroi externe du réservoir et du gaz entrant sont constantes et égales à 233 K. L'entrée du gaz par l'orifice supérieur n'est pas simulée dans un souci de gain de temps de calcul. En effet, les vitesses d'entrée mises en jeu dans la configuration de la Figure VI-22 sont beaucoup plus faibles et permettent des pas de temps plus grands. Ce gain de temps physique est très important car les temps de calcul en géométrie 3D sont très longs. En effet, un maillage satisfaisant de la géométrie représentée Figure VI-21 nécessite un jeu de 143352 cellules. Les temps de calcul nécessaires pour un tel nombre de cellules sont d'environ 4 jours.

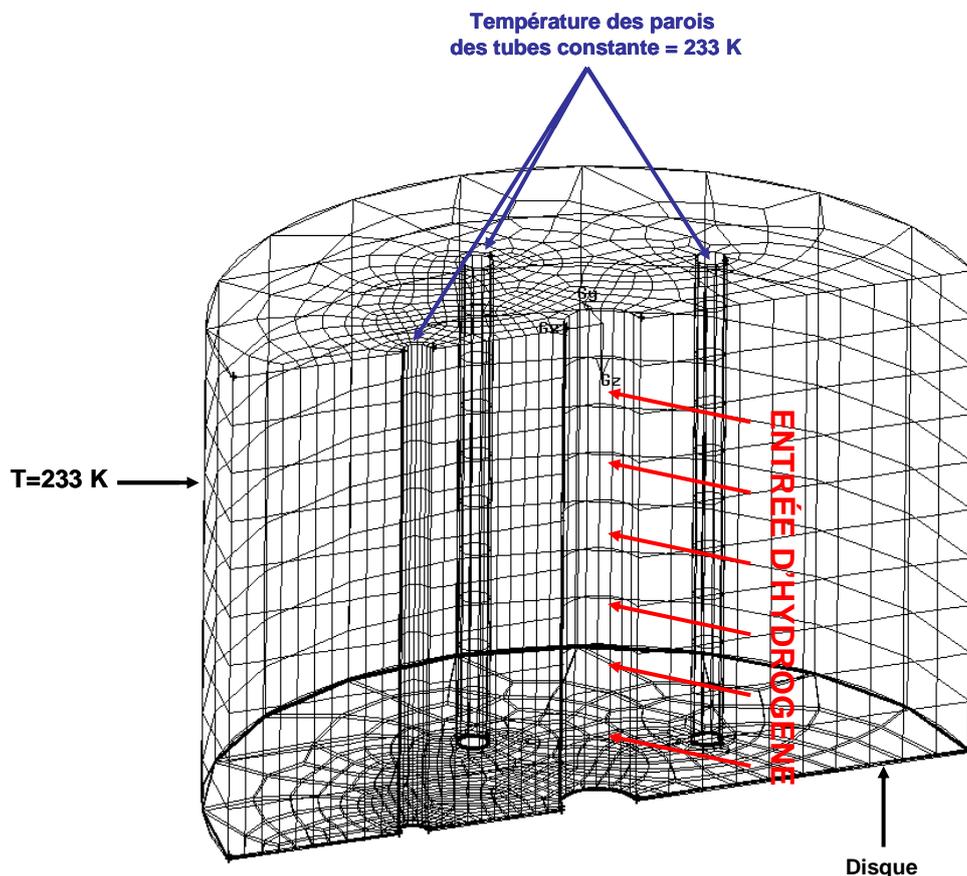


Figure VI-22. Schéma d'un demi-étage en 2D et des conditions aux parois utilisées lors des simulations

La Figure VI-23 montre la trace du maillage sur la face d'un disque ou d'un couvercle dans le plan xy. Le maillage est très affiné près des tubes et du diffuseur central afin de prendre en compte les forts gradients dans ces zones et de permettre une meilleure précision du calcul.

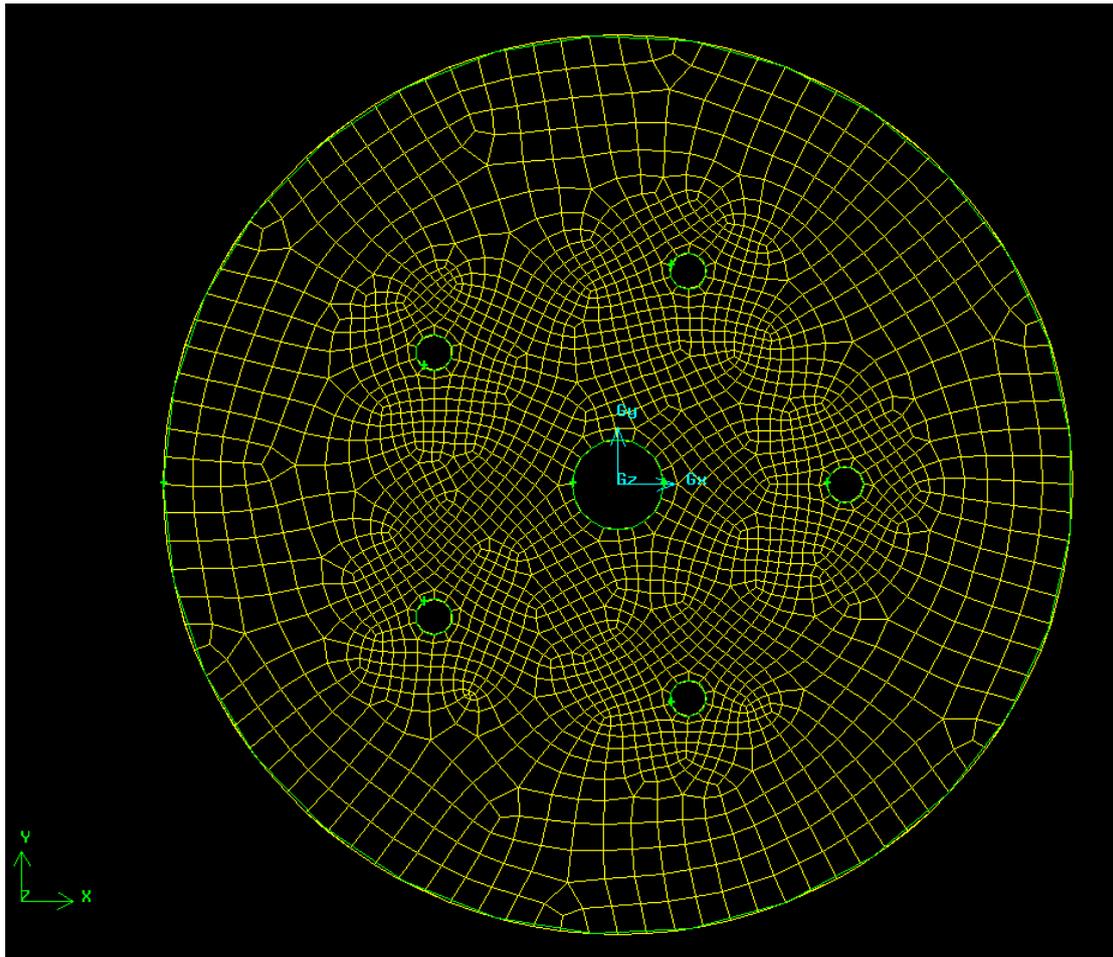


Figure VI-23. Maillage d'une face dans le plan xy transverse

La Figure VI-24 représente les contours de température dans un plan vertical ( $xz$ ) passant par l'axe d'un tube échangeur. La Figure VI-25 représente quant à elle les contours de température sur un plan horizontal ( $xy$ ) à mi-hauteur dans le réservoir. Dans les deux plans les échelles de température varient de 233 K à 285 K.

Le plan ( $xz$ ) fait apparaître la trace du tube échangeur de chaleur, les traces des deux disques dissipateurs horizontaux à  $z=0.32$  et  $z=0.64$ , et la trace du tube diffuseur central qui alimente le réservoir en gaz frais à 233 K.

Les résultats montrent que l'échauffement maximal est de 55 K. Il est obtenu dans des régions dont les traces dans le plan ( $xz$ ) sont des rectangles de 4 cm d'épaisseur situés à 5 cm de la paroi externe. Ces régions de maxima de température sont observées aussi bien au voisinage de la paroi située près du tube dissipateur (entre 0.15 et 0.25 m) que du côté diamétralement opposé et situé au delà du tube diffuseur (entre -0.25 et -0.2 m).

Nous remarquons sur la Figure IV-24 que les gradients thermiques sont très importants au niveau de la paroi latérale (gradient radial), des disques dissipateurs (gradient axial) et au

niveau du tube dissipateur du côté de la paroi ( $r=0.15$ ). Les gradients radiaux au niveau du tube dissipateur sont par contre beaucoup plus faible du côté du diffuseur ( $r=0.11$ ).

En fait, ces résultats tendent à montrer que la diminution de la température par un effet conductif reste limitée. L'échauffement reste en effet important même dans des zones de taille relativement réduite et confinées entre deux éléments refroidis où l'on s'attend en principe à des pertes plus importante par conduction.

Nous pouvons par contre constater que le refroidissement assuré par les gaz froids arrivant du diffuseur est relativement efficace puisqu'il assure des faibles températures dans la région entre le diffuseur et le tube dissipateur.

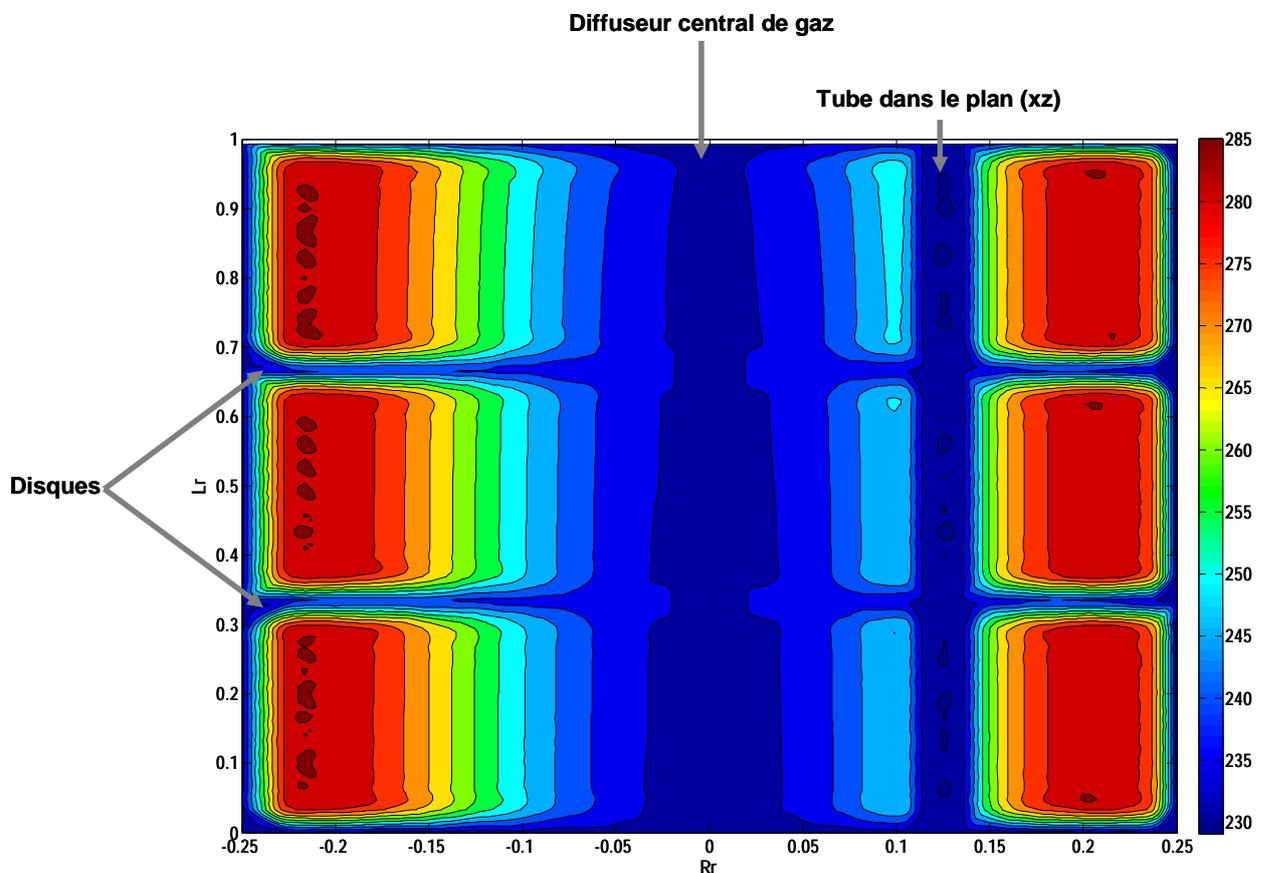


Figure VI-24. Contours de température dans le plan méridien vertical ( $xz$ ) à  $y=0$  et à 200 s

Le plan horizontal ( $xy$ ) apparaît les traces des 5 tubes verticaux et du diffuseur central. On constate sur cette coupe que le réservoir distingue une zone centrale froide et une couronne chaude située entre les diffuseurs et la paroi. On constate également que les gradients thermiques se resserrent au niveau de la couronne qui relie les tubes dissipateurs.

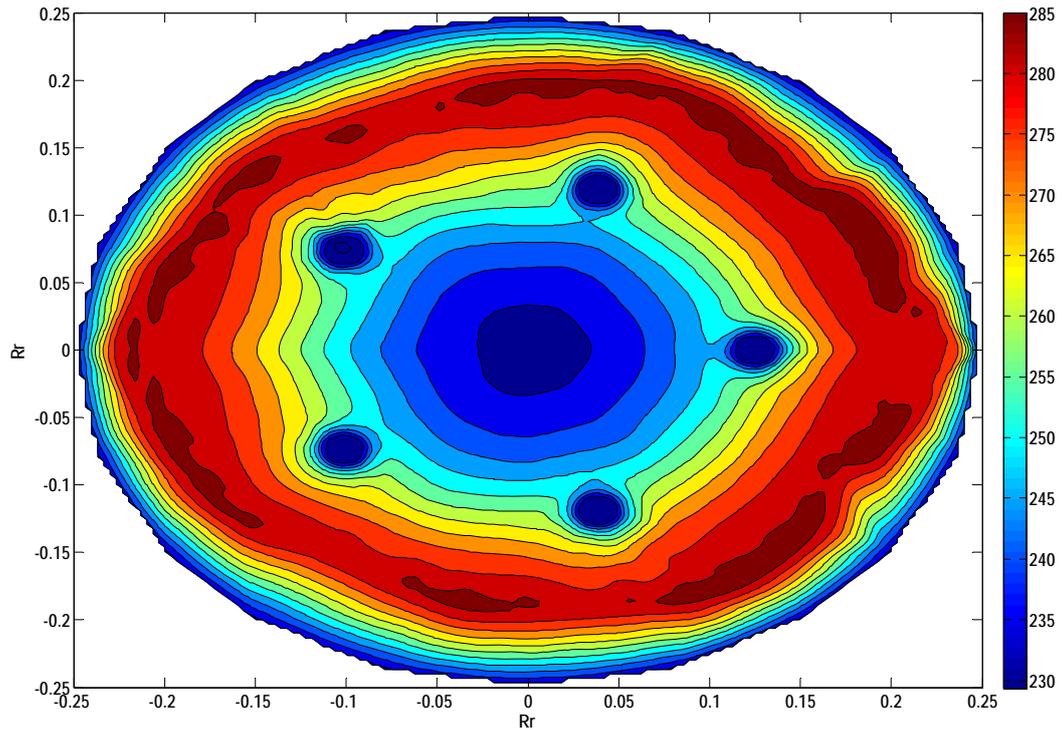


Figure VI-25. Contours de température dans le plan horizontal (xy) à  $z=0.5$  et à 200 s

Le Tableau VI-J récapitule les masses stockées à différents instants pour les cas avec et sans tubes de refroidissement. On constate que la charge du réservoir est complétée au bout de moins de 200 s. Rappelons que le critère d'arrêt porte sur l'équilibre des pressions entre le réservoir et la charge.

Le volume des 5 tubes considérés dans les simulations représente 10% du volume total du réservoir. Malgré la perte de volume de matériau adsorbant, la masse stockée totale est de 1.74 kg au bout de 600 s, soit 15 % plus importante que celle stockée sans tube de refroidissement.

De même, la masse adsorbée à 600 s est 37 % plus importante lorsque des tubes de refroidissement sont présents dans le réservoir.

Configuration	Quantité totale stockée à 200 s (kg)	Quantité totale stockée à 600 s (kg)	Quantité adsorbée à 600 s (kg)	Volume des tubes ( $m^3$ )
Sans tube	1.43	1.51	0.295	0
Avec 5 tubes	1.74	1.74	0.404	$9.82 \times 10^{-3}$

Tableau VI-J. Comparaison des cas avec et sans tubes de refroidissement

## **VI.4 Conclusions**

Dans la première partie de ce chapitre nous avons effectué une étude paramétrique des évolutions de la quantité stockée et de l'échauffement dans un réservoir à lit fixe. Cette étude a principalement porté sur l'effet de la conductivité, de la température de paroi et de la température du gaz de charge.

Dans le cas de l'IRH3, l'augmentation de la conductivité thermique effective du milieu par un facteur 6 permet d'améliorer la capacité de stockage de 3.65 %. Cette amélioration est plus due à une augmentation de la densité en phase gaz qu'à un accroissement de la quantité adsorbée.

De même, à température de paroi identique, la masse totale stockée augmente de 22 % lorsque la température d'alimentation du gaz diminue de l'ambiante à 233 K. Là encore, cette amélioration provient autant de l'augmentation de la densité de gaz que de l'accroissement de la quantité adsorbée.

Nous avons enfin montré que la combinaison d'une conductivité thermique élevée et d'une température de paroi basse permettait une augmentation beaucoup plus importante de la quantité stockée. Cette combinaison conduit à un gain de 18 % sur la masse adsorbée et 27 % sur la masse stockée.

Les performances en terme de capacité de stockage effective avec les charbons IRH3 et « AX21 » ont été comparées pour deux températures de charge. Les simulations montrent que le gain apporté par l'utilisation de l'AX21 est de 1.14 wt% alors qu'une estimation s'appuyant sur une hypothèse de chargement isotherme conduirait à une valeur de 1.40 wt%. Ceci s'explique bien sûr par un échauffement plus important dans le cas de l'AX21. Cet échauffement provient aussi bien des valeurs plus importantes de la capacité d'adsorption que des enthalpies d'adsorption. Un abaissement de la température de travail rend l'utilisation de « l'AX21 » plus attractive. On gagne en effet, dans ces conditions, 10.5 % sur la masse stockée obtenue pour l'IRH3.

Dans la seconde partie du chapitre nous avons travaillé sur le dimensionnement de dissipateurs et échangeurs thermiques dans le cas d'un réservoir de taille compatible avec des applications automobiles. Nous avons commencé par étudier le cas d'un dissipateur thermique composé d'une série de disques. Nous avons montré que pour un tel système, la configuration optimale met en œuvre 2 disques et 3 étages. Cette configuration permet de gagner, environ

25 % sur la masse totale stockée lorsqu'on utilise un lit « AX21 » dans des conditions de charge à 233 K.

Partant de la géométrie optimale de réservoir définie précédemment, nous avons ensuite étudié l'apport que peut avoir l'insertion de 5 tubes échangeurs fonctionnant avec un fluide caloporteur à 233 K. Avec ce système la masse stockée augmente de 15 % par rapport au cas sans tube de refroidissement. L'ajout de tube de refroidissement permet un gain non négligeable de la masse stockée. Pour terminer ce chapitre, nous pouvons conclure que la minimisation de l'échauffement du lit et de la limitation de la capacité de stockage en résultant peut être obtenue de manière efficace en jouant sur toute une batterie de facteurs : température de charge, température de paroi, conductivité thermique et mise en place de dissipateurs et échangeurs thermiques. Il reste qu'avec les charbons actuels on n'arrive pas à atteindre les recommandations du DOE en utilisant des températures de charge de 233 K.

## **Conclusion générale**

L'objectif de ce travail était l'étude de l'échauffement au sein d'un lit poreux adsorbant lors de remplissages dynamiques de réservoir de stockage d'hydrogène. Aussi la conséquence de cet échauffement sur les performances de stockage de ces enceintes a été appréciée.

Dans le premier chapitre nous avons présenté les performances de l'hydrogène comme carburant. Les critères du DOE et les différentes méthodes de stockages ont été décrits. Les différentes voies de stockages ne permettent pas, à l'heure actuelle, d'atteindre ces normes. Cependant il est important de noter que la voie de stockage par adsorption sur charbon actif possède à très basse température et à une pression modérée une efficacité proche de 6 %wt préconisés par le DOE. L'étude des coûts de chacune des méthodes de stockage de l'hydrogène permet de conclure que l'hydrogène est un gaz très cher à stocker si on le compare à des carburants classiques comme l'essence. Le stockage de l'hydrogène sous haute pression est une des méthodes les plus coûteuses et toute voie permettant de diminuer la pression de stockage diminuera par conséquent de manière drastique le coût total du stockage. Le processus de remplissage génère un échauffement global qui limite fortement les performances de stockage d'un réservoir à lit fixe adsorbant. L'étude de cet échauffement a été menée de manière expérimentale, dans un premier temps, puis à l'aide du logiciel Fluent. L'étude numérique de remplissage de réservoir à l'hydrogène nécessitait un modèle mathématique décrivant la quantité adsorbée par un charbon microporeux pour un couple donné de valeurs de la température et de la pression, d'une part, et la détermination des propriétés thermo-physiques, telles que la conductivité thermique effective du lit et la densité apparente du lit poreux, d'autre part.

Nous nous sommes penchés, dans le deuxième chapitre, sur le phénomène de l'adsorption et les modèles mathématiques disponibles pour décrire les isothermes d'adsorption d'un charbon microporeux. Plus particulièrement, nous nous sommes intéressés au modèle de Dubinin-Asthakov étendu aux conditions supercritiques. Nous avons déterminés les paramètres nécessaires pour les charbons actifs IRH3 et AX21.

Les mesures ont été effectuées lors d'une collaboration avec le laboratoire LEMTA, à Nancy. Nous avons mesuré la conductivité thermique effective, la perméabilité et le coefficient d'inertie d'un lit poreux d'IRH3 et de deux autres charbons qui n'ont pas été utilisés lors de

cette étude. Il ressort de ces mesures que la valeur de la conductivité thermique effective est la même, de l'ordre de 0.2 W/m/K pour les trois charbons actifs, à 20 % près, alors que la perméabilité intrinsèque varie d'un facteur 8.

Ensuite nous avons procédé à l'étape indispensable de validation des simulations de remplissages de réservoirs à lit fixe adsorbant. Pour ce faire nous avons effectué des mesures dynamiques de température et de pression au sein du lit à l'aide du banc expérimental mis en place au LIMHP. Les résultats expérimentaux ont été expliqués, en partie, à l'aide d'analyses macroscopiques simples.

Dans un premier temps, nous avons considéré un réservoir sans matériau adsorbant. Dans ce cas nous avons montré que la principale cause d'échauffement est la conversion en chaleur du travail des forces de pression. L'échauffement résultant peut être de 120 K, en régime adiabatique, lors d'un remplissage à l'hydrogène à 100 bars.

Dans un second temps, nous avons mesuré et analysé l'échauffement intervenant lors de la charge de réservoirs à lit fixe adsorbant, pour les deux gaz hydrogène et hélium. Dans ce cas la dynamique d'échauffement est totalement différente de celle observée dans le cas de réservoirs sans lit fixe. La température augmente durant toute la phase de remplissage et dès que le débit devient nul la température décroît. Cette dynamique lente de l'échauffement peut être expliquée par l'inertie thermique importante des lits fixes adsorbants utilisés. L'augmentation de température mesurée varie entre 30 et 60 K, en fonction du débit d'alimentation. La comparaison des échauffements obtenus avec l'hélium et l'hydrogène, en faisant l'hypothèse que l'adsorption de l'hélium à température ambiante est négligeable, nous permet de dire que seuls 25 % de l'augmentation de température est due au caractère exothermique de l'adsorption.

Un bon accord entre expérience et simulation est trouvé dans les cas des thermocouples situés au centre du lit. Les amplitudes de température des thermocouples en couches limites présentent une différence non négligeable par rapport aux amplitudes expérimentales. Les gradients thermiques étant très importants dans les couches limites la différence de maxima de température pour les points T4 et T6 provient probablement de l'incertitude sur la position exacte des thermocouples expérimentaux.

Dans la première partie du sixième chapitre nous avons effectué une étude paramétrique de la quantité stockée et de l'échauffement observé lorsque la conductivité thermique du milieu poreux est multipliée par 6, la température d'alimentation est abaissée de 21 %, et nous avons étudié l'effet de la température de paroi sur la quantité stockée.

Dans le cas de l'IRH3 l'augmentation de la conductivité thermique effective du milieu par un facteur 6 permet d'améliorer la capacité de stockage de 21,4 % et l'échauffement maximal est diminué de 64 %. Si le matériau est plus sensible aux variations de température ce qui n'est absolument pas le cas de l'IRH3, nous pouvons espérer une amélioration de la quantité stockée plus importante.

De même, lorsque la température d'alimentation du gaz est diminuée de 20 %, à température de paroi identique, la masse totale stockée est augmentée de 31.5 % mais le rapport de la masse adsorbée et de la masse totale stockée reste constant. L'échauffement global est d'environ 42 K dans le cas d'une température d'alimentation de 295 K et de 233 K. Pour une même température d'alimentation de 295 K, nous avons fait varier la température de paroi et considéré deux valeurs de conductivité thermique. Dans le cas où la température de paroi est la plus élevée et la conductivité la plus faible, l'augmentation de masse stockée totale est de 27 % et l'échauffement est de 46 K.

Les performances en termes de capacité de stockage avec les charbons IRH3 et AX21 ont été comparées pour deux températures de fonctionnement. A 295 K les masses stockées dans le même réservoir rempli par les deux charbons considérés sont similaires. Cependant l'enthalpie de réaction d'adsorption de l'AX21 est presque deux fois supérieure de celle de l'IRH3, et l'échauffement global observé est d'environ 50 % plus important avec l'AX21 que celui observé avec l'IRH3. A 233 K la situation est différente et la masse stockée dans le cas de l'AX21 est plus élevée de 15 % et l'échauffement est 25 % plus important.

Dans la seconde partie du chapitre nous avons étudié différentes configurations d'un diffuseur thermique composé de disques, dans le cas d'un réservoir de taille industrielle et pouvant être utilisé comme réservoir de carburant dans une automobile. L'étude a amené à la détermination d'une configuration optimale du réservoir, en prenant en compte la masse de poreux perdue par les disques, composée de 3 étages de poreux dans lesquels sont intercalés deux disques d'aluminium. Le gain de masse stockée est de plus de 7 % pour une conductivité thermique assez faible, de l'ordre de 0.33 W/m/K. Cependant si la conductivité thermique effective du milieu poreux est multipliée par 6, dans cette configuration optimale de réservoir, le gain supplémentaire de masse stockée est de 11 %. Le gain total est d'environ 20 % sur la masse totale stockée lorsque deux disques d'aluminium de 2 mm d'épaisseur sont intercalés dans le réservoir et que la conductivité thermique est 6 fois plus importante.

Partant de la géométrie optimale de réservoir définie précédemment nous avons étudié l'effet de l'ajout de 5 tubes de refroidissement à 233 K sur la quantité totale stockée, dans le cas d'une conductivité thermique constante. La masse stockée est supérieure de 15 % à celle

stockée dans un réservoir sans tube de refroidissement. L'ajout de tube de refroidissement est une technologie permettant un gain non négligeable de la masse stockée.

Ce travail ouvre plusieurs perspectives, notamment sur l'étude de dissipateurs thermiques internes. En effet l'étude a été menée avec un matériau ayant une capacité d'adsorption de 1.4 %wt à 233 K et 100 bars. Cependant cette technologie aurait sûrement une efficacité plus importante dans le cas d'échauffements plus sérieux, comme cela peut être le cas pour un matériau ayant les performances requises par le DOE. De même une étude de l'influence de la géométrie du réservoir pourrait être faite sur les augmentations de température pour un matériau très performant.

Ce travail a jeté les bases d'un protocole de simulation numérique qui devra être poursuivi avec des matériaux plus performants que les actuels charbons. L'étude 3D montre qu'en dehors des dissipateurs à ailettes on peut aussi considérer la géométrie de type « échangeurs à plaques » comme géométrie industriellement viable.

## Références bibliographiques

Ahluwalia R., Wang X., Rousseau A., *Fuel Economy of Hydrogen Fuel Cell Vehicles*, J. Power Sources, 152, 233-244, 2005

Akiba E. and Okada M., *Metallic hydrides III: body-centered-cubic-solid-solution alloys*, MRS Bulletin, Vol. 27, No. 9, 699-703, September 2002

Amankwah K.A.G., Schwarz J.A., *A Modified Approach for Estimating Pseudo-Vapor Pressures in the Application of the Dubinin-Astakhov Equation*, Carbon, 33, 1313-1319, 1995

Arean C. Otero *et al*, *Thermodynamics of Hydrogen Adsorption Catalysed complex metal hydrides on the Zeolite Li-ZSM-5*, Chemical Physics Letters, 370, 631-635, 2003

Bae Y.-S., Lee C.-H., *Sorption Kinetics of Eight Gases on a Carbon Molecular Sieve at Elevated Pressure*, Carbon, 43, 95-107, 2005

Bae J.-S., Do D.D. *Surface Diffusion of Strongly Adsorbing Vapors in Activated Carbon by a Differential Permeation Method*. Chemical Engineering Science; 58(19), 4403-4415, 2003

Batchelor G. K., *An Introduction to Fluid Dynamics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, England, 1967

Bey O., Eigenberger G., *Fluid Flow Through catalyst Filled Tubes*, Chem. Eng. Sci., 52, 1365-1376, 1997

Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., *Transport Phenomena*, John Wiley&Sons, New York, 1960

Bogdanovic B. and Sandrock G., MRS Bulletin, Vol. 27, No. 9, 712-716, September 2002

Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E. et Teller E.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723, 1940

Chandrasekhara, B. C., and D. Vortmeyer, *Flow Model for Velocity Distribution in Fixed Porous Beds Under Isothermal Conditions*, Wärme- und Stoffübertragung, 12, 105, 1979

Chen SG, Yang RT., *Theoretical basis for the potential theory adsorption isotherms*, Langmuir, 10(11), 4244–9, 1994

Chen Y., Yang R.T., *Surface and Mesoporous Diffusion with Multilayer Adsorption*, Carbon, 36 (10), 1525-1537, 1998

Czepirski L. and Jagiello J., *Virial-type Thermal Equation of Gas-Solid Adsorption*, Chem. Eng. Sci., 44(4):797-801, 1989

Das L.M., Gulati R., Gupta P.K., *A Comparative Evaluation of the Performance Characteristics of a Spark Ignition Engine Using Hydrogen and Compressed Natural Gas as Alternative Fuels*, Int. J. Hydrogen Energy, 25, 783-793, 2000

Das L.M., *Hydrogen Engine: Research and Development (R&D) Programmes in Indian Institute of Technology (IIT), Delhi*, Int. J. Hydrogen Energy, 27, 953-965, 2002

David Elena, *An Overview of Advanced Materials for Hydrogen Storage*, J. Mat. Proc. Techn., 162-163, 169-177, 2005

De Boer JH., *The dynamical character of adsorption*, Oxford, Clarendon Press, 1953

Delahaye A., Aoufi A., Gicquel A., *Improvement of Hydrogen Storage by Adsorption Using 2D Modeling of Heat Effects*, AIChE Journal; 48(9), 2061-2073, 2002

Delahaye A., *Etude du Stockage Dynamique de l'hydrogène par Adsorption sur un Lit Fixe de Charbon Actif au Moyen d'une Modélisation 2D des Effets Thermiques*, Thèse de doctorat de l'Université Paris 13, 2002

Delmas H., Froment G.F., *A Simulation Model Accounting for Structural Radial Nonuniformities in Fixed Bed Reactors*, Chem. Eng. Sci., 43, 2281-2287, 1988

Dillon AC, Jones KM, Bekkedahl TA, Kiang CH, Bethune DS, Heben MJ., *Storage of Hydrogen in Singlewalled Carbon Nanotubes*, Nature;386, 377–9, 1997

Do DD., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, London:Imperial College Press, 1998.

Drnevich R., *Hydrogen delivery: Liquefaction and Compression*, Présentation au Strategic Initiatives for Hydrogen Delivery Workshop, USA, Mai 2003

Dresselhaus, M. S., K. A. Williams, and P. C. Eklund, *Hydrogen Adsorption in Carbon Materials*, MRS Bulletin, 24, 45, 1999

Dubinin M. M., *In Progress in Membrane and Surface Science* (Edited by D. A. Cadenhead) 9, Ch.1.Academic Press, New York, 1975

Eastop T.D. and McConkey A., *Applied Thermodynamics for Engineering Technologists*, 5th Edition, Addison Wesley Longman Limited, Essex England, 1998

Eisfeld B., Schnitzlein K., *A New Pseudo-Continuous Model for the Fluid Flow in Packed Bed*, Chem. Eng. Sci., 60, 4105-4117, 2005

Eldridge R.B., Compressors, Lecture at the University of Texas at Austin, 2003.

<http://utwired.engr.utexas.edu/che354a/mom/compd.ppt>

Eliaz N., Eliezer D., Abramov E, Zander D. and Köster U., *Hydrogen evolution from Zr-based amorphous and quasicrystalline alloys*, J. Alloys & Compounds, Vol. 305, 272 – 281, 2000

Firdaouss M., Pons M., *Influence des conditions amont sur l'écoulement dans un lit granulaire*, 7èmes Journées d'Etude sur les Milieux Poreux, Bordeaux, Octobre 2005

Fluent 6.2, User's Guide, Janvier 2005

Freund H. et al., *Numerical Simulations of Single Phase Reacting Flows in Randomly Packed Fixed-Bed Reactors and Experimental Validation*, Chem. Eng. Sci., 58, 903-910, 2003

Giese M., Rottschäfer K., Vortmeyer D., *Measured and Modeled Superficial Flow Profiles in Packed Beds with Liquid Flow*, AIChE Journal, 44: 484-490, 1998

Gilliland E.R. et al., *Diffusion on Surfaces. I. Effect of Concentration on the Diffusivity of Physically Adsorbed Gases*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 13(2), 95-100, 1974

Gregg S.J., Sing K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, 2<sup>nd</sup> Ed., 1982

Hirsch C., *Numerical Computation of Internal and External Flows*, vol.1, Wiley, Chichester

Izadifar M., Baik O., Simonson C.J., *Modeling of the Packed Bed Drying of Paddy Rice Using the Local Volume Averaging (LVA) Approach*, Food Research International, 39, 712-720, 2006

Joubert J.M., Latroche M. and Percheron-Guegan A., *Metallic-hydrides II: materials for electrochemical storage*, MRS Bulletin, Vol. 27, No. 9, 694-698, September 2002

Kaneko K., Shimizu K., and Suzuki T. J., *Intrapore Field-Dependent Micropore Filling of Supercritical N<sub>2</sub> in Slit-Shaped Micropores*, Chem. Phys.; 97(11), 8705-8711, 1992

Kast W., Hohenthanner C.-R., *Mass Transfer within the Gas-phase of Porous Media*, Int. J. Heat and Mass Transfer, 43, 807-823, 2000

Kayiran S., Lamari F. D. and Levesque D., *Adsorption properties and structural characterization of activated and nano-carbons*, J. Phys. Chem. B, Vol. 108(39), 15211-15215, 2004

Kojima Y. et al., *Hydrogen Adsorption and Desorption by Carbon Materials*, J. Alloys and Compounds, 2005

Langmi H.W. *et al.*, *Hydrogen Adsorption in Zeolites A, X, Y and RHO*, J. Alloys and Compounds, 356-357, 710-715, 2003

Lozano-Castello D. *et al.*, *Adsorption Properties of Carbon Molecular Sieves Prepared from an Activated Carbon by Pitch Pyrolysis*, Carbon, 43, 1643-1651, 2005

Ma Y, Xia Y, Zhao M, Wang R, Mei L., *Effective hydrogen storage in single-wall carbon nanotubes*, Phys. Rev. B, 63, 115422, 2001

Maggs F., Schwabe P.H., Williams J.H., Nature, 186, 956, 1960

Malbrunot P., Vidal D., Vermesse J., Chahine R., and Bose T. K., *Adsorbent Helium Density Measurement and Its Effect on Adsorption at High Pressure*, Langmuir, 13, 539, 1997

Mayers D.B. *et al.*, *Cost and performance comparison of stationary hydrogen fueling appliances*, Proceedings of the 2002 US DoE Hydrogen program review, NREL/CP-410-32405

Momen G., *Modélisation numérique et étude expérimentale du stockage de l'hydrogène dans des réservoirs à lit fixe adsorbant*, Thèse de doctorat, Université Paris 13, 2006

Nasrallah S.Ben and Jemni A., *Heat and Mass Transfer Models in Metal-Hydrogen Reactor*, Int. J. Hydrogen Energy, 22, 67-76, 1997

Nedjib Djilali, Dongming Lu, *Influence of Heat Transfer on Gas and Water Transport in Fuel Cells*, Int. J. Therm. Sci., 41, 29-40, 2002

Nijkamp MG, Raaymakers JEMJ, Van Dillen AJ, de Jong KP., *Hydrogen storage using physisorption - materials demands*, Appl Phys A, 72, 619-23, 2001

Ozawa S., Kusumi S., and Ogino Y. J., *Physical Adsorption of Gases at High Pressure. IV. An Improvement of the Dubinin—Astakhov Adsorption Equation*, J. of Colloid and Interface Sci.; 56(1): 83-91, 1976

Panella B., Hirscher M., Roth S., *Hydrogen Adsorption in Different Carbon Nanostructures*, Carbon, 43, 2209-2214, 2005

Pedro C.E.G. and Putsche V., *Survey of the economics of hydrogen technologies*, NREL/TP-570-27079, September 1999.

Petrovic J., Advanced Concepts, Presentation of breakout group, Hydrogen Storage Workshop Proceedings, August 14-15, 2002

Poirier E., Chahine R., Bose T.K., *Hydrogen Adsorption in Carbon Nanostructures*, Int. J. Hydrogen Energy, 26, 831-835, 2001

Radoslaw P. et al., *The Applicability of the Numerical Algorithm for the Evaluation of Isothermic Heat of Adsorption*, Carbon, 42, 53-58, 2004

Rapport final du projet H2THERM (Septembre 2005)

Rzepka M., Lamp P., De la Casa-Lillo M.A., *Physisorption of Hydrogen on Microporous Carbon and carbon Nanotubes*, J. Phys. Chem. B, 102 (52), 10894-8, 1998

Robell A.J., Ballou E.V., Boudart M., *Surface Diffusion on Hydrogen on Carbon*, J. Phys. Chem., 68(10), 2748-2753, 1964

Romm J., *The Car and Fuel of the Future*, Energy Policy, Viewpoint, August 2005

Ross S. and Olivier J. P., *On Physical Adsorption*. Interscience, New York, 1964

Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, 1999

Ruthven D.M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, New York, Wiley, 1984

Schlapbach L., Zuttel A., *Hydrogen storage materials-mobile applications*, Nature, 414, 353-358, Nov 2001,

Sherif S.A., Barbir F. and T.N. Veziroglu, *Towards a Hydrogen Economy*, The Electricity Journal, 62-76, 2005

Sing K.S.W., *Fundamentals of adsorption-Proceedings of the Engineering Foundation Conference*, Engineering Conference, New York, 573, 1983

Sircar S., *Excess Properties and Thermodynamics of Multicomponent Gas Adsorption*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 81, 1527, 1985

Sircar S., *Heat of Adsorption on Heterogeneous Adsorbents*, Applied Surface Science, 252, 647-653, 2005

Stan G. and Milton W.C., *Hydrogen Adsorption in Nanotubes*, J. Low Temp. Phys., 110, 539-544, 1999

Texier-Mandoki N. et al, *Hydrogen Storage in Activated Carbon Materials : Role of the Nanoporous Texture*, Carbon, 42, 2735-2777, 2004

Tzimas E., Filliou C., Peteves S.D. and Veyret J.-B., *Hydrogen Storage: State-of-the-Art and Future Perspective*, Rapport de SETRIS (Sustainable Energy Technologies Reference and Information System), 2003

Veziroglu T.N. and Barbir F., *Hydrogen: The Wonder Fuel*, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 17, No. 6 (1992), 391-404

Viano M., Stroud R.M., Gibbons P.C., McDowell A.F., M.S. Conradi, and Kelton K.F., *Phys Rev B 51*, 1995, 12026

Vortmeyer, D., and K. Michael, *The Effect of Non-Uniform Flow Distribution on Concentration Profiles and Breakthrough Curves of Fixed Bed Adsorbents*, Chem. Eng. Sci., 40, 2135, 1985

Wang K. et al., *Study of Isothermic Heat of Adsorption and Activation Energy for Surface Diffusion of Gases on Activated Carbon Using Equilibrium and Kinetics Information*, Separation and Purification Technology, 34, 165-176, 2004

Winterberg, M., and E. Tsotsas, *Impact of Tube-to-Particle-Diameter Ratio on Pressure Drop in Packed Beds*, AIChE J., 46, 1084 2000

Zemansky M. and Dittman R., *Heat and Thermodynamics*, 7<sup>th</sup> Edition, The McGraw Hill Companies, Inc., NY, USA, 1997

Zhan L. et al., *A Linear Comprehensive Adsorption Model of Hydrogen on Super Activated Carbon under Supercritical Conditions*, J. Coll. Interface Sci., 250, 63-66, 2002

Zhan L. et al., *Improvements of the DA Equation for Application in Hydrogen Adsorption at Supercritical Conditions*, J. Supercritical Fluids, 28, 37-45, 2004

Zhou L. and Zhou Y., *Linearization of Adsorption Isotherms for High-Pressure Applications*, Chem. Eng. Sci., 53, 2531-2536, 1998

Zhou L., Zhou Y., Bai S., Lü C., Yang B., *Determination of the Adsorbed Phase Volume and its Application in Isotherm Modeling for the Adsorption of Supercritical Nitrogen on Activated Carbon*, J. Coll. Int. Sci., 239, 33-38, 2001

Zhou Li et al., *A Comparative Study of Hydrogen Adsorption on Superactivated Carbon versus Carbon Nanotubes*, Int. J. Hydrogen Energy, 29, 475-479, 2004

Zhou Li, *Progress and Problems in Hydrogen Storage Methods*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 9, 395-408, 2005

Zhou Li., and Zhou Y. *Linearization of Adsorption Isotherms for High-Pressure Applications*. Chem. Eng. Sci., 53(14), 2531-2536, 1998

Zhou Li, Zhou Y., Sun Y., *Enhanced Storage of Hydrogen at the Temperature of Liquid Nitrogen*, Int. J. Hydrogen Energy, 29, 319-322, 2004

Zhu D., Wang S., Experimental Investigation of Contact Resistance in Adsorber of Solar Adsorption Refrigeration, *Solar Energy*, 73: 177-185, 2002

Zimmermann W., Keller J.U., *A New Calorimeter for Simultaneous Measurement of Isotherms and Heats of Adsorption*, 405, 31-41, 2003



## Annexe A : Liste des figures

Figure I-1. Schéma de principe d'une pile à combustible PEMFC .....	26
Figure I-2. Emission de CO <sub>2</sub> de carburants conventionnels [Das, 2002].....	27
Figure I-3. Volume de 4 kg d'hydrogène compactés de différentes façons, et comparés relativement à la taille d'une voiture [Schlapbach, 2001].....	29
Figure I-4. Travail de compression adiabatique en fonction de la pression finale dans les cas de l'hydrogène et du méthane [resselhaus, 1999] .....	31
Figure I-5. Travail de compression d'après différentes hypothèses : .....	33
Figure I-6. Compresseurs à flux radial (multi-étages) .....	33
Figure I-7. Le cycle de Linde pré-refroidi à l'azote liquide [Zemansky, 1997] .....	36
Figure I-8. Courbe d'inversion de Joule-Thomson pour l'hydrogène [Zemansky, 1997] .....	36
Figure I-9. Quantité d'hydrogène stockée par unité de volume et de masse. Comparaison des performances des hydrures métalliques, des nanotubes de carbone, pétrole et autres hydrocarbures [Schlapbach, 2001].....	39
Figure I-10. Coût du stockage d'hydrogène par compression [Tzimas, 2003] .....	41
Figure I-11. Coûts des procédés de stockage en compression (rouge) et sous forme liquide (bleu) pour des stockages à court terme (1-3 jours) et à long terme (30 jours) [Pedro et Putsche, 1999] .....	42
Figure II-1. Classification des différents types d'isothermes d'adsorption selon Brunauer <i>et al.</i> [Brunauer, 1940] .....	48
Figure II-2. Schéma du potentiel de migration moléculaire à la surface de l'adsorbant, E <sub>a</sub> représente l'énergie d'activation de la diffusion, H l'énergie de désorption en phase gaz et δ est la distance entre deux sites d'adsorption [Jen et Yang, 1998] .....	54
Figure II-3. Capacité d'adsorption mesurée des différents matériaux nanostructurés [] .....	55
Figure II-4-a. Structure poreuse des charbons actifs dans la forme granulaire [David, 2005] .....	57
Figure II-5. Capacité d'adsorption de l'hydrogène à 10 bars en fonction des volumes microporeux déterminés à l'azote et au CO <sub>2</sub> [Texier-Mandoki et al., 2004].....	60
Figure II-6. Relation entre la capacité d'adsorption de l'hydrogène à 77 K en fonction de la surface spécifique des matériaux. La pente est de $1,91 \times 10^{-3}$ wt%.m <sup>2</sup> .g [Panella et al., 2005].....	61
Figure II-7. Isothermes d'adsorption linéarisées de l'hydrogène sur un charbon super activé [Zhan et al, 2002] .....	66

Figure III-1. Schéma du dispositif expérimental pour la mesure dynamique de température et de pression au sein du lit adsorbant.....	72
Figure III-2. Débitmètre massique Bronkhorst (modèle F-122M-FAB-88-V).....	73
Figure III-3. Diagramme général de l'interface .....	75
Figure III-4. Diagramme détaillé de l'interface pour les deux grandes sous étapes utilisées..	76
Figure III-5. Diagramme de l'étape correspondant au remplissage du réservoir.....	77
Figure III-6. Face avant de l'étape correspondant au remplissage du réservoir .....	78
Figure III-7. Diagramme de la méthode numérique découplée .....	82
Figure III-8. Schéma du lit fixe ainsi que les éléments différentiels du lit avec les entrées et les sorties de flux de masse et d'énergie, et le VER de longueur caractéristique ( $l$ ) [Kast et Hohenthanner, 2000].....	83
Figure III-9. Modèle géométrique de lit. F=fluide, P=particule [Eisfeld et Schnitzlein, 2005] .....	84
Figure IV-1. Schéma du dispositif expérimental pour la détermination de la densité d'hélium [Malbrunot et al., 1997].....	93
Figure IV-2. Système Coulter SA 3100 utilisé lors des mesures de surface spécifique et de distribution de pores .....	97
Figure IV-3. Distribution de taille de pores dans le cas du charbon actif IRH3 .....	98
Figure IV-4. Cellule de mesure de la conductivité thermique de lit poreux .....	99
Figure IV-5. Signaux enregistrés lors de la mesure de la conductivité thermique de l'IRH3	100
Figure IV-6. Thermogramme expérimental avec résidus pour l'IRH3 .....	101
Figure IV-7. Exemple de corrélation obtenue dans le cas de l'IRH3 .....	103
Figure IV-8. Isothermes obtenues avec le modèle de DA modifié et expérimentales dans le cas de l'IRH3.....	105
Figure V-1. Schéma d'un flux dans un élargissement brusque [ird et al., 1960].....	111
Figure V-2. Évolution de la pression et de la température obtenue par le calcul dans le cas de l'hélium . Charge à température de paroi constante.....	118
Figure V-3. Schéma du réservoir simulé sous Fluent .....	119
Figure V-4. Evolutions des échauffements obtenus par la simulation à l'aide du logiciel Fluent et par le calcul à l'aide de l'équation V-20 lors d'un remplissage adiabatique de l'enceinte vide à l'hydrogène, $Q_m=10^{-4}$ kg/s et $P(80s)=7.5 \times 10^6$ Pa .....	120
Figure V-5. Evolutions numériques des températures obtenues par la simulation à l'aide du logiciel Fluent et par le calcul à l'aide de l'équation V-20 et la pression en fonction du temps lors d'un remplissage adiabatique de l'enceinte vide à l'hélium, $Q_m=10^{-4}$ kg/s..	121

Figure V-6. Profil simulé de l'évolution temporelle de la température moyenne dans le cas de l'hélium .....	122
Figure V-7. Profils du débit volumique pour différentes valeurs de la consigne de régulations dans le cas du remplissage d'une enceinte vide à l'hydrogène à 100 bars.....	124
Figure V-8. Evolutions temporelles expérimentales de température dans une enceinte vide dans le cas d'un remplissage à l'hydrogène à 100 bars avec un débit d'alimentation de $9.2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ .....	125
Figure V-9. Illustration de la méthode de détermination du temps de remplissage dans le cas d'un remplissage à 100 bars d'une enceinte vide à l'hydrogène avec une consigne de débit de $9.2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ .....	126
Figure V-10. Etude expérimentale de l'influence de valeur de consigne du débit d'entrée sur la pression de remplissage pour une pression de charge de 100 bars dans le cas du remplissage d'une enceinte vide à l'hydrogène .....	127
Figure V-11. Etude expérimentale de l'influence de valeur de consigne du débit d'entrée sur la température au point T3 pour une pression de charge de 100 bars dans le cas du remplissage d'une enceinte vide à l'hydrogène .....	128
Figure V-12. Influence de la pression de remplissage à l'hydrogène sur la température au centre du réservoir (point T3) dans le cas d'un réservoir vide et pour un débit d'entrée de $1,75 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$ .....	129
Figure V-13. Contours de température obtenus par la simulation Fluent du remplissage d'un réservoir vide à l'hydrogène à 100 bars avec un débit de $12,7 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ ou $10^{-4} \text{ kg/s}$ sous conditions standard (cliché à 40 s).....	130
Figure V-14. Profils expérimentaux de température lors du remplissage à l'hélium d'un réservoir vide à 100 bars avec un débit de $7 \times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$ .....	131
Figure V-15. Evolutions expérimentales de la pression pour trois valeurs de débit d'hélium lors du remplissage d'un réservoir vide à 100 bars.....	132
Figure V-16. Evolutions expérimentales de la température au centre du réservoir (point T3) pour trois valeurs de débit d'hélium lors du remplissage d'un réservoir vide à 100 bars .....	133
Figure V-17. Profils expérimentaux de températures obtenus lors d'un remplissage du réservoir à lit fixe à l'hydrogène à 100 bars avec un débit de $12.7 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ .....	136
Figure V-18. Evolutions expérimentales de la pression en fonction du temps pour le remplissage du réservoir à lit fixe à l'hydrogène à 100 bars pour trois valeurs de débit.....	137

Figure V-19. Evolutions expérimentales de la température au centre du réservoir à lit fixe en fonction du temps pour le remplissage à l'hydrogène à 100 bars pour trois valeurs de débit.....	138
Figure V-20. Evolutions expérimentales de la pression au cours du temps pour deux valeurs de pression de charge et pour un même débit d'hydrogène de $9.2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ .....	139
Figure V-21. Evolutions expérimentales de la température au centre du réservoir (point T3) au cours du temps pour deux valeurs de pression de charge et pour un même débit d'hydrogène de $9.2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ .....	140
Figure V-22. Evolutions expérimentales de pression obtenues lors de remplissages à l'hélium de réservoir à lit fixe à 100 bars .....	142
Figure V-23. Evolutions expérimentales de température au centre du réservoir (point T3) obtenues lors de remplissages à l'hélium de réservoir à lit fixe à 100 bars .....	142
Figure V-24. Profils expérimentaux de température au centre du réservoir (point T3) obtenus lors de remplissages à l'hydrogène et à l'hélium du réservoir à lit fixe à 100 bars avec des débits de $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ .....	144
Figure V-25. Profils expérimentaux de pression obtenus lors de remplissages à l'hydrogène d'un réservoir à lit fixe adsorbant pour deux températures initiales de lit ( $P_{\text{ch}}=100 \text{ bars}$ , débit= $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ ).....	146
Figure V-26. Profils expérimentaux de température au centre du réservoir (point T3) obtenus lors de remplissages à l'hydrogène d'un réservoir à lit fixe adsorbant pour deux températures initiales de lit ( $P_{\text{ch}}=100 \text{ bars}$ , débit= $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ ).....	146
Figure V-27. Profils d'évolutions temporelles du débit pour deux valeurs de température de lit .....	147
Figure V-28. Schéma de la géométrie 2D axisymétrique utilisée lors des simulations Fluent .....	148
Figure V-29. Mesure de la température à 1 cm en aval de la vanne micrométrique de régulation du débit dans le cas d'une charge à l'hydrogène .....	150
Figure V-30. Comparaison des évolutions temporelles de température mesurées et simulées dans le cas d'un remplissage à l'hydrogène ( $P_{\text{ch}}=100 \text{ bars}$ , débit = $9.2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ ) .....	151
Figure V-31. Profil radial de température à mi-hauteur dans le réservoir .....	152
Figure V-32. Contour simulé de température à 200 s obtenu lors d'un remplissage à 100 bars d'hydrogène à $9.2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ .....	153
Figure V-33. Contour simulé du puits de masse à 200 s obtenu lors d'un remplissage à 100 bars d'hydrogène à $9,2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ .....	154

Figure V-34. Comparaisons des profils d'évolutions temporelles de la densité (a) et de la température (b) au centre du réservoir dans le cas de remplissages de réservoir à lit fixe : (i) de type IRH3, (ii) en supposant l'adsorption athermique et (iii) en supposant l'adsorption nulle.....	155
Figure VI-1. Schéma de la géométrie 2D axisymétrique utilisée lors des simulations Fluent .....	163
Figure VI-2. Evolutions temporelles de température au centre du réservoir pour deux valeurs de conductivité thermique effective du lit lors de remplissages à 100 bars avec un débit constant de $10^{-4}$ kg/s d'un réservoir à lit fixe d'IRH3 à l'hydrogène.....	166
Figure VI-3. Contours de température adimensionnelles à 200 s obtenus pour deux valeurs de conductivité thermique effective du lit lors d'un remplissage à 100 bars avec un débit constant de $10^{-4}$ kg/s d'un réservoir à lit fixe d'IRH3 à l'hydrogène [(a) $\lambda=0.33$ W/m/K ; (b) $\lambda=2$ W/m/K] .....	167
Figure VI-4. Profil radial de la capacité d'adsorption à 200 s et $z=0.5$ pour deux valeurs de la conductivité thermique effective du lit d'IRH3 lors d'un remplissage à 100 bars .....	168
Figure VI-5. Profils de débit massique pour deux valeurs de température de gaz injecté ( $P_{ch}=100$ bars, $Q_m=10^{-4}$ kg/s) .....	170
Figure VI-6. Contour de densité adimensionnelle à 200 s (soit $\tilde{\tau} = 0.78$ ) pour une température d'alimentation de 233 K ( $P_{ch}=100$ bars, $Q_m=10^{-4}$ kg/s) .....	170
Figure VI-7. Evolutions temporelles de la température adimensionnelle au centre du réservoir pour deux valeurs de température d'alimentation ( $P_{ch}=100$ bars, $Q_m=10^{-4}$ kg/s).....	171
Figure VI-8. Profils temporels de température au sein du lit poreux pour une température de paroi constante et égale à 233 K et une conductivité effective de 0.33 W/m/K ( $P_{ch}=100$ bars, $Q_m=10^{-4}$ kg/s).....	173
Figure VI-9. Profils temporels de température au centre du réservoir obtenus lors de remplissages à 100 bars avec un débit constant de $10^{-4}$ kg/s pour deux valeurs de conductivité thermique effective du lit et deux valeurs de température de parois.....	175
Figure VI-10. Réseau d'isothermes d'adsorption du charbon actif AX21.....	178
Figure VI-11. Profils simulés de températures adimensionnelles en fonction du temps adimensionnel calculés lors de remplissages de réservoirs en présence des charbons IRH3 et AX21 pour deux températures d'alimentation .....	179
Figure VI-12. Schéma du réservoir et des disques formant le diffuseur thermique interne...	181
Figure VI-13. Schéma d'un module élémentaire formant la géométrie 2D axisymétrique utilisée lors des simulations à l'aide du logiciel Fluent .....	181

Figure VI-14. Profil de pression imposé à l'entrée lors des simulations 2D axisymétriques	183
Figure VI-15. Profils temporels de température moyenne en fonction du nombre de disques .....	184
Figure VI-16. Evolutions temporelles de la puissance dissipée par les disques et la paroi latérale du réservoir pour deux valeurs du nombre de disques .....	185
Figure VI-17. Evolutions temporelles du taux de saturation pour les différentes valeurs du nombre de disques .....	186
Figure VI-18. Masse stockée à 200 s en fonction de la valeur du rapport H/L.....	187
Figure VI-19. Profils temporels de température moyenne au sein du volume poreux pour deux valeurs de la conductivité thermique effective du lit fixe et H/L=1/3 .....	188
Figure VI-20. Profils temporels de quantité adsorbée pour deux valeurs de la conductivité thermique effective du lit fixe et H/L=1/3 .....	189
Figure VI-21. Schéma du réservoir 3D et de la géométrie utilisée lors des simulations en 3D avec Fluent .....	190
Figure VI-22. Schéma d'un demi-étage en 2D et des conditions aux parois utilisées lors des simulations .....	191
Figure VI-23. Maillage d'une face dans le plan xy transverse.....	192
Figure VI-24. Contours de température dans le plan méridien vertical (xz) à y=0 et à 200 s	193
Figure VI-25. Contours de température dans le plan horizontal (xy) à z=0.5 et à 200 s .....	194

## **Annexe B : Liste des tableaux**

Tableau I-A. Objectifs techniques du DOE pour les systèmes embarqués de stockage de l'hydrogène .....	24
Tableau I-B. Les différents types de piles à combustible .....	25
Tableau I-C. Propriétés thermo-physiques de différents carburants .....	28
Tableau II-A. Comparaison des phénomènes de physisorption et de chimisorption .....	47
Tableau II-B. Estimation du nombre de Knudsen à 80°C et 5 atm.....	53
Tableau II-C. Caractéristiques structurelles et capacités de stockage d'hydrogène à 77K et 12 bars [David, 2005].....	58
Tableau II-D. Quelques caractéristiques des charbons [Texier-Mandoki et al., 2004].....	59
Tableau IV-A. Mesures de la surface spécifique et du volume total poreux .....	97
Tableau IV-B. Mesures de conductivités thermiques des différents matériaux sous air .....	101

Tableau IV-C. Mesures de perméabilité et du coefficient d'inertie de différents matériaux.	103
Tableau IV-D. Valeurs des constantes introduites dans le modèle .....	106
Tableau V-A. Fraction volumique de la seconde phase et volume total injecté pour deux valeurs de consigne dans le cas de remplissages à l'hydrogène à 10 MPa .....	124
Tableau V-B. Paramètres moyens d'une expérience standard .....	112
Tableau V-C. Récapitulatif des données expérimentales pour le remplissage à l'hydrogène d'un réservoir vide à 100 bars .....	128
Tableau V-D. Récapitulatif des données expérimentales obtenues lors de remplissage à l'hélium d'une enceinte vide à 100 bars pour trois valeurs de débit.....	133
Tableau V-E. Récapitulatif des données expérimentales pour des remplissages de réservoir à lit fixe adsorbant à l'hydrogène et à 100 bars pour trois valeurs de débit.....	138
Tableau V-F. Récapitulatif des données expérimentales lors de remplissages à l'hélium et à l'hydrogène du réservoir à lit fixe à 100 bars et à $5 \times 10^{-4}$ m <sup>3</sup> /s et $7 \times 10^{-4}$ m <sup>3</sup> /s respectivement.....	144
Tableau V-G. Récapitulatif des données expérimentales lors de remplissages à l'hydrogène du réservoir à lit fixe à 100 bars et à $5 \times 10^{-4}$ m <sup>3</sup> /s pour deux températures initiales du lit fixe .....	147
Tableau VI-A. Récapitulatif des caractéristiques des charbons actif IRH3 et « AX21 » et des valeurs de température d'alimentation et de paroi et de conductivité thermique choisies .....	162
Tableau VI-B. Capacité moyenne d'adsorption à 200 s pour deux valeurs de conductivité thermique.....	169
Tableau VI-C. Tableau récapitulatif des données numériques obtenues pour deux valeurs de température d'alimentation lors de remplissages à 100 bars à l'aide d'un débit constant de $10^{-4}$ kg/s .....	171
Tableau VI-D. Tableau récapitulatif des données numériques pour deux valeurs de conductivité thermique effective du lit adsorbant et de température de parois obtenues lors de remplissages à 100 bars avec un débit constant de $10^{-4}$ kg/s.....	176
Tableau VI-E. Récapitulatif des caractéristiques du charbon actif utilisé nommé « charbon AX21 » .....	178
Tableau VI-F. Récapitulatif des données numériques obtenues pour les charbons actifs IRH3 et AX21 pour deux températures d'alimentation .....	180
Tableau VI-G. Tableau des dimensions du réservoir considéré.....	182

Tableau VI-H. Masses stockées et adsorbées total de remplissage et à 200 s pour les différents valeurs du nombre de disques pour des remplissages à 100 bars et 233 K.....	187
Tableau VI-I. Masses stockées et adsorbées à 200 s et 600 s pour deux valeurs de conductivité thermique effective du lit poreux .....	189
Tableau VI-J. Comparaison des cas avec et sans tubes de refroidissement.....	194







## **Résumé:**

Le cadre de cette étude est le stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbon actif sous pression à température ambiante. Cette thèse porte sur les effets thermiques intervenant lors des remplissages à l'hydrogène de réservoirs à lit fixe adsorbant. La partie expérimentale a été effectuée au LIMHP et l'étude numérique à l'aide du logiciel Fluent a été menée au LEGI à Grenoble. Un dispositif expérimental permettant la mesure dynamique de champs de températures et de pression a été mis en place. Une étude expérimentale des effets thermiques au sein du lit en fonction du débit et de la température du lit fixe a été faite pour le gaz hydrogène. Une étude comparative a été faite avec l'hélium. Ensuite une validation des simulations, à l'aide du logiciel Fluent, de remplissages de réservoirs à lit fixe adsorbant a été effectuée par comparaisons des résultats expérimentaux et numériques. Puis des simulations prédictives des effets thermiques ont été faites pour différentes valeurs de la conductivité thermique effective du lit, de températures de parois et de température initiale du lit. L'étude de dissipateurs thermiques internes a été menée à l'aide du logiciel Fluent sur des réservoirs de volume plus important en géométrie 3D. L'augmentation de la conductivité effective du lit permet d'améliorer significativement la quantité stockée par adsorption lorsque les températures du gaz entrant et des parois sont relativement basses, de l'ordre de 233 K. L'étude de dissipateur thermique, sous forme de d'empilements de disques, a montré qu'il existe un nombre optimal de disques.

## **Abstract :**

This work presents an experimental and numerical investigation of the thermal effects occurring during the charge of adsorbent fixed bed tank. The influence of these thermal effects, which result from the exothermal character of the adsorption process and the pressure forces work, on the storage capacity is specially analysed. An experimental setup allowing the dynamic measurements of the temperature and pressure profiles has been used. Then the numerical protocol, with the Fluent software, has been validated by comparison of the simulated pressure, flow rate and temperature fields in the tank with the results obtained from an experimental investigation carried out the dynamic storage. Several predictive simulations have been carried out in order to study the effect of the boundary conditions, as the wall temperature or effective thermal conductivity of the porous bed, on the storage capacity of the reservoir. We searched the optimal geometry of an interbed thermal dissipater for a given industrial tank. To do this we made vary the H/L ratio, which represents the ratio of the height of an elementary stage and the total length of the tank. We could determine an optimal geometry which corresponds to the value 1/3 of the ratio H/L. From this optimum we studied the effect of five additional cooling tubes on the tank storage capacity. The stored mass is 15 % higher than that obtained without these tubes.