



HAL
open science

**Développement d'un outil de conception de
micro-réseaux énergétiques mixtes
électricité/hydrogène : prise en compte de l'impact
écologique par analyse de cycle de vie**

Olivier Lefranc

► **To cite this version:**

Olivier Lefranc. Développement d'un outil de conception de micro-réseaux énergétiques mixtes électricité/hydrogène : prise en compte de l'impact écologique par analyse de cycle de vie. Autre [cond-mat.other]. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2021. Français. NNT : 2021INPT0088 . tel-04186359

HAL Id: tel-04186359

<https://theses.hal.science/tel-04186359v1>

Submitted on 23 Aug 2023

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
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Composants

Présentée et soutenue par :

M. OLIVIER LEFRANC

le lundi 12 juillet 2021

Titre :

Développement d'un outil de conception de micro-réseaux énergétiques mixtes électricité/hydrogène - Prise en compte de l'impact écologique par analyse de cycle de vie

École doctorale :

Génie Electrique, Electronique, Télécommunications (GEETS)

Unité de recherche :

Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (LAPLACE)

Directeurs de Thèse :

M. HENRI SCHNEIDER

M. CHRISTOPHE TURPIN

Rapporteurs :

M. FERMIN CUEVAS, UNIVERSITE PARIS-EST MARNE LA VALLEE

M. SERGE PIERFEDERICI, UNIVERSITE LORRAINE

Membres du jury :

MME MANUELA SECHILARIU, UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE COMPIEGNE, Présidente

M. CHRISTOPHE TURPIN, TOULOUSE INP, Membre

M. DAVID CHAPELLE, UNIVERSITE DE BOURGOGNE, Membre

M. HENRI SCHNEIDER, TOULOUSE INP, Membre

MME CATHERINE AZZARO-PANTEL, TOULOUSE INP, Invitée

M. THIERRY SCHULLER, UNIVERSITE PAUL SABATIER, Invité

Résumé de la thèse

Pour répondre aux enjeux environnementaux, le développement de sources d'énergie primaires peu émettrices de gaz à effet de serre est une nécessité. En ce sens, des technologies permettant la génération d'électricité peu carbonée se sont développées durant ces 2 dernières décennies. En particulier, les technologies renouvelables connaissent un essor important avec une forte augmentation du nombre d'installations solaires photovoltaïques et éoliennes. Ces sources de production décentralisées entraînent le développement de systèmes de stockage permettant de pallier leurs intermittences et leurs fluctuations.

Parmi les technologies de stockage énergétique disponibles, l'hydrogène apparaît comme un candidat intéressant. La combinaison électrolyseur – stockage – pile à combustible est souvent reportée dans la littérature scientifique, mais il est aussi possible de brûler l'hydrogène plutôt que de le retransformer en électricité. L'objet de l'étude est un micro-réseau comprenant un générateur photovoltaïque, un stockage par batterie et un stockage hydrogène couplé à des brûleurs pour fournir de la chaleur et de l'électricité à un bâtiment isolé.

Les travaux de cette thèse s'articulent en deux grandes parties. La première partie est une partie qui traite de la modélisation des différents éléments du micro-réseau. Les modèles techniques et économiques utilisés pour simuler le système sont présentés. En particulier, des modèles semi-empiriques sont développés pour deux technologies : un électrolyseur PEM et un réservoir d'hydrure métallique de type AB5. Ces modèles, obtenus par analogie électrique, s'appuient sur une base de données expérimentales obtenues à différentes conditions opératoires. Les différents paramètres des modèles sont obtenus par correspondance modèle/expérience. Les modèles techniques sont ensuite implémentés dans un outil de simulation que nous utilisons pour concevoir et optimiser le dimensionnement d'un microgrid.

Dans un second temps, la question du dimensionnement des différents éléments du micro-réseau est abordée à travers deux cas d'étude. Le premier cas d'étude est un refuge de montagne isolé dans les Pyrénées. Nous supposons que le refuge est alimenté par trois sources d'énergie conventionnelles : le bois pour chauffer le bâtiment, le propane pour cuisiner et le diesel pour fournir de l'électricité. Nous proposons de fournir la totalité de cette énergie avec le micro-réseau étudié dans nos travaux. Le dimensionnement technico-économique du micro-réseau permet d'estimer le coût de l'énergie et de le comparer à une solution conventionnelle. Nous réalisons également une analyse de cycle de vie des éléments du micro-réseau. Cette analyse de cycle de vie a pour objectif de comparer les émissions de gaz à effet de serre émises par la fabrication et l'installation du micro-réseau avec les émissions de la solution conventionnelle « bois-propane-diesel ».

Le second cas d'étude porte sur une maison familiale isolée du réseau central dans la campagne Occitane. Nous réalisons un dimensionnement pour lequel les résultats des analyses de cycle de vie peuvent directement influencer le dimensionnement du micro-réseau. Nous montrons à travers différents choix de dimensionnement que l'optimum économique n'est pas nécessairement un optimum écologique. Ce cas d'étude a pour but de montrer qu'une analyse de cycle de vie, ou a minima une estimation de l'impact écologique d'une solution dimensionnée, offre des informations intéressantes d'aide à la prise de décision.

Abstract

To meet environmental challenges, the development of low-carbon energy production technologies is crucial. In this context, alternative energy resources are being utilized largely to generate power in recent years. In particular, solar power and wind energy are experiencing a significant growth. In order to overcome their intermittences and their fluctuations, energy storage solutions need to be developed.

Among the energy storage technologies available, hydrogen appears to be an interesting candidate. More precisely, an electrolyzer combined with a hydrogen storage and a fuel cell is often studied to store and reconstitute electrical energy when needed. However, hydrogen can also be burned to provide space heating and cooking. The microgrid that we are studying is composed of solar panels, battery storage and hydrogen storage coupled with burners to provide heat and electricity to an isolated building.

This work is divided in two parts. The first part focuses on the modeling of the microgrid. In particular, we develop semi-empirical models for two technologies: a PEM electrolyzer and an AB5 metal hydride storage for hydrogen. An experimental plan is designed at varying operating conditions for both components. Once the experimental database obtained, we try to find adequate parameters for the models by fitting the model with experimental curves. The technical models are then implemented in a simulating tool that we use to conceive and optimize the sizing of a microgrid.

Two case studies are explored in this work. The first one is an isolated mountain shelter in the Pyrenees. A mountain shelter energy can be supplied by three conventional sources: wood for space heating, propane for cooking and a diesel generator for electricity. We try to size a microgrid to provide all the energy needed for the shelter without conventional fuels. Then, we make a life cycle analysis to describe the environmental impacts of the microgrid by taking into account the four life stages that are manufacturing, transportation, use and end-of-life. The aim of the study is to compare the cost of energy and the amount CO₂ emitted by the microgrid with the conventional “wood-propane-diesel” solution.

The second case studied is an isolated family house in Occitania (French region) countryside. In this case, the environmental impacts of the microgrid will be a criterion of sizing. The results obtained shows that the most cost-efficient sizing is not necessarily the most ecological. The aim of the study is to show that the estimation of the amount of greenhouse gases emitted by a microgrid can be an interesting information for decision-making.

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (LAPLACE) à l'École Nationale Supérieure d'Électronique, Electrotechnique, Informatique, Hydraulique et Télécommunications (ENSEEIH) de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT), au sein du Groupe de recherche en Énergie Électrique et SYStémique (GENESYS). Le financement de la thèse s'est fait en partie grâce à des fonds ministériels, aux fonds propres du laboratoire et dans le cadre du projet industriel HYSA, avec un apport de l'IRT Saint Exupéry.

Avant toute chose, merci à Henri d'avoir accepté ma candidature et de m'avoir accueilli au sein de l'équipe. Merci d'avoir toujours été là pour m'aider tant sur le scientifique que moral. Tu as été un exemple pour moi tout au long de ma thèse. Merci à Christophe pour tout l'apport scientifique et pour toute la confiance que tu m'as accordé. Ta passion communicative autour de l'hydrogène m'a permis de mobiliser les ressources nécessaires pour aller au bout de cette thèse.

Merci à Catherine Azzaro-Pantel, Professeur au LGC de Toulouse de m'avoir formé sur les méthodes d'estimation d'impact environnementaux par Analyse de Cycle de Vie. Et merci à Ravi pour tout son sur ce sujet travail en tant que stagiaire. Merci à Laurent Selle et à François Müller, Professeur et doctorant à l'IMFT pour votre expertise sur la combustion de l'hydrogène et pour votre bienveillance et votre gentillesse.

Merci à tous les membres de la plateforme hydrogène pour votre aide sur la partie technique et expérimentale. Merci à Olivier, Matthieu, Thomas, Loïc, Claude, Mélanie, Eric, Emilie, Bruno et Sylvain qui m'ont tant apporté. Merci à Yazan pour toute la formation à l'enseignement et pour ces incroyables TP circuit électrique fortes puissances.

Et je tiens tout particulièrement à remercier l'équipe du bureau E404 avec qui j'ai passé de superbes moments de détente. Merci à Malick pour son accueil et pour m'avoir expliqué le fonctionnement du laboratoire. Merci à Léo pour ton énergie et ta bonne humeur communicative. Merci à Maël pour ta gentillesse et tous les conseils que tu as pu me donner. Merci à mon partenaire d'électrolyse de l'eau François pour ton aide et ton soutien tout au long de cette thèse.

Pour ce qui est des personnes extérieures au laboratoire, un grand merci aux membres du Toulouse Fight Club de Saint Michel avec qui j'ai pu partager ma passion des arts martiaux. Merci aux podcasts de La Sueur et aux streams de Mister MV qui m'ont accompagné tout au long des deux confinements. Sans toutes ces petites choses, je n'aurais pas pu mener ces travaux de recherche à leur terme.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : L'hydrogène au sein des micro-réseaux.....	8
I.1. Etat de l'art sur l'utilisation de l'hydrogène dans les micro-réseaux	8
I.1.1. Généralités sur les micro-réseaux énergétiques.....	8
I.1.2. L'emploi de l'hydrogène dans des micro-réseaux connectés au réseau principal	9
I.1.3. L'emploi de l'hydrogène dans des micro-réseaux isolés.....	12
I.2. L'intérêt de la combustion de l'hydrogène	13
I.2.1. La combustion de l'hydrogène aux Pays-Bas : le projet Power-to-gas in Rozenburg et le village Stad aan 't Haringvliet	14
I.2.2. L'hydrogène pour la cuisine dans une application isolée : le projet SELF	15
I.2.3. La combustion de l'hydrogène pour faire du « clean cooking »	16
I.2.4. La combustion de l'hydrogène au Royaume-Uni : projet H21	18
I.2.5. L'acceptation de l'hydrogène par la population	20
I.3. Un micro-réseau isolé renouvelable pour fournir de l'électricité et de la chaleur par combustion d'hydrogène	22
I.3.1. Présentation des différentes briques technologiques du micro-réseau	22
I.3.2. Les besoins énergétiques des bâtiments	23
I.4. Les hypothèses simplificatrices d'un problème de dimensionnement de micro-réseau	24
I.4.1. Généralités sur les données d'entrée d'un problème de simulation et de dimensionnement de micro-réseau énergétique	24
I.4.2. Les incertitudes sur les données d'entrée météorologiques, économiques et sur les charges énergétiques d'un micro-réseau	25
I.4.3. La maîtrise de la demande en énergie : DSM (demand-side management)	26
I.4.4. La gestion des flux d'énergie dans le micro-réseau : l'EMS (Energy Management system).27	
Conclusion du Chapitre I	28
Chapitre II : Modélisation technique du micro-réseau	29
II.1. La modélisation de la production photovoltaïque.....	29
II.1.1. Le calcul de l'irradiation solaire sur les panneaux	29
II.1.2. Le modèle électrique du panneau photovoltaïque.....	31
II.2. La modélisation des batteries par le modèle pseudo-dynamique de Tremblay-Dessaint	33
II.3. La modélisation du stockage de l'hydrogène sous pression	37
II.4. La modélisation des brûleurs d'hydrogène.....	38
Conclusion du Chapitre II	39
Chapitre III : Etude expérimentale et modélisation d'un électrolyseur d'eau de technologie PEM (Proton Exchange Membrane)	40
III.1. Présentation générale de l'électrolyseur PEM.....	40

III.1.1. Généralités sur l'électrolyse de l'eau	40
III.1.2. Principe de fonctionnement d'un électrolyseur PEM	40
III.1.3. L'électrolyseur PEM en pratique.....	44
III.2. Le choix du modèle et les hypothèses de travail	45
III.2.1. Les objectifs du modèle développé	45
III.2.2. Le choix de l'approche de modélisation	45
III.2.3. Les hypothèses de modélisation.....	46
III.3. Le modèle quasi-statique par analogie électrique d'un électrolyseur PEM.....	46
III.3.1. Aspects thermodynamiques de la réaction d'électrolyse	46
III.3.2. L'expression de la tension aux bornes de l'électrolyseur	48
III.3.3. Le calcul de la tension réversible à différentes conditions opératoires	49
III.3.4. Le calcul de la surtension d'activation	50
III.3.4. La surtension liée aux pertes électriques	53
III.3.5. La surtension liée aux pertes par diffusion des espèces	54
III.4. Banc d'essais pour valider le modèle proposé.....	56
III.4.1. Le circuit électrique	56
III.4.2. La partie fluidique.....	56
III.4.3. La partie thermique	56
III.4.4. Autres éléments	57
III.5. Outils de caractérisation.....	58
III.5.1. Courbe de polarisation	58
III.5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) à hautes fréquences	61
III.6. Identification paramétrique et résultats de modélisation	62
III.6.1. L'algorithme CMA-ES (Covariance Matrix Adaptation Evolution Strategy).....	63
III.6.2. Résultats de modélisation	64
III.6.3. Simplification du modèle : linéarisation et interpolation linéaire en fonction de T et P....	70
III.6.4. Simplification du modèle : intégration à l'outil de simulation du micro-réseau isolé.....	73
Conclusion du Chapitre III	75
Chapitre IV : Etude expérimentale et modélisation d'un réservoir d'hydrure métallique de type LaNi5	76
IV.1. Le stockage d'hydrogène et ses applications	76
IV.1.1. Le stockage gazeux sous pression	76
IV.1.2. Le stockage sous forme liquide	77
IV.1.3. Le stockage de l'hydrogène cryo-compressé.....	78
IV.1.4. Le stockage par physisorption	79
IV.1.5. Le stockage par hydrure	79

IV.1.6. Conclusion de l'étude bibliographique	82
IV.2. La thermodynamique et la formation d'un hydrure métallique.....	85
IV.2.1. Les courbes Pression-Composition-Température (PCT) et la formation de l'hydrure	85
IV.2.2. La loi de Van 't Hoff et les grandeurs thermodynamiques	86
IV.2.3. Les courbes PCT réelles	88
IV.2.3. Les méthodes pour réaliser des diagrammes PCT isothermes	89
IV.3. Les familles d'hydrures métalliques et les critères de choix d'un hydrure	92
IV.3.1. Les principales familles d'hydrure métalliques.....	92
IV.3.2. Les critères de choix d'un hydrure	93
IV.4. La modélisation d'un hydrure métallique	94
IV.4.1. La modélisation OD d'un hydrure dans la littérature	95
IV.4.2. Le modèle par analogie électrique d'un réservoir d'hydrure métallique de type LaNi ₅	98
IV.5. Installation expérimentale et plan d'expérience	103
IV.5.1. Présentation du banc d'essais	103
IV.5.2. Courbe caractéristique de charge et de décharge d'un hydrure	105
IV.5.3. Les plans d'expériences	108
IV.5.4. Identification paramétrique	110
IV.6. Résultats de simulation	111
IV.6.1. Résultat de l'identification paramétrique au cours des décharges	111
IV.6.2. Résultat de l'identification paramétrique au cours d'une charge	116
IV.7. Critique du modèle et perspectives	117
IV.7.1. Les limites de la fonction normale pour modéliser la capacité non-linéaire : modélisation d'un second réservoir.....	117
IV.7.2. Perspectives	118
Conclusion du Chapitre IV	119
Chapitre V : Dimensionnement d'un micro-réseau selon des critères économiques et écologiques .	120
V.1. La chaîne de conversion de l'énergie	120
V.2. Les critères de performance d'un micro-réseau énergétique	121
V.2.1. Le critère de fiabilité	121
V.2.2. Le critère de performance économique	122
V.3. L'optimisation du dimensionnement par une métaheuristique de nichage : la méthode clearing.....	124
V.3.1. La fonction objectif et les techniques d'optimisation.....	124
V.3.2. Optimisation par une métaheuristique de nichage : le clearing.....	125
V.4. Les données d'entrée	125
V.4.1. L'ensoleillement, la température et la pression	126

V.4.2. Les besoins énergétiques du refuge	126
V.5. Les résultats de dimensionnement	127
V.5.1. Résultats d'optimisation.....	127
V.5.2. Etude du point de dimensionnement retenu : 0,5 % de LPSP	130
V.6. L'analyse de cycle de vie du micro-réseau	137
V.6.1. L'analyse de cycle de vie.....	137
V.6.2. Etape 1 : définition des objectifs et du champ d'étude, une ACV pour comparer deux solutions pour fournir de l'énergie à un refuge isolé	138
V.6.3. Etape 2 : analyse de l'inventaire de cycle de vie des différents éléments du micro-réseau	138
V.6.4. Etape 3 : évaluation de l'impact	142
V.6.5. Etape 4 : interprétation des résultats d'évaluation	143
V.7. Le dimensionnement du micro-réseau pour une maison isolée en Occitanie.....	144
V.7.1. Les critères de dimensionnement	145
V.7.2. La fonction objectif et les variables d'optimisation.....	145
V.7.3. Les données d'entrée du problème.....	146
V.7.4. Les résultats et interprétation	147
Conclusion du Chapitre V	151
Conclusion générale	152
Références	155
Annexes.....	175

Introduction générale

Pour se déplacer, se nourrir, se soigner mais aussi pour les loisirs, le superflu, l'humanité et principalement les pays industrialisés dépensent de plus en plus d'énergie. Le système énergétique actuel est principalement constitué de combustibles fossiles : le charbon, le pétrole et le gaz naturel (figure I.1). Ces ressources, issues de la décomposition anaérobie d'anciens êtres vivants morts et enterrés depuis plusieurs millions d'années, offrent de nombreux avantages. Elles ont une densité énergétique importante et peuvent être transportées d'un point d'extraction à un point d'utilisation assez facilement.

Depuis la seconde moitié du XX^{ème} siècle, l'humanité a exploité ces ressources frénétiquement. Leur utilisation a plus que doublé depuis 1970. Les ressources fossiles ont permis l'accomplissement d'énormes progrès. Par exemple, l'agriculture moderne s'appuie aujourd'hui sur le procédé Haber-Bosch qui nécessite du gaz naturel pour produire des engrais azotés en quantité industrielle. Les véhicules thermiques sont alimentés par du pétrole raffiné. Les réseaux électriques sont encore aujourd'hui majoritairement alimentés par des centrales à charbon [Web IEA]. Nous mangeons, nous bougeons, nous vivons avec de l'énergie fossile. Mais comme toutes ressources présentes sur Terre, les ressources fossiles existent en quantité finie.

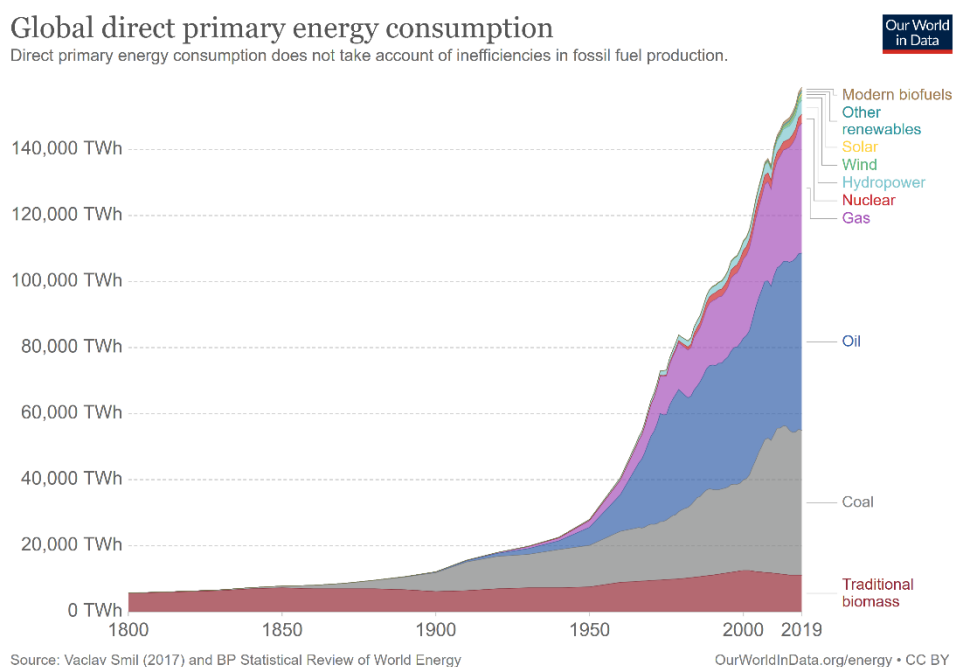


Figure I.1: Energie primaire consommée dans le monde au cours des années ([Web DATA])

La quantité de ressources extraite de la planète au cours du temps peut être modélisée par une courbe en cloche [Bardi 2009]. Cela implique que la quantité de pétrole produite passera forcément par un maximum : c'est le pic pétrolier. Ce concept apparaît pour la première fois dans une revue scientifique en 1998 [Campbell 1998]. C.J. Campbell et J.H. Laherrère prévoyaient le pic pétrolier pour la première décennie du XXI^{ème} siècle. Ils avaient cependant sous-estimé la quantité de pétrole « non-conventionnel » que les innovations techniques permettraient d'exploiter. Aujourd'hui, l'IEA prévoit que le pic de demande pétrolier aura lieu entre 2020 et 2040, mais il est en réalité très difficile de déterminer cette date avec exactitude. Une chose est cependant certaine : si nous souhaitons

conserver un niveau de vie correct, il faudra trouver une énergie de substitution aux combustibles fossiles.

Parce qu'au-delà de leur raréfaction, leur utilisation entraîne des émissions de gaz à effet de serre qui contribuent grandement au réchauffement climatique. Le GIEC, Groupe d'Expert Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat, a publié en 2018 un rapport synthétisant les conséquences du réchauffement des océans et de la surface de la Terre [IPCC 2018]. Les effets néfastes de ce phénomène sont nombreux : montée du niveau des océans, augmentation de l'intensité et de la fréquence d'événements météorologiques extrêmes, périodes de sécheresses plus nombreuses et déplacements de populations avec l'apparition de réfugiés climatiques...

Les conséquences écologiques et humaines peuvent être désastreuses et le rapport alerte sur la nécessité de limiter le réchauffement climatique à 1,5°C ou à 2°C de moyenne sur la surface terrestre par rapport à l'ère préindustrielle. Pour atteindre ce premier objectif, il faut parvenir à réduire nos émissions de CO₂ de 45% d'ici 2030. Pour le second objectif, il faut les réduire de 25% d'ici 2030.

Le tableau I.1 ci-dessous est tiré du rapport *The Carbon inequality Era* d'OXFAM et du Stockholm Environment Institute [SEI 2020] datant de septembre 2020 et compilant des données du rapport du GIEC. Au rythme d'émission actuel, il y a 50% de chance de condamner l'environnement à un réchauffement supérieur à 1,5°C dès l'année 2034. Dans ce scénario, nous disposons d'un budget de 500 GtCO₂. Pour se donner un ordre de grandeur du budget CO₂ par être humain, on peut diviser ces 500 GtCO₂ par 7,8 milliards de personnes. Chaque être humain disposerait donc d'un budget CO₂ de 64,1 tCO₂ à compter d'aujourd'hui. Selon des données statistiques nationales, l'empreinte carbone d'un français est de 11,2 tCO₂ par an [Web GOUV]. Dans les conditions actuelles de consommation énergétique (pré-COVID), un Français moyen dépenserait son budget CO₂ en moins de 6 ans.

Temperature (°C)	Risk of exceeding (%)	Budget (GtCO ₂)	Years remaining at current emission rate	Year of depletion
1.5°C	33%	340	9	2029
1.5°C	50%	500	14	2034
2°C	33%	1,090	30	2050
2°C	50%	1,420	39	2059

Tableau I.1 : Budget Carbone restant pour des températures limites spécifiques avec un pourcentage de risque pour 2 scénarios ([IPCC 2018] et [SEI 2020])

Cela fait maintenant plusieurs décennies que des sommets internationaux sont organisés pour parler des enjeux environnementaux et climatiques. Parmi les plus marquants, on peut citer Rio en 1992, Kyoto en 1997 et plus récemment la COP 21 à Paris en 2016. Ce dernier a accueilli plus de 150 chefs d'Etats avec à la clé un accord prévoyant de contenir l'augmentation de la température moyenne depuis l'ère industrielle en deçà de 2°C. Ces multiples rencontres internationales ont rendu le problème beaucoup plus visible pour la population. En 2019, le climat a été au cœur de la préoccupation des Français et des Européens. Des marches ont été organisées dans le monde entier pour la défense de la planète. Le réchauffement climatique et le rapport que nous entretenons avec l'environnement est plus que jamais un sujet d'actualité.

L'incapacité générale de l'être humain à se projeter dans l'espace et le temps nous empêche d'appréhender les répercussions de nos actes à leurs justes mesures. L'apparition de la pandémie mondiale provoquée par la COVID-19 nous démontre pourtant que nous sommes capables d'agir vite et à grande échelle. Plus de 3 milliards d'humains ont été confinés, les bars, les restaurants, les écoles

ont été fermés, les règles concernant les déficits budgétaires ont été assouplies. De nombreux gouvernements du monde entier ont pris des mesures radicales pour protéger les populations. Des décisions de grande ampleur doivent aussi être prises pour préserver l'écosystème terrestre.

Parmi les grands changements à mener, une modification du système énergétique apparaît comme une nécessité. En ce sens, des technologies permettant la génération d'électricité peu carbonée se sont développées durant les 2 dernières décennies. Il est important de noter que dans cette partie, nous ne parlons que de la génération d'électricité alors que, comme nous l'avons évoqué précédemment, les énergies fossiles sont utilisées dans bien d'autres applications : transport, agriculture, chauffage...

En 2013, une étude a regroupé les résultats de 167 analyses de cycle de vie pour différentes technologies qui permettent de produire de l'électricité [Turconi 2013]. On peut trouver dans cet article un tableau regroupant 3 indicateurs d'impact écologique : les émissions de gaz à effet de serre en CO₂-équivalent, les émissions d'oxydes d'azote NO_x et les émissions en dioxyde de soufre SO₂. Les NO_x participent indirectement à l'effet de serre et des concentrations élevées en SO₂ contribuent à la formation de pluies acides. Pour comparer les différentes technologies en termes de performance écologique, les émissions sont divisées par l'énergie électrique finale fournie par les différents générateurs au cours de leur cycle de vie (tableau I.2).

Source d'énergie	CO ₂ -eq	NO _x	SO ₂
Quantité émise (kg/MWhélec)			
Charbon	600 - 1050	0,3 - 3,9	0,03 - 6,7
Lignite	800 - 1300	0,2 - 1,7	0,6 - 7
Gaz naturel	380 - 1000	0,2 - 3,8	0,01 - 0,32
Pétrole	530 - 900	0,5 - 1,5	0,85 - 8
Nucléaire	3 - 35	0,01 - 0,04	0,003 - 0,038
Biomasse	8,5 - 130	0,08 - 1,7	0,03 - 0,94
Hydroélectricité	2 - 20	0,004 - 0,006	0,001 - 0,03
Solaire	13 - 190	0,15 - 0,40	0,12 - 0,29
Eolien	3 - 41	0,02 - 0,11	0,02 - 0,09

Tableau I.2 : Emissions de gaz de différentes technologies pour produire de l'électricité en kg/MWhélec ([Turconi 2013])

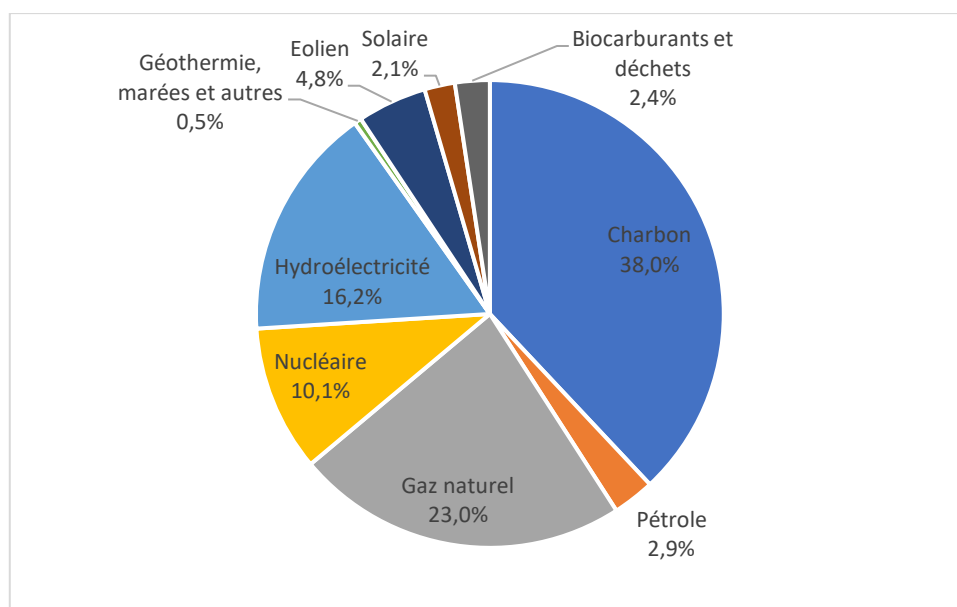


Figure I.2 : Production brut d'électricité en 2018 par source primaire [WEB IEA2]

Parmi les technologies peu émettrices, l'énergie solaire photovoltaïque et l'énergie éolienne sont souvent décrites comme prometteuses pour remplacer les ressources fossiles. La quantité d'énergie produite par les panneaux solaires photovoltaïques (PV) est passée de 32 TWh à 585 TWh dans le monde entre 2010 et 2018. Durant la même période, l'éolien (terrestre et offshore) est passé de 342 TWh à 1269 TWh. Ces évolutions sont impressionnantes mais, comme on peut le voir sur la figure 1.2, ces moyens de production électrique restent minoritaires. L'installation de systèmes renouvelables à grande échelle présente quelques difficultés.

L'une des principales controverses concernant le PV et l'éolien est la quantité de métaux nécessaire à leur production et leur installation. Pour installer des panneaux PV et des éoliennes en quantité suffisante pour limiter le réchauffement climatique, la demande en métaux va grandement augmenter et ce quel que soit le scénario envisagé. Selon [de Koning 2018], l'ouverture rapide de nouvelles mines d'extraction de métaux est une priorité pour amorcer une transition énergétique, mais différents paramètres sont à prendre en compte.

La première difficulté à la création d'une nouvelle mine est l'investissement : creuser une mine prend du temps et coûte cher. Il n'y aucune assurance que notre système énergétique se tournera un jour vers du tout renouvelable. Un investisseur n'a donc pas l'assurance d'avoir un retour sur investissement sur le court-moyen terme. Une seconde problématique réside dans la richesse des minerais valorisables. Certains métaux rares seront présents dans des minerais à des concentrations de plus en plus faibles. Il faudra donc fournir plus d'énergie et plus de ressources pour obtenir un métal exploitable. Ces étapes d'extraction et de traitement ont un impact important sur l'environnement local.

Face à cette problématique, le recyclage systématique des métaux apparaît comme une nécessité mais le processus de recyclage n'a pas un rendement de 100%. Il doit être accompagné d'une réelle refonte de nos modes de production et de consommation. L'article [Sverdrup 2017] affirme que la planification à l'échelle nationale de l'approvisionnement de métaux en tenant compte de nos capacités de recyclage est primordiale pour amorcer une transition vers le solaire et l'éolien. La mise en place d'une taxe sur les produits métalliques non recyclables, de nouveaux systèmes de collecte ou de dépôts d'objets métalliques peuvent aussi aider à assurer les besoins en matières premières.

Selon [Moreau 2019], certains métaux risquent quoiqu'il arrive de ne pas être exploitables en quantités suffisantes pour déployer un système énergétique majoritairement renouvelable. La recherche sur les panneaux PV et sur les éoliens de cette dernière décennie s'est beaucoup concentrée sur l'optimisation de leurs rendements énergétiques. Pour les auteurs de l'étude, il serait judicieux de s'intéresser à des technologies qui ne nécessitent pas l'utilisation de métaux dont les réserves risquent d'être limitées, même si elles sont moins performantes.

Un autre verrou au déploiement à grande échelle des énergies renouvelables est leur intermittence et leur dispersion. En effet, les panneaux PV et les éoliennes doivent s'intégrer à un réseau électrique qui a des règles de gestion rigoureuses. Historiquement, le réseau électrique fonctionne de manière « centralisée » avec des générateurs de fortes puissances. La nature dispersée des énergies PV et éolienne ont tendance à « décentraliser » la production et à modifier l'architecture du réseau électrique. Il faut aussi tenir compte du fait que la quantité d'électricité produite par ces technologies est directement tributaire de l'ensoleillement et de la vitesse du vent. La production n'est alors pas nécessairement en adéquation avec la demande énergétique comme on peut le voir sur la figure 1.3.

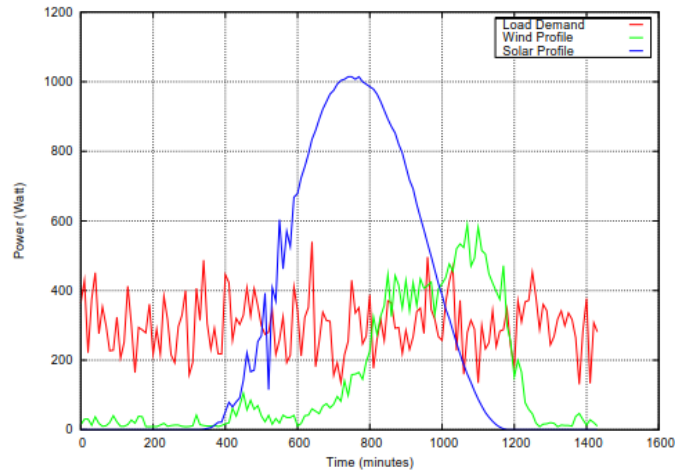


Figure 1.3 : Profil de production type du solaire PV (bleu) de l'éolien (vert) et d'une charge (rouge) [13]

Cela n'est pas un problème lorsque ces énergies sont marginales dans le mix électrique global comme c'est le cas aujourd'hui car des sources pilotables peuvent prendre le relais en l'absence d'énergie produite par les panneaux PV et les éoliennes. Mais si on imagine un mix énergétique dans lequel ces deux technologies seraient présentes en plus grande proportion, il est nécessaire d'y adjoindre un moyen de stockage et une gestion adaptée.

Un cas intéressant est celui du Danemark qui est un pays dont la part d'électricité produit par l'éolien était estimée à 40% en 2015 [Hvelplund 2017]. Lorsque la production d'électricité éolienne est excédentaire, le Danemark peut exporter son électricité à la Norvège qui dispose de nombreuses stations de transfert d'énergie par pompage (STEP) permettant de stocker et de restituer l'électricité. Les STEP fonctionnent en faisant monter de l'eau d'un réservoir inférieur vers un réservoir supérieur en utilisant des pompes électriques alimentées par de l'électricité excédentaire que l'on souhaite stocker. Pour restituer l'électricité, l'eau située dans le réservoir supérieur peut descendre vers le réservoir inférieur en passant par des turbines.

Cet exemple semble montrer qu'avec un moyen de stockage et un pilotage adéquat du réseau, il est possible d'avoir une part importante d'énergie peu carbonée intermittente dans son mix électrique. La STEP est le mode de stockage le plus mature et compétitif à grande échelle, mais les contraintes géographiques qu'implique cette technologie de stockage ne permettent pas de le déployer partout. D'autres technologies de stockage d'électricité existent :

- Conversion de l'électricité sous forme d'énergie cinétique ou d'énergie potentielle : STEP, stockage par air comprimé (Compressed Air Energy Storage CAES), volants d'inertie
- Conversion de l'électricité sous forme électrochimique : batteries plomb, batteries Li-Ion, batteries « Redox flow », batterie sodium et stockage hydrogène [Cho 2015]

Seuls les stockages par STEP et par CAES sont aujourd'hui utilisés à très grande échelle. En 2016, plus de 96% du stockage électrique était assuré par des STEP [Gür 2018]. Les différentes technologies de batteries ont atteint une certaine maturité. Elles ont des rendements intéressants et sont flexibles, mais leur capacité à stocker de l'électricité sur de longues périodes est limitée par leur autodécharge. La forte densité énergétique du stockage hydrogène (PCI de 33.33 kWh/kg) en fait un candidat prometteur pour le stockage électrochimique d'électricité produite par des sources intermittentes.

L'hydrogène est l'élément chimique le plus abondant sur Terre. Sous sa forme moléculaire, le dihydrogène H₂ n'est ni polluant, ni toxique. L'hydrogène est quasiment toujours combiné avec

d'autres entités chimiques : on le retrouve dans l'eau (H₂O) ou dans les hydrocarbures (CH₄) par exemple. Il reste difficilement trouvable dans la nature sous forme de dihydrogène, même si les premières prospections sérieuses lancées ces dernières années à l'échelle de la planète donnent des résultats prometteurs [Zgonnik 2020] qui restent malgré tout à confirmer. Ainsi, d'importants gisements ont été détectés au niveau des dorsales océaniques où de l'hydrogène est produit de manière continue par la réaction entre des espèces ferreuses et le milieu acide présents à ces grandes profondeurs. Des gisements terrestres sont également progressivement détectés, le plus connu étant celui au Mali qui permet d'alimenter en électricité tout un village via une turbine à gaz [Web Afhyap].

La grande majorité du dihydrogène aujourd'hui utilisée dans l'industrie est produite par vaporeformage du gaz naturel. Le gaz naturel est exposé à de la vapeur d'eau à haute température (entre 973K et 1373K) sous une pression de 2, 5 à 3 MPa. A l'issue du procédé, le gaz obtenu est composé de dihydrogène, de dioxyde de carbone et de quelques traces de gaz naturel. L'hydrogène est ensuite séparé des autres gaz et peut être récupéré avec une grande pureté. Ce procédé est mature, mais il nécessite des ressources fossiles et émet du CO₂. Il est aujourd'hui utilisé pour produire 95% de l'hydrogène mondial [Deschamps 2019]. Même si ce procédé est actuellement beaucoup décrié, il n'a pas encore dit son dernier mot puisqu'il est de loin le plus économique et que de nombreux travaux visent à le coupler à des procédés de séquestration du CO₂. Signalons également que le bio CH₄ ou biogaz pourrait, dans une certaine proportion, produire de l'hydrogène via ce procédé de vaporeformage, mais avec un cycle de CO₂ maîtrisé. La question est alors de savoir s'il n'est pas plus pertinent d'utiliser le biogaz pour produire directement de l'énergie que de le transformer en hydrogène pour ensuite produire de l'énergie...

L'alternative la plus crédible au mode de production par vaporeformage est à ce jour l'électrolyse de l'eau. Il s'agit d'une réaction électrochimique qui a pour but la séparation de la molécule d'eau en molécules de dihydrogène et de dioxygène en fournissant de l'énergie électrique et de la chaleur à un électrolyseur. La réaction inverse peut être réalisée dans une pile à combustible en combinant du dihydrogène et du dioxygène pour générer de l'électricité, de la chaleur et de l'eau. Cette approche peut s'exprimer de manière synthétique de la façon suivante :



Un électrolyseur peut donc produire de l'hydrogène à partir d'énergies intermittentes peu carbonées (photovoltaïque, éolienne), de chaleur et d'eau. L'hydrogène peut ensuite alimenter une pile à combustible pour restituer l'énergie stockée sous forme d'électricité, de chaleur et d'eau, le tout permettant ainsi le lissage de l'intermittence des énergies renouvelables impliquées. Toujours dans cette volonté de lisser cette intermittence, une autre possibilité est de brûler l'hydrogène produit afin de générer, via une turbine à gaz, de l'électricité, de la chaleur et l'eau. Si cette solution est plus compacte et plus robuste que celle à pile à combustible, elle est nettement moins efficace et produit des NO_x si la combustion est réalisée avec de l'air. Une solution pourrait être de réaliser cette combustion avec l'oxygène par principe coproduit par l'électrolyseur, mais le stockage de l'oxygène engendre un coût supplémentaire difficile à amortir.

Si l'on s'éloigne de la volonté de lisser cette intermittence, une autre possibilité pour valoriser l'hydrogène produit est de le brûler afin de générer de la chaleur (et de l'eau) via une chaudière à hydrogène. Là encore, si la combustion de l'hydrogène est réalisée avec de l'air, il s'agit de limiter la quantité de NO_x en maîtrisant les conditions de combustion.

Dans ce contexte, ces travaux de thèse ont pour optique d'intégrer de manière optimale des technologies hydrogène dans un micro-réseau énergétique dans le cadre d'applications stationnaires,

plus particulièrement celui des habitations isolées dont l'énergie primaire est renouvelable. Si plusieurs études ont déjà été menées dans ce sens avec des tandems électrolyseur/ pile à combustible, une des originalités de notre étude est d'étudier l'intérêt de recourir à la combustion de l'hydrogène pour la production de chaleur via une chaudière à hydrogène. Soulignons que, dans notre cheminement, nous avons été amenés à contribuer tout particulièrement à l'amélioration de la modélisation d'un électrolyseur de type PEM (à membrane échangeuses de protons) et à la formulation d'un modèle d'un réservoir d'hydrogène de type hydrure.

Le mémoire se compose de 5 chapitres.

Le premier chapitre décrit le micro-réseau spécifiquement étudié dans ce travail. Un état de l'art sur l'hydrogène dans les micro-réseaux est présenté pour positionner notre étude par rapport aux recherches existantes. Comme déjà souligné, notre micro-réseau se démarque de la plupart des réseaux étudiés dans la littérature par la présence de brûleurs d'hydrogène. Ces trois dernières années, de grands projets de combustion d'hydrogène pour des applications domestiques ont vu le jour et nous en décrivons certains. Dans ce chapitre, nous présenterons également les principales hypothèses que nous émettons pour simplifier le problème de simulation et de dimensionnement du micro-réseau.

Le second chapitre présente les modèles techniques utilisés pour simuler le fonctionnement du micro-réseau. Les modèles utilisés sont pour la plupart semi-empiriques et s'appuient sur des courbes caractéristiques généralement présentes dans les données des constructeurs. Ces modèles permettent de caractériser les performances de conversion énergétique des différents éléments du système tout en permettant le suivi de certaines grandeurs physiques clés (pression pour un réservoir, tension pour une batterie...).

Le troisième chapitre porte sur l'étude expérimentale et le développement d'un modèle semi-empirique pour un électrolyseur PEM fonction des conditions opératoires. Comme nous le verrons, nous avons retenu la modélisation par analogie électrique afin de représenter les pertes énergétiques qui surviennent au cours de l'électrolyse de l'eau. Partant d'un modèle le plus complet possible, nous proposerons une méthodologie pour le simplifier afin de faciliter son intégration dans l'étude du micro-réseau.

Le quatrième chapitre a pour objet la caractérisation expérimentale et la modélisation d'un réservoir hydrure de type AB5. Tout comme pour l'électrolyseur PEM, nous proposerons un modèle par analogie électrique avec une démarche originale puisque nous ne recourons pas aux courbes PCT (Pression Composition Température) comme cela est le cas classiquement dans la littérature.

Enfin, le cinquième chapitre présente le dimensionnement technico-économique d'un micro-réseau renouvelable avec combustion d'hydrogène. L'objectif principal de ce chapitre est de comparer le coût et l'impact écologique du micro-réseau avec des solutions énergétiques existantes. Dans un premier temps, nous étudions le dimensionnement du micro-réseau dans un refuge isolé. Nous réalisons ensuite une analyse de cycle de vie pour comparer les émissions de gaz à effet de serre de notre système avec une solution d'alimentation énergétique conventionnelle. Les résultats obtenus nous ont poussé à étudier une seconde application : une maison familiale isolée. Dans cette application, nous réalisons le dimensionnement du micro-réseau en incluant les émissions de gaz à effet de serre comme contrainte de dimensionnement.

Chapitre I

L'hydrogène au sein des micro-réseaux

Chapitre I : L'hydrogène au sein des micro-réseaux

Cette partie introductive permet de positionner notre étude par rapport à la littérature scientifique. Dans un premier temps, nous présentons une revue bibliographique sur l'utilisation de l'hydrogène comme moyen de stockage dans des réseaux énergétiques. Nous nous intéressons aux différentes applications dans lesquelles l'hydrogène énergie pourrait avoir un rôle. Nous présentons ensuite différentes applications qui intègrent la combustion de l'hydrogène pour fournir de l'énergie sous forme de chaleur. Enfin, nous présentons le micro-réseau intelligent sur lequel nous avons travaillé avec les hypothèses simplificatrices faites pour nos simulations. La combustion de l'hydrogène fait partie intégrante du micro-réseau isolé que nous étudions dans ce travail puisqu'elle permet de chauffer l'espace et de cuisiner.

I.1. Etat de l'art sur l'utilisation de l'hydrogène dans les micro-réseaux

I.1.1. Généralités sur les micro-réseaux énergétiques

La consommation énergétique de nos sociétés modernes s'articule autour d'un réseau centralisé. Le réseau centralisé est composé de centrales de production de très fortes puissances dont l'énergie peut être transportée jusqu'aux consommateurs par le biais d'un vaste système de distribution. Les centrales électriques de fortes puissances permettent la conversion de différentes sources d'énergie en électricité. Les ressources utilisées sont généralement des ressources fossiles, principalement du charbon, du gaz ou de l'uranium pour les centrales nucléaires. L'énergie électrique obtenue est transportée par un circuit de transmission et de distribution triphasé sinusoïdal à haute tension qui permet de minimiser les pertes énergétiques. L'électricité peut ensuite être utilisée dans différents secteurs :

- Secteur résidentiel : regroupe l'ensemble des consommations résidentielles des particuliers
- Secteur industriel : regroupe l'ensemble des activités industrielles de production, minage, agriculture et construction
- Secteur commercial : regroupe l'ensemble des infrastructures du secteur public, des bâtiments de service et d'entreprises privées ou publiques.
- Secteur du transport : regroupe l'ensemble des véhicules fonctionnant à l'énergie électrique (trains, métros...). La majorité du secteur du transport consomme directement des ressources fossiles : essence, gasoil, gaz naturel...

Cette topologie de réseau offre une bonne qualité d'approvisionnement à un coût peu onéreux une fois le réseau établi. Cependant, le modèle centralisé a ses limites. Comme cela a été énoncé lors de l'introduction générale, les ressources fossiles ne sont pas infinies et des sources alternatives de production se développent de plus en plus. Les énergies renouvelables et leur caractère dispersé entraînent une décentralisation de la production énergétique (voir figure 1.1). Le fait que ces énergies soient tributaires des conditions météorologiques les rend difficilement intégrables à grande échelle au réseau centralisé actuel. Il est donc possible de les associer avec différentes technologies de stockage, ce qui entraîne l'émergence de micro-réseaux énergétiques intelligents.

Un micro-réseau énergétique intelligent ou smartgrid est un système comprenant une ou plusieurs sources de production d'énergie, un ou plusieurs moyens de stockage d'énergie et une ou plusieurs charges énergétiques. Les différents éléments d'un micro-réseau sont pilotés intelligemment de façon à optimiser technico économiquement le stockage et la restitution d'énergie. Un micro-réseau doit

garantir une certaine fiabilité tout en minimisant les coûts nécessaires à son fonctionnement. Il peut être connecté au réseau principal ou bien être complètement autonome. Les micro-réseaux autonomes conventionnels disposent uniquement d'un générateur diesel pour fournir de l'électricité. A ce générateur diesel, on peut ajouter des énergies renouvelables en complément, on parle alors de micro-réseau autonome hybride. Enfin, lorsqu'il n'y a pas de groupe diesel pour fournir d'énergie, on parle de micro-réseaux autonomes renouvelables. L'hydrogène comme vecteur énergétique est de plus en plus étudié comme technologie de stockage d'électricité dans les micro-réseaux.

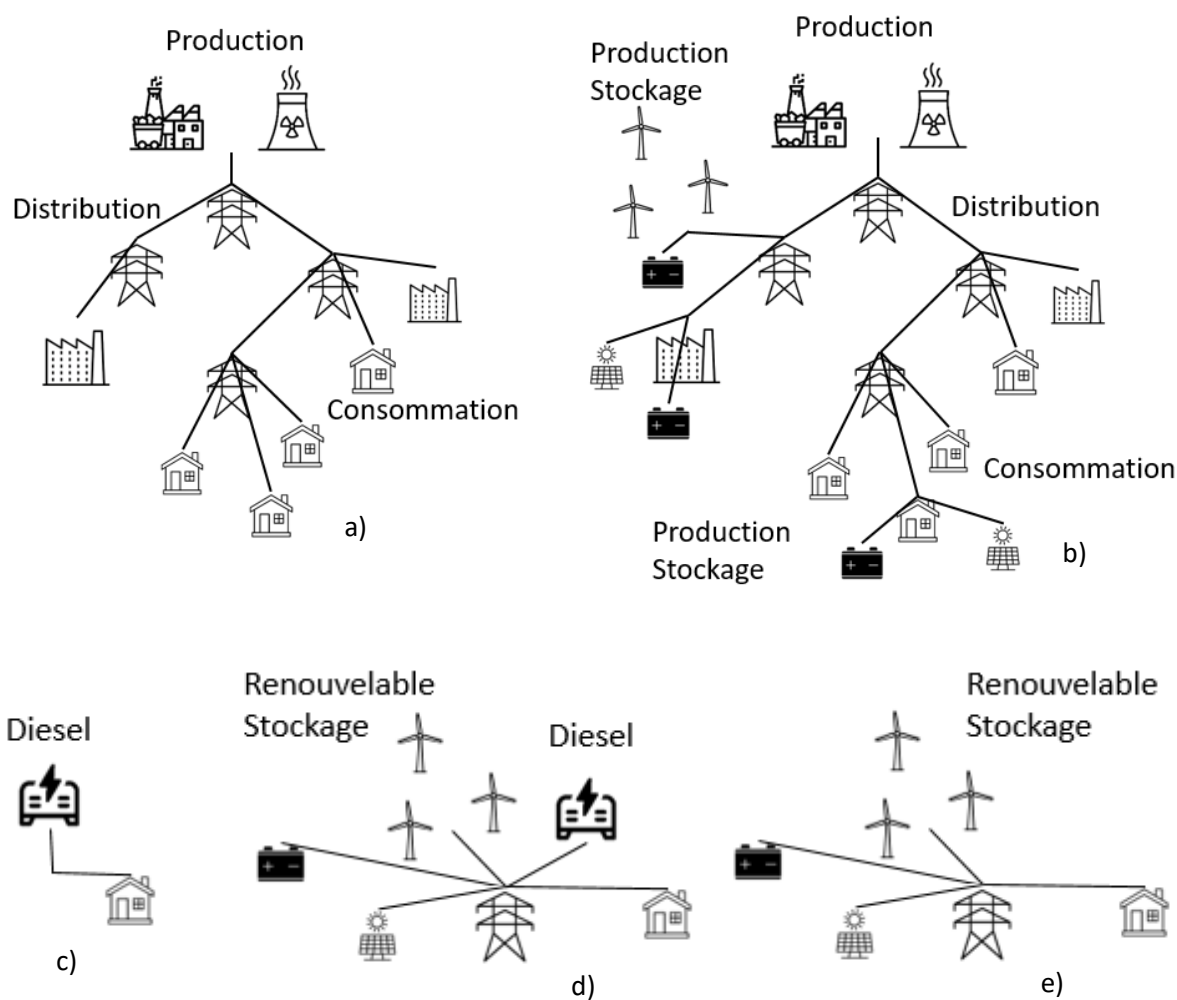


Figure 1.1 : (a) Schéma de fonctionnement d'un réseau centralisé. (b) Schéma de fonctionnement d'un réseau centralisé avec sources renouvelables décentralisées. (c) Schéma d'un réseau isolé conventionnel. (d) Schéma d'un réseau isolé hybride. (e) Schéma d'un réseau isolé renouvelable. (Images provenant de thenounproject.com)

I.1.2. L'emploi de l'hydrogène dans des micro-réseaux connectés au réseau principal

De nombreuses études sont menées pour déterminer le rôle que pourrait jouer l'hydrogène dans un micro-réseau connecté directement à un réseau centralisé principal. Le premier rôle pourrait être un stockage de l'énergie excédentaire lorsque le photovoltaïque ou l'éolien produisent plus d'énergie que la demande. Dans l'article [Kon18], l'électricité peut être envoyée à un électrolyseur pour produire de l'hydrogène qui sera stocké dans un réservoir et pourra ensuite être reconverti en électricité par le biais d'une pile à combustible. L'électricité peut être utilisée directement ou bien revendue sur le

réseau principal. L'article présente une méthode de gestion permettant d'optimiser la production et la revente d'électricité en fonction des tarifs de réseau principal. Les conclusions de la recherche semblent indiquer que, dans le cas traité, des subventions sont nécessaires pour rendre le stockage hydrogène viable économiquement.

La problématique du coût de la technologie hydrogène reliée au réseau est aussi traitée dans [Ser 20] où l'article cherche à dimensionner un micro-réseau pour des bâtiments publics ou des petites et moyennes entreprises en Italie. La caractéristique commune de ces deux types de bâtiment est la faible demande énergétique les weekends. Le micro-réseau étudié combine 2 technologies de stockage : l'hydrogène et la batterie. Les résultats de dimensionnement du micro-réseau montrent qu'il faudrait réduire les coûts des panneaux photovoltaïques, des batteries et de la technologie hydrogène de 25 à 40% pour rendre le prix de l'énergie produite par le micro-réseau compétitif avec le prix de l'électricité du réseau italien.

L'association de batteries et de l'hydrogène est souvent étudiée pour les micro-réseaux. La raison à cela est que ces deux technologies peuvent être complémentaires : la batterie sert à stocker de faibles densités d'énergie à court terme alors que l'ensemble électrolyseur – stockage H₂ – pile à combustible a pour rôle un stockage de fortes densités d'énergie sur le long terme. On retrouve cette association dans l'article [Mon 20] où sont comparées deux stratégies de gestion énergétique : une stratégie de gestion qui priorise l'utilisation de la batterie et une stratégie qui priorise l'utilisation de la chaîne hydrogène. L'utilisation de la chaîne hydrogène en priorité semble permettre une meilleure indépendance du micro-réseau vis-à-vis du réseau central dans le cas étudié. Les articles [Gar15] et [Dag 16] mettent en avant la complémentarité de trois moyens de stockage : l'hydrogène, la batterie et un supercondensateur. Le supercondensateur vient en soutien de la batterie pour le stockage court terme et différentes stratégies de gestions sont comparées.

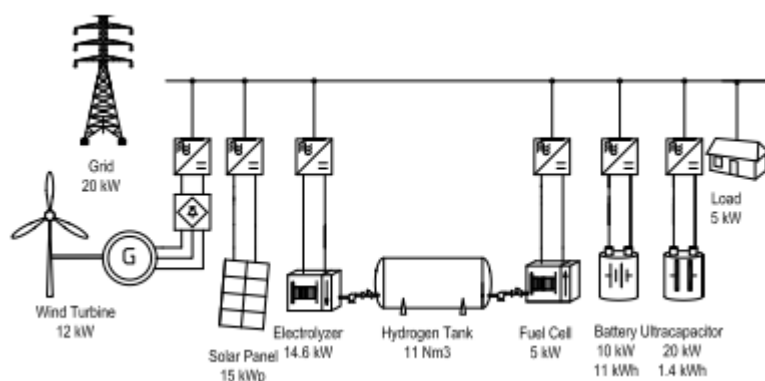


Figure 1.2 : Schéma du micro-réseau connecté au réseau principal utilisé dans [Garcia 15]. Le micro-réseau est composé de 3 moyens de stockage : hydrogène, batterie et supercondensateur

Un autre degré de liberté pour le micro-réseau est l'utilisation de véhicules à hydrogène. Les voitures ne sont utilisées pour rouler qu'environ 5% du temps et peuvent permettre de stocker de l'hydrogène lors des pics de production. Les piles à combustible contenues dans les voitures peuvent aussi fournir de l'électricité et de la chaleur par cogénération lorsque les voitures sont garées. Cette idée peut être appliquée dans des parkings où de grandes quantités de voitures pourraient aider à lisser l'intermittence des énergies renouvelables. On peut aussi l'utiliser dans le secteur résidentiel, c'est ce qui est fait dans l'article [Ala17] où l'hydrogène permet la mobilité d'un véhicule en plus du soutien au micro-réseau. Des véhicules électriques peuvent aussi être intégrés au micro-réseau [Men16].

L'article [Zhu 20] traite de l'interaction entre plusieurs micro-réseaux et le réseau centralisé. L'hydrogène y est utilisé pour fournir une station-service pour véhicules hydrogène. La chaleur est fournie par le réseau de gaz naturel. Le stockage de l'énergie et les échanges entre les différents micro-réseaux et le réseau principal permettent de réduire les coûts de fonctionnement et de minimiser les pertes énergétiques. Les différentes études citées précédemment sont des études technico-économiques de micro-réseaux connectés à un réseau principal. Les impacts environnementaux de ces technologies ne sont pas réellement étudiés.

Le papier [Zhang 14] fait apparaître un indicateur de performance écologique. L'indicateur en question est appelé index d'émission dans l'air, c'est un nombre adimensionnel variant entre 0 et 1. Lorsque le micro-réseau n'utilise que de l'électricité provenant du réseau, l'indicateur est égal à 1 et lorsqu'il utilise de l'électricité provenant des panneaux photovoltaïques ou de la pile à combustible, l'index d'émission d'air est égal à 0. Cet indicateur doit être minimisé pour favoriser l'utilisation d'énergie de sources renouvelables, mais à aucun moment, l'impact écologique des différentes technologies mises en place dans le micro-réseau n'est réellement mesuré.

L'article [Bol 16] utilise un indicateur similaire, l'idée étant de minimiser l'utilisation du réseau central, supposé plus émetteur de gaz à effet de serre que les éléments du micro-réseau à source renouvelable. L'article [Arl17], en revanche, estime la quantité d'énergie nécessaire à la fabrication de chacun des éléments du micro-réseau à dimensionner. Cela permet d'estimer le CO₂ émis par les éléments du réseau en fonction des différents scénarios étudiés. La chaîne hydrogène semble avoir un impact CO₂ légèrement inférieur à celle d'une batterie malgré un rendement moins important. Dans l'étude, le dimensionnement du micro-réseau reste technico-économique et son impact écologique n'est pas un élément dimensionnant, c'est un indicateur qui permet de comparer différents scénarios.

L'article [Gab 18] va plus loin dans l'étude de l'impact écologique du mix énergétique. L'étude a pour but le dimensionnement d'un système multi-énergie pour subvenir aux besoins en électricité et en chaleur d'un quartier de Zurich. Le micro-réseau étudié est relié au réseau et peut inclure des panneaux photovoltaïques, des panneaux solaires thermiques, des pompes à chaleur, des batteries, une chaîne hydrogène et des chaudières pour le gaz naturel. Différents dimensionnements sont réalisés et des fronts de Pareto sur le coût de l'énergie et la quantité de CO₂ émise par kWh dans l'atmosphère sont tracés.

Cette étude semble montrer que, pour le cas étudié, une augmentation de la quantité de panneaux photovoltaïques et des moyens de stockage d'électricité entraîne une baisse des émissions de gaz à effet de serre. Cela entraîne cependant une augmentation du coût de l'énergie. Un autre résultat intéressant est la présence importante de pompes à chaleur pour faire diminuer les émissions de gaz à effet de serre. Cela s'explique par l'usage d'énergies renouvelables peu carbonées pour produire de l'électricité ensuite transformée en chaleur avec un coefficient de performance (COP) estimé à 3,5 toute l'année pour les pompes à chaleur. Le stockage par hydrogène est nécessaire dès lors que le taux de pénétration du photovoltaïque dans le mix énergétique justifie la présence d'un stockage saisonnier de l'énergie. La méthode utilisée pour estimer l'impact CO₂ des différents éléments du micro-réseau n'est pas précisée dans l'étude.

L'hydrogène produit par électrolyseur peut aussi être injecté dans le réseau de gaz naturel car l'hydrogène mélangé à du méthane peut être brûlé pour fournir de la chaleur. Cet aspect est étudié dans l'article [Clegg 15] pour le réseau de gaz britannique. En 2015, la législation du Royaume-Uni limitait la quantité d'hydrogène présente dans le réseau à 0,1% volumique. Cette faible valeur est due principalement à deux craintes. La première est liée au fait que la tuyauterie du réseau gaz naturel n'est pas nécessairement adaptée au transport de l'hydrogène. L'hydrogène présent en trop grande

proportion pourrait diffuser dans les tuyaux et fragiliser les infrastructures du réseau gaz actuel. La seconde crainte vient du fait que les chaudières aujourd'hui utilisées pour les applications domestiques ne sont pas nécessairement adaptées à la combustion d'hydrogène. Malgré ces problématiques, [Melaina 15] affirme que le pourcentage volumique d'hydrogène admissible dans les réseaux gaz pourrait être de l'ordre de 2 à 5% dans les années à venir. L'hydrogène en tant que combustible pourrait donc avoir un rôle à jouer dans le futur mix énergétique.

Au-delà de son potentiel rôle comme vecteur énergétique, l'hydrogène est utilisé dans de nombreuses industries telles que l'agriculture, la métallurgie, le spatial ou le secteur de la santé. Si le secteur du transport commence à développer une filière hydrogène, il est probable que la demande en hydrogène augmente grandement dans les années à venir. Comme cela a été évoqué en introduction, l'hydrogène est aujourd'hui majoritairement produit grâce à des ressources fossiles. Des recherches sont menées sur la production d'hydrogène en grande quantité par électrolyse de l'eau. Dans cette optique, l'hydrogène n'a pas pour rôle de stocker de l'énergie sur le long terme pour le micro-réseau, il est véritablement le produit final dont on cherche à optimiser la production à grande échelle [Liang 18].

L'article [Haghi 17] traite de l'importance de l'introduction d'une taxe carbone pour assurer la compétitivité économique de la production d'hydrogène par électrolyse à partir d'électricité fournie par des éoliennes. Sans taxe carbone, il est plus intéressant économiquement de produire l'hydrogène par vaporeformage du gaz naturel ou par électrolyse en utilisant l'électricité du réseau central. L'article [Zhang 20] cherche, quant à lui, à coordonner des électrolyseurs de fortes puissances avec des panneaux photovoltaïques, des batteries et des piles à combustible en soutien. L'article détermine un point de fonctionnement d'efficacité maximale pour les électrolyseurs et la stratégie de gestion énergétique du micro-réseau est construite autour de ce point de fonctionnement.

I.1.3. L'emploi de l'hydrogène dans des micro-réseaux isolés

Dans un micro-réseau énergétique isolé hybride, les énergies intermittentes et le stockage hydrogène peuvent venir en soutien de générateurs diesel. En effet, pour des raisons de maintenance et de rendement, il est préférable pour un groupe électrogène de fonctionner à au moins 40% de sa puissance nominale. Les sources d'électricité intermittentes et les moyens de stockage aident à réduire les pics d'utilisation du générateur diesel et à éviter les phénomènes d'arrêt-démarrage trop fréquents. Les articles [Vidyanandan 12] et [Singh 20] étudient des micro-réseaux incluant des sources photovoltaïques ou éoliennes couplées à des moyens de stockage. L'ajout de ces éléments permet de réduire les coûts globaux d'installation et d'opération. L'utilisation du diesel reste importante dans ces micro-réseaux, les sources renouvelables viennent en appoint pour l'optimum technico-économique. Le stockage par batterie est plus intéressant économiquement que le stockage hydrogène, mais les auteurs de [Beshr 18] et [Khan 15] affirment que l'utilisation de l'hydrogène est plus respectueuse de l'environnement.

Les micro-réseaux isolés hybrides et conventionnels souffrent du même défaut : ils dépendent tous deux directement de ressources fossiles qui ne sont pas disponibles en quantité infinie sur la planète et qui contribuent au réchauffement climatique. Des recherches sont donc menées sur des micro-réseaux isolés renouvelables. L'article [Dawood 20] étudie la modélisation et la simulation de 4 configurations de micro-réseau pour répondre aux besoins électriques d'une centaine d'habitations en Australie :

- Une configuration conventionnelle avec générateur diesel
- Une configuration incluant photovoltaïques et batteries
- Une configuration incluant photovoltaïques et hydrogène

- Une configuration incluant photovoltaïques, batteries et hydrogène

L'étude semble montrer que la meilleure alternative à la configuration conventionnelle est la configuration qui inclue des batteries et de l'hydrogène. Comme dans le cas des micro-réseaux reliés au réseau central, la complémentarité entre les deux moyens de stockage permet de réduire les coûts d'investissement. De nombreuses études telles que [Li 17], [Han 19] et [Niknam 15] sont faites dans cette configuration avec des objectifs variés, mais l'hydrogène est toujours utilisé avec une pile à combustible pour produire de l'électricité. Certaines études tiennent compte de la valorisation de la chaleur produite par les électrolyseurs ou les piles à combustible. La quantité de chaleur produite par cogénération ne permet cependant pas de couvrir tous les besoins en chaleur des applications étudiées. Le micro-réseau doit être équipé d'autres technologies pour cela : une chaudière à propane, des panneaux solaires thermiques ou des chaudières électriques par exemple (figure 1.3).

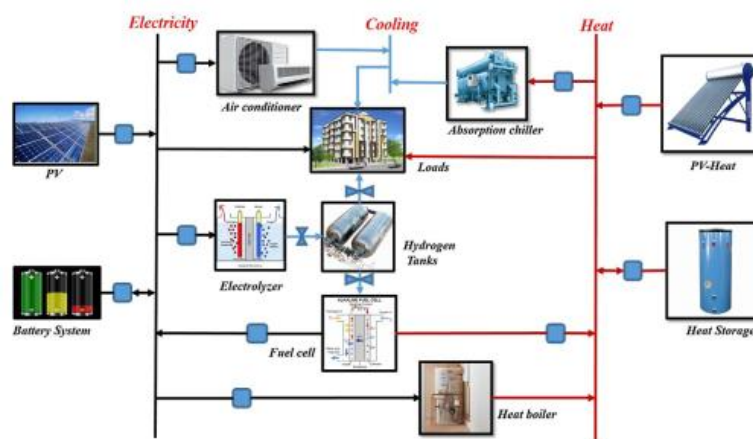


Figure 1.3 : Exemple d'un micro-réseau énergétique isolé renouvelable [Li 17] pour fournir électricité, chaleur et froid

De manière générale, ce qu'on retient de cet état de l'art sur l'hydrogène dans les applications stationnaires est :

- (1) L'hydrogène dans les micro-réseaux isolés ou connectés au réseau central est souvent considéré comme un moyen de stockage et de restitution d'électricité. **Il est pourtant aussi possible de le brûler pour fournir de la chaleur à des bâtiments, c'est un aspect que nous explorons dans notre étude.**
- (2) L'hydrogène offre une possibilité de stockage sur le long terme et semble complémentaire d'autres technologies comme la batterie ou le supercondensateur.
- (3) **L'impact écologique d'un micro-réseau n'est pas systématiquement estimé et est très rarement un indicateur dimensionnant, c'est un élément que nous étudions dans ces travaux.**

I.2. L'intérêt de la combustion de l'hydrogène

Comme cela a été présenté en introduction, la plupart des énergies peu émettrices en gaz à effet de serre permettent de produire de l'énergie électrique. Il est bien plus difficile de réduire la quantité de gaz à effet de serre émise par les applications de chauffage. La combustion de l'hydrogène est encore assez peu étudiée dans le secteur du dimensionnement de micro-réseau. Nous passons en revue un

certain nombre d'applications pour lesquelles il est envisagé de passer par des brûleurs pour alimenter des chaudières ou des appareils de cuisson à l'hydrogène.

1.2.1. La combustion de l'hydrogène aux Pays-Bas : le projet Power-to-gas in Rozenburg et le village Stad aan 't Haringvliet

Un projet pour chauffer des logements avec de l'hydrogène est en cours d'étude à Rozenburg, arrondissement de la ville de Rotterdam aux Pays-Bas. Le projet s'étale sur 5 ans (2018-2023) et inclue l'étude de 25 appartements équipés de chaudière à hydrogène. La production de l'hydrogène se fait par électrolyse de l'eau avec des électrolyseurs de la technologie Anion Exchange Membrane (AEM). L'énergie fournie aux électrolyseurs vient en partie de panneaux solaires positionnés sur les toits des conteneurs. Cette énergie n'est pas suffisante pour satisfaire les besoins de l'ensemble des logements équipés de chaudière hydrogène et une partie de l'électricité est donc tirée du réseau.

Il est en théorie possible de faire brûler de l'hydrogène dans des chaudières à gaz naturel. Deux phénomènes poussent cependant les industriels et les laboratoires à concevoir des chaudières spécialement adaptées à la combustion de l'hydrogène. Le premier phénomène est lié aux propriétés intrinsèques de la flamme hydrogène qui diffèrent de celles du gaz naturel [Gersen 20]. La flamme d'hydrogène a, par exemple, une bien plus grande vitesse de combustion que la flamme de gaz naturel. Cette vitesse de combustion rend une flamme d'hydrogène produite dans une chaudière conventionnelle instable, ce qui peut entraîner des surchauffes ou des retours de flammes (figure 1.4).

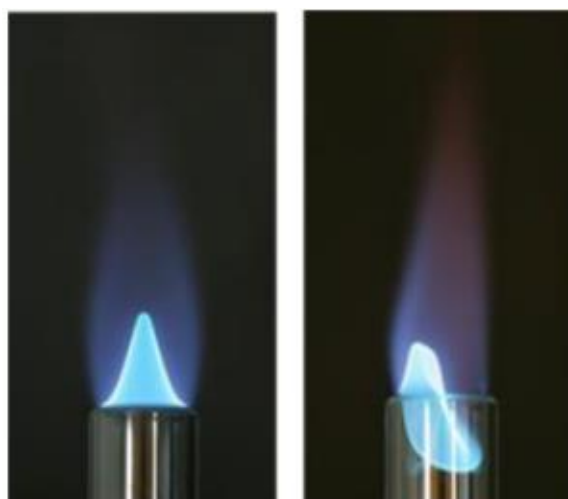


Figure 1.4 : Photo montrant l'apparition d'un phénomène de retour de flamme causé par l'ajout d'hydrogène à du gaz naturel [Gersen 2020]

Le second phénomène qui pousse les chercheurs à concevoir des chaudières spécialement pour l' H_2 est la quantité de NO_x émise à la combustion. L'utilisation de l'hydrogène dans des chaudières classiques provoque l'émission de NO_x en grande quantité. La richesse du mélange de combustion, la vitesse d'injection de l'hydrogène et la température de flamme ont une influence sur la quantité de NO_x émise. Les spécialistes de la combustion de l'hydrogène cherchent à trouver le bon compromis pour allier performance énergétique et faibles émissions de NO_x . Dans le cadre du projet Power-to-Gaz in Rozenburg, deux prototypes de brûleurs ont été développés indépendamment. Le premier a été conçu par DNV GL/GasTerra et le second par Bekaert. Les deux prototypes montrent des performances en combustion très satisfaisantes avec des rendements de conversion similaires à ceux de chaudières à gaz naturel tout en émettant peu de NO_x (figure 1.5).

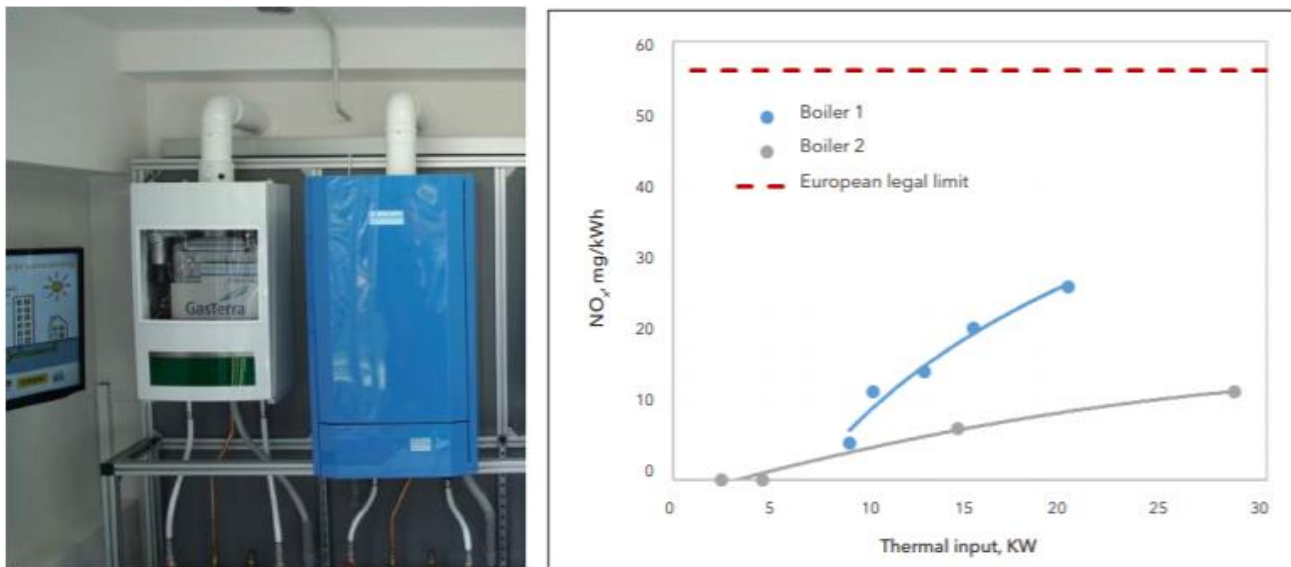


Figure 1.5 : A gauche : Photo de deux chaudières (Gasterra : boiler 1 et Bekaert : boiler 2) utilisées dans les démonstrateurs de Rozenburg. A droite : Emissions de NO_x des brûleurs à différentes puissances [DNV GL 20]

Un autre projet qui pourrait voir le jour au Pays-Bas est prévu pour 2025 au village de Stad aan 't Haringvliet qui est situé sur une île. Le village compte environ 1300 habitants et la municipalité souhaite un passage vers les énergies renouvelables à 100%. L'hydrogène serait produit par électrolyse de l'eau et devrait permettre d'alimenter des chaudières à hydrogène. Le transport de l'hydrogène gazeux pourrait se faire grâce au réseau de gaz naturel déjà existant. Des discussions sont en cours entre la municipalité, les habitants et les autres parties prenantes pour que le projet se passe dans les meilleures conditions [Web Kiwa].

1.2.2. L'hydrogène pour la cuisine dans une application isolée : le projet SELF

SELF est un projet développé en Suisse par EMPA et l'université d'Art de Zurich. Le but du projet est d'étudier les limites d'un bâtiment complètement autonome énergétiquement. Pour ce faire, un module de vie complètement autonome a été développé et la cuisson des aliments se fait à l'aide d'un brûleur catalytique d'hydrogène. L'hydrogène utilisé dans le projet EMPA est directement fourni par un électrolyseur PEM alimenté par des panneaux photovoltaïques. Le brûleur catalytique en question est composé de 4 couches de mousse céramique en carbure de silicium SiC très poreux. Le SiC est un matériau qui supporte bien les variations rapides de température. Il est aussi très stable à hautes températures, ce qui lui permet de jouer le rôle de support pour la combustion catalytique de l'hydrogène.

L'alimentation en hydrogène se fait en dessous de la zone de combustion (figure 1.6 haut). Le gaz passe par une première couche de mousse céramique SiC qui a pour but de répartir l'hydrogène de manière homogène avant son passage à travers la deuxième couche. La seconde couche est une couche catalytique : la mousse en SiC est recouverte d'une couche de protection β -Al₂O₃ et d'un catalyseur de la réaction d'oxydation de l'hydrogène : le platine Pt. La couche 2 est la zone principale de combustion catalytique. L'air est acheminé à travers la couche 3 et est réparti de façon homogène dans le matériau poreux. La couche 4 est une couche catalytique qui permet la combustion de résidus d'hydrogène qui n'auraient pas pu s'oxyder dans la couche 2.

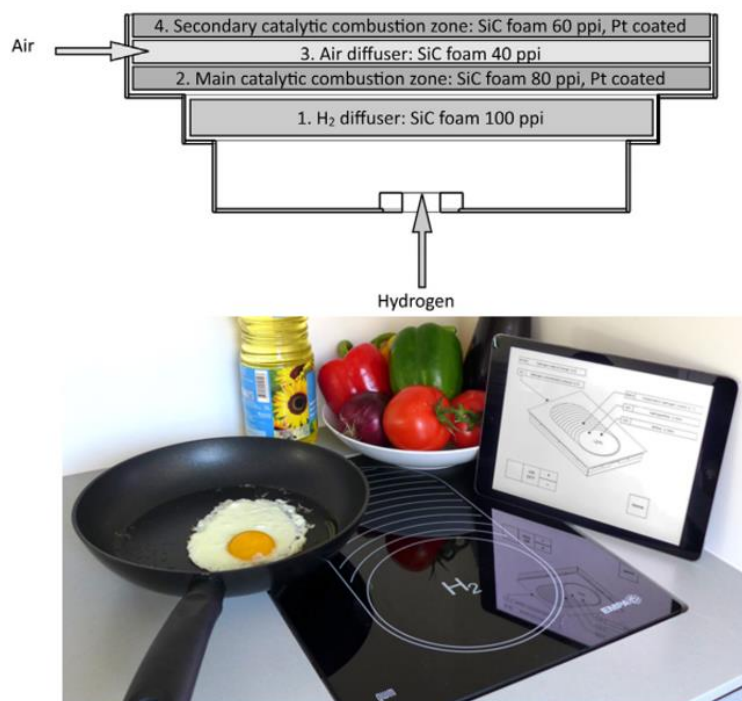


Figure 1.6 : En haut : Schéma d'une vue en coupe du brûleur catalytique d'hydrogène utilisé dans le projet EMPA [Fumey 16]. En bas, photo du brûleur [Web EMPA]

L'air en surplus et la vapeur d'eau formée à la combustion sont évacués par une canalisation. La chaleur émise par combustion est ensuite répartie sur la plaque de cuisson. La plaque est en vitrocéramique, matériau utilisé dans les plaques électriques conventionnelles (figure 1.6 bas). Cette méthode de combustion offre deux avantages par rapport à une cuisinière à gaz classique. Le premier est l'absence de NO_x et de CO_x à la combustion. Le second est un rendement compris entre 70,6 et 79,6% dans les différentes conditions de combustion étudiées dans l'article [Fumey 2016]. Cette valeur est très supérieure au rendement de 35% minimum nécessaire pour ce type de technologie selon l'Institut allemand de Normalisation (DIN).

I.2.3. La combustion de l'hydrogène pour faire du « clean cooking »

La cuisine par combustion de l'hydrogène pourrait avoir une utilité pour lutter contre la pollution atmosphérique à l'intérieur des habitations. En effet, selon l'OMS, environ 3 milliards de personnes cuisinent avec des appareils de cuisson rudimentaires (figure 1.7) alimentés par la combustion de kérosène, de biomasse (bois, fumier...) ou de charbon [Web WHO]. Chaque année, près de 4 millions de personnes meurent prématurément de problèmes de santé attribuables à la pollution atmosphérique intérieure. Les particules fines inhalées en grandes quantités peuvent provoquer des problèmes cardiaques, des maladies pulmonaires chroniques et des cancers.



Figure 1.7 : Exemple d'appareils de cuisson au bois d'un village ghanéen [Topriska 16]

La thèse [Topriska 16] a étudié la possibilité d'associer des panneaux photovoltaïques, des électrolyseurs, des réservoirs hydrogène par hydrure métallique ou par gaz comprimé et des appareils de cuisson à hydrogène pour permettre à certaines populations de faire du « clean cooking » (figure 1.8). En effet, la combustion de l'hydrogène n'émet que très peu de polluants, ce qui pourrait être très bénéfique pour la santé des habitants sur le long terme. Dans le manuscrit de thèse, l'auteur se pose la question de ce qui pourrait motiver les personnes à abandonner les méthodes de combustion conventionnelles pour passer à la cuisine hydrogène. Des questionnaires sont envoyés à des habitants du Ghana pour savoir s'ils seraient prêts à changer leurs appareils de cuisson. Deux motivations ressortent particulièrement pour les locaux : pas de disruption majeure dans les habitudes de cuisine et un coût de l'énergie moins important.

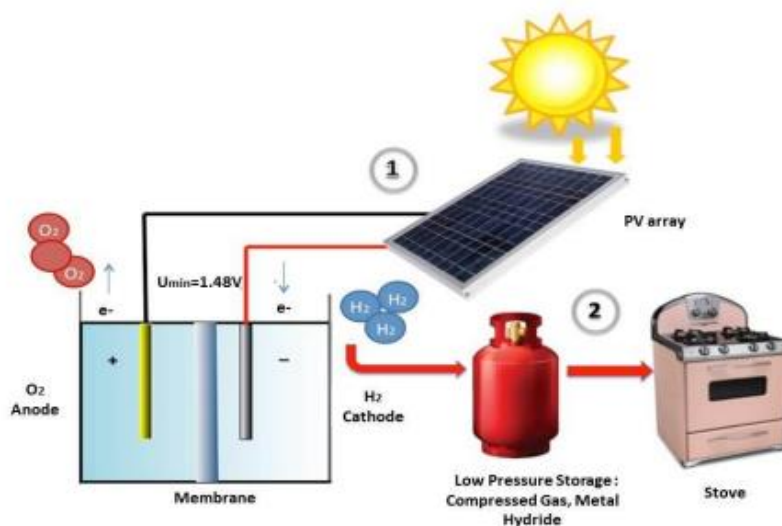


Figure 1.8 : Schéma de la solution proposée pour fournir de l'hydrogène pour cuisiner

En effet, les avantages majeurs du bois ou du charbon sont leur prix et leur facilité d'utilisation. Si les appareils de stockage et de production sont bien dimensionnés, l'hydrogène doit pouvoir répondre aux demandes des habitants sur 20 ans sans problèmes pour peu que la maintenance des équipements soit bien assurée. La question du prix de l'énergie est importante car les solutions 100% renouvelables dans des applications isolées sont généralement coûteuses. Les personnes n'ayant pas accès à des

appareils de cuisine « propres » habitent principalement dans des zones rurales. Il serait difficile pour ces populations de voir leurs dépenses énergétiques multipliées par 4 ou 5.

L'étude propose de dimensionner la solution proposée pour des populations rurales fictives de 20 habitations au Ghana, en Jamaïque et en Indonésie. Dans les trois cas d'étude, le coût de l'hydrogène comme combustible de cuisine est supérieur aux combustibles conventionnels. Dans l'état actuel, il faut que les projets soient fortement subventionnés pour que les habitants ne perdent pas d'argent. L'étude met en avant la possibilité de réduire significativement la quantité de CO₂ émise grâce à la solution hydrogène proposée. Cependant, comme pour beaucoup d'exemples cités précédemment, l'étude ne tient pas compte des émissions liées à la fabrication des composants de la solution proposée.

I.2.4. La combustion de l'hydrogène au Royaume-Uni : projet H21

Project H21 : Leeds City Gate

Le projet H21 est un projet d'ingénierie qui a pour but d'étudier la faisabilité de la conversion des réseaux de gaz naturel en réseaux hydrogène en Grande Bretagne. En 2016, Northern Gas Network, distributeur de gaz dans le nord de l'Angleterre, a étudié le cas de la ville de Leeds. Le rapport conclut que la conversion du réseau de distribution est techniquement réalisable et économiquement viable pour « décarboner le chauffage » de la ville entière.

La production d'hydrogène serait réalisée par 4 installations de vaporeformage de gaz naturel avec des technologies de capture de CO₂ capables de capter 90% des émissions. Le CO₂ pourrait être stocké dans des cavernes sous-marines dans les profondeurs de la Mer du Nord. L'hydrogène, quant à lui, pourrait être stocké dans des cavités salines. La production par électrolyse de l'eau a été écartée pour plusieurs raisons :

- Dans l'hypothèse d'une association énergies renouvelables – électrolyseur, le coût d'installation et de maintenance serait trop important
- La surface occupée par les infrastructures serait trop importante
- Les moyens de stockage à déployer à cause de l'intermittence des énergies renouvelables seraient trop coûteux
- La nécessité d'installer de nouvelles infrastructures de distribution et de transmission de l'électricité pour alimenter les électrolyseurs ajoute des contraintes logistiques.

La solution retenue par les auteurs du rapport est présentée sur la figure 1.9. Le gaz naturel peut être extrait dans des stations offshore et stocké à l'état liquide ou gazeux. L'hydrogène peut ensuite être produit et stocké dans des cavernes pour assurer un stockage journalier ou saisonnier. Une partie du réseau de gaz naturel doit être modifiée pour pouvoir transporter l'hydrogène. L'ensemble des appareils de combustion (cuisinière, chaudière...) des particuliers et des industriels doivent être modifiés ou remplacés pour réaliser la combustion de l'hydrogène en toute sécurité.



Figure 1.9 : Schéma de l'organisation d'un réseau hydrogène pour chauffer la ville de Leeds [H21 2016]

Avec cette solution technique, la ville de Leeds resterait cependant dépendante des énergies fossiles puisque le vecteur énergétique primaire resterait le gaz naturel. La centralisation de l'utilisation du gaz naturel dans des installations de vaporeformages permet cependant la capture et l'enfouissement d'une grande partie du CO₂ émis permettant ainsi de réduire l'impact écologique du chauffage domestique.

Project H21 : North of England

Le projet H21 a étendu l'analyse de faisabilité à une grande partie du nord de l'Angleterre. Le mode de production est similaire et les conclusions sont les mêmes : le CO₂ émis par le réseau de chaleur pourrait grandement diminuer pour un coût correct. Le rapport du projet propose une conversion du réseau en 7 ans, de 2028 à 2035 pour alimenter 12,5% de la population anglaise en hydrogène. Le projet impliquerait de grandes villes anglaises telles que Leeds, York, Manchester ou Liverpool. Le schéma d'organisation du réseau de production et de distribution de l'hydrogène est présenté en figure 1.10.

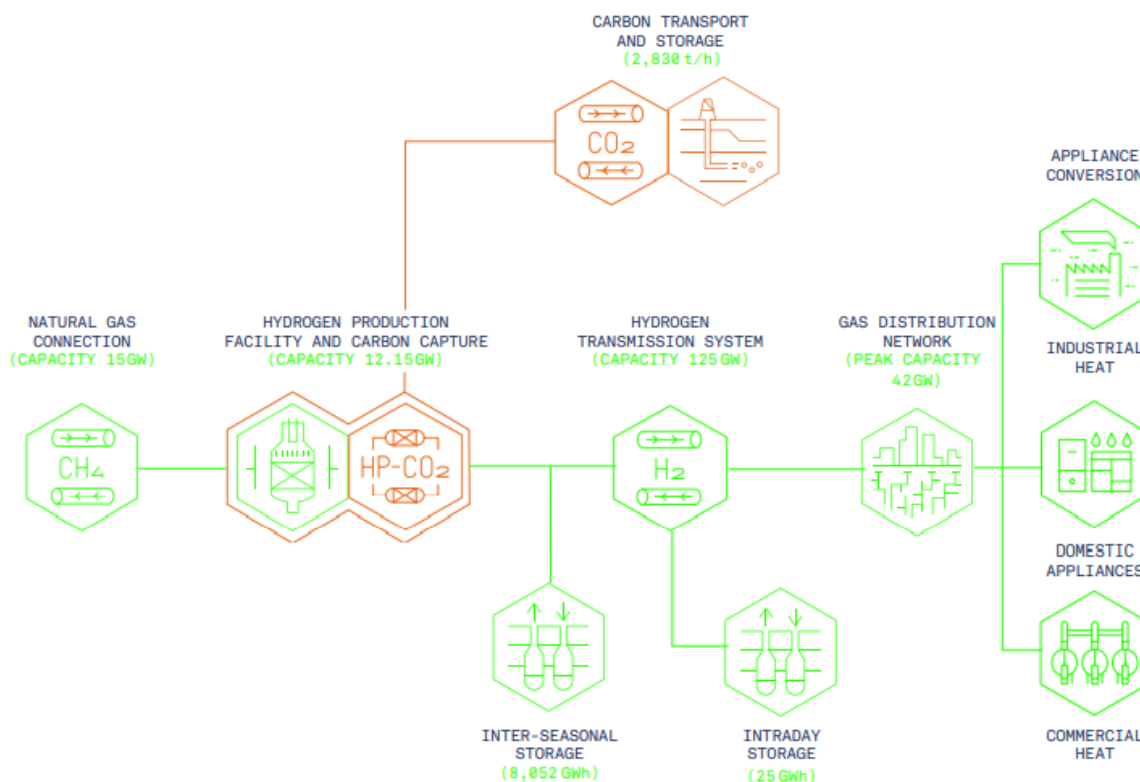


Figure 1.10 : Schéma de la solution proposée par le projet H21 [H21 2018]

Dans le cadre de ce projet, les premières chaudières hydrogène de démonstration ont été installées en novembre 2020 avec un fonctionnement sans encombre pendant les premiers mois [Web ProBui]. Le projet H21 prévoit de multiplier les sites d'essais en 2021 et 2022 afin de s'assurer du bon fonctionnement du matériel. Le gouvernement du Royaume-Uni a lancé en 2018 le programme Hy4Heat qui regroupe de nombreuses entreprises et laboratoires de recherche pour s'assurer de la faisabilité technique du chauffage de bâtiments par hydrogène. D'ici 2023, les différents acteurs du projet H21 devraient avoir suffisamment de recul sur les technologies de brûleurs utilisées pour proposer un plan de mise en place pour la fin de la décennie.

Le Royaume-Uni a pour objectif une réduction d'émissions nationales de gaz à effet de serre de 68% et la réduction des émissions liées au chauffage est un point important de la stratégie anglaise. Bien que l'hydrogène soit produit à partir de gaz naturel dans un premier temps, il n'est pas à exclure que les méthodes de production évoluent dans les années à venir. Toutes les installations de distribution et de consommation seront alors parfaitement adaptées à un hydrogène produit, par exemple, par électrolyse de l'eau.

1.2.5. L'acceptation de l'hydrogène par la population

Le concept d'acceptation de l'hydrogène par la population est un sujet étudié dans les sciences sociales. L'apparition de l'hydrogène comme vecteur énergétique peut engendrer d'importantes transformations dans les structures sociales et économiques. Ces transformations peuvent donner naissance à des émotions telles que la colère, la peur, la joie ou encore la fierté au sein des populations [Huijts 18]. Ces émotions peuvent être des freins ou au contraire des moteurs au développement de nouveaux projets énergétiques. Les recherches sur le sujet se font sous forme de sondages dont les résultats tendent à montrer que certains facteurs influencent grandement le niveau d'acceptation de l'hydrogène par les individus. Parmi les facteurs plus influents, on peut noter : la confiance en la

technologie, la conscience écologique, le genre, le niveau d'éducation et les connaissances en hydrogène [Chen 16].

Pour que l'utilisation domestique de l'hydrogène se développe, il doit pouvoir s'intégrer dans les espaces de vie et dans l'intimité des populations. Le projet H21 qui doit, à terme, permettre à plusieurs millions de personnes de se chauffer avec de l'hydrogène est l'occasion pour les chercheurs d'interroger les futurs usagers. L'article [Scott 19] traite du sujet en effectuant un sondage auprès d'habitants du nord-est de l'Angleterre. Le sondage traite de la nature de la flamme de combustion de l'hydrogène qui est moins visible qu'une flamme de méthane. Les chercheurs interrogent sur l'influence que cela pourrait avoir sur le quotidien des sondés. Pour ce qui est du chauffage, la grande majorité des personnes sondées sont indifférentes : chauffer l'eau est déjà, en quelque sorte, un processus invisible. La plupart des personnes se contentent d'activer la chaudière sans réellement penser à la nature de l'énergie utilisée.

Pour ce qui est de la cuisine, en revanche, les réponses sont plus nuancées. En effet, les utilisateurs interrogés ont tendance à aimer « voir » et « sentir » la flamme lorsqu'ils cuisinent. Cela leur permet de faire trois choses importantes : (1) s'assurer que le gaz est bien fermé, (2) savoir quand la cuisinière est en fonctionnement et (3) assurer la sécurité de tous les membres de la famille, particulièrement les jeunes enfants. Le fait que la flamme d'hydrogène soit peu visible et inodore inquiète une partie des personnes interrogées. Différentes alternatives existent pour éviter que cette particularité soit un frein au développement de la combustion de l'hydrogène domestique. L'hydrogène peut, par exemple, être mélangé avec une très faible quantité d'impuretés pour changer la couleur de la flamme et lui donner une légère odeur. Une autre alternative est l'utilisation d'une cuisinière par combustion catalytique, comme celle utilisée dans le projet SELF.

Dans une autre étude réalisée dans le cadre du projet H21 [Gray 20], les auteurs soulignent l'attitude générale de la population qui reconnaît la nécessité de tendre vers des modes de fonctionnement plus respectueux de l'environnement. Mais les attitudes, les intentions et les actions ont tendance à s'effacer devant les considérations économiques. En effet, comme le précise [Scott 20], la transition vers la combustion de l'hydrogène devra probablement être imposée, dans un premier temps, à des collectivités à faibles revenus du nord de l'Angleterre. Les personnes concernées se posent des questions sur l'évolution du coût de l'énergie et sur la manière dont ce coût sera distribué. Certains habitants se posent aussi des questions sur les bénéfices écologiques réels de ce changement et se demandent s'il ne serait pas plus avantageux de passer au tout électrique. Les deux études citées dans ce paragraphe tendent à montrer que, si le projet s'accompagne de bénéfices concrets pour les communautés tels que la création d'emplois locaux, les habitants sont plus enclins à y être favorables.

En résumé, l'utilisation de l'hydrogène comme combustible pour des applications domestiques de chauffage et de cuisson se développe grandement depuis les cinq dernières années. De nombreux prototypes sont mis en place aux Pays-Bas et en Angleterre avec des performances techniques et environnementales qui semblent tout à fait satisfaisantes. Le projet le plus ambitieux est probablement le projet H21 qui pourrait permettre la conversion d'une partie du réseau de gaz naturel anglais en réseau hydrogène d'ici la fin de la décennie. Mais tout bouleversement technologique doit être accepté par les utilisateurs et l'hydrogène a tendance à inquiéter pour trois principales raisons : la sécurité, le bouleversement des habitudes et le coût de l'énergie.

I.3. Un micro-réseau isolé renouvelable pour fournir de l'électricité et de la chaleur par combustion d'hydrogène

I.3.1. Présentation des différentes briques technologiques du micro-réseau

Dans le but de répondre au double problème de la déplétion des ressources fossiles et du réchauffement climatique, nous souhaitons étudier un micro-réseau qui n'emploie aucune source d'énergie fossile. L'énergie solaire photovoltaïque et l'énergie éolienne apparaissent comme des solutions intéressantes pour alimenter notre système. L'énergie solaire a cependant l'avantage de pouvoir être installée partout où le soleil rayonne. Au contraire, les éoliennes doivent être placées dans des zones où le vent souffle suffisamment pour fournir de l'énergie. La législation française concernant l'installation d'éoliennes est aussi plus contraignante que celle pour installer des panneaux. Toutes ces raisons nous ont poussés à nous orienter vers un micro-réseau alimenté par un champ de panneaux photovoltaïques.

Le micro-réseau que nous étudions a une configuration qui couple 2 méthodes de stockage : un stockage par batterie et un stockage par électrolyse de l'eau. La particularité technologique du micro-réseau que nous étudions par rapport à la littérature est l'absence de pile à combustible. En effet, l'hydrogène n'est utilisé que pour fournir de la chaleur par combustion (figure 1.11).

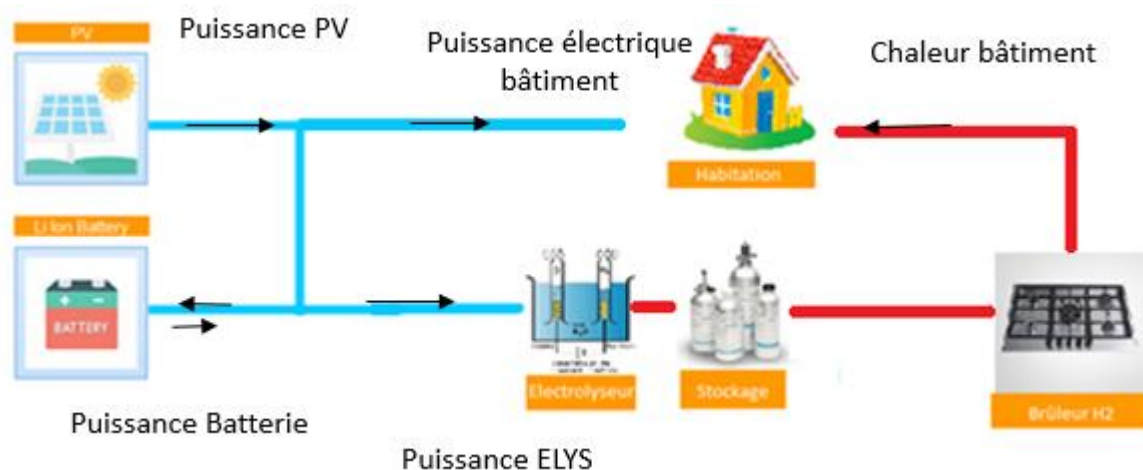


Figure 1.11 : Schéma du micro-réseau étudié

L'idée principale de ce micro-réseau est d'utiliser les deux moyens de stockage pour ce qu'ils font de mieux :

- La batterie permet le stockage d'énergie électrique sur un temps court et permet de compenser les alternances jour/nuit de la production photovoltaïque.
- L'hydrogène a ici une application saisonnière. Les réservoirs se remplissent en été lorsque le rayonnement solaire est le plus important et que les besoins en chauffage sont les plus faibles. Les réservoirs fournissent ensuite l'hydrogène à brûler pour les saisons froides alors que le rayonnement solaire est plus faible et que la puissance fournie par les panneaux est moins importante.

On notera que cette configuration n'est applicable qu'à des latitudes où les saisons sont marquées par des variations de rayonnement solaire suffisantes pour justifier la présence de l'hydrogène comme stockage saisonnier.

I.3.2. Les besoins énergétiques des bâtiments

Dans le chapitre V de ce manuscrit, nous allons étudier deux applications possibles pour ce micro-réseau. Dans un premier temps, nous travaillons sur le dimensionnement d'un micro-réseau pour fournir de la chaleur et de l'électricité à un refuge de montagne isolé situé dans les Pyrénées. Aujourd'hui, la plupart des refuges de montagne utilisent des ressources fossiles pour subvenir à leurs besoins en énergie. Le diesel est utilisé pour faire de l'électricité, le propane pour faire la cuisine et du bois est utilisé pour chauffer le refuge. Les gardiens de refuge sont chargés d'estimer leurs besoins annuels et l'ensemble des combustibles peuvent être acheminés par hélicoptère tous les ans. Le but de l'étude est de pouvoir comparer le micro-réseau avec la solution « diesel-propane-bois » sur le plan économique et écologique.

Dans un second temps, nous étudions les besoins d'une hypothétique maison isolée abritant une famille de 4 personnes dans la campagne occitane. En France, en 2016, 84% de l'énergie utilisée dans les foyers a servi à produire de la chaleur : chauffage, cuisson ou eau chaude sanitaire (figure 1.12). Le micro-réseau proposé nous semble donc adapté à cette application. L'étude de la maison familiale isolée a pour but de positionner le micro-réseau étudié par rapport à une connexion au réseau énergétique centralisé sur les plans économique et écologique.

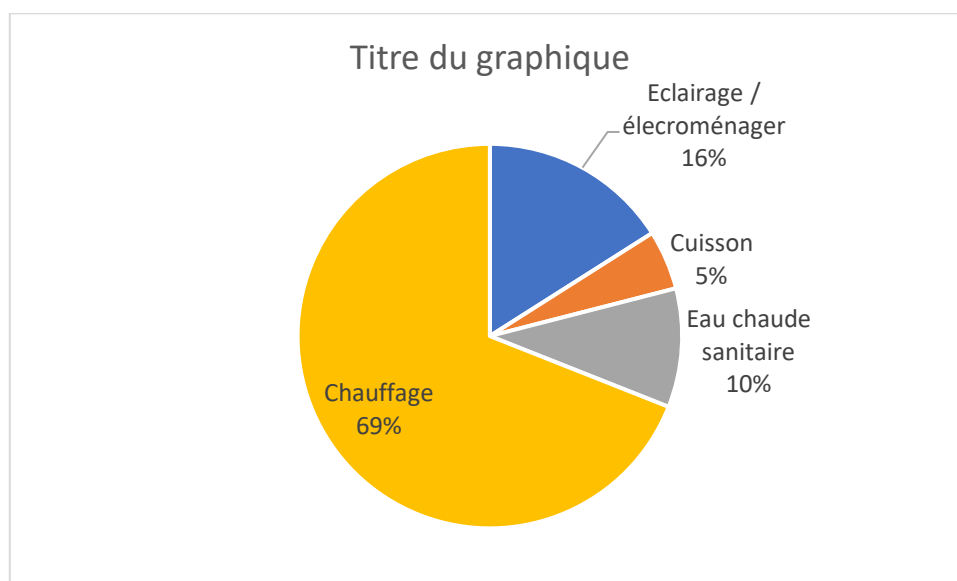


Figure 1.12 : Répartition de la consommation énergétique du secteur résidentiel français en 2016
(www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr)

On notera cependant que le secteur résidentiel et le secteur du service ne représentent que 12% et 10% de l'énergie mondiale utilisée dans la période 2000 – 2018 (figure 1.13). Pour s'attaquer aux impacts environnementaux de nos consommations énergétiques, il est aussi important de réduire les émissions des secteurs du transport et de l'industrie qui, à eux deux, représentent 66% de l'énergie utilisée sur la même période. Pour autant, l'alimentation énergétique des bâtiments est fondamentale pour assurer un niveau de vie convenable pour chacun. Fournir cette énergie en réduisant notre dépendance aux énergies fossiles est un enjeu crucial pour nos systèmes énergétiques.

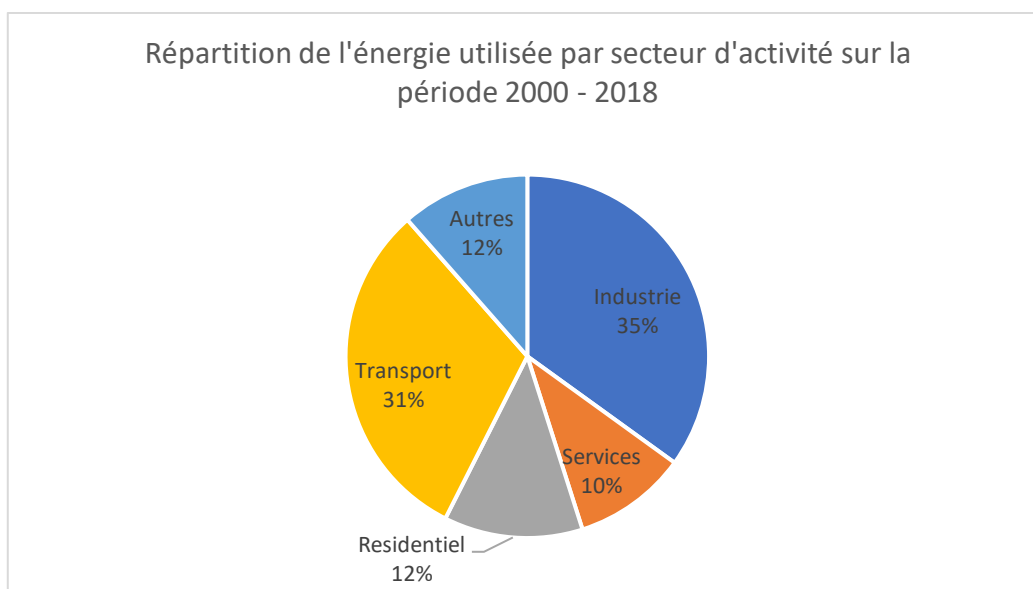


Figure 1.13 : Répartition de l'énergie utilisée par secteur d'activité sur la période 2000-2018 source IEA World Energy Outlook 2019 [Web IEA]

I.4. Les hypothèses simplificatrices d'un problème de dimensionnement de micro-réseau

I.4.1. Généralités sur les données d'entrée d'un problème de simulation et de dimensionnement de micro-réseau énergétique

Les possibilités d'optimisation du dimensionnement d'un micro-réseau dépendent grandement de la manière dont le problème est posé. La complexité générale du problème nous oblige à passer par certaines simplifications. Les simplifications peuvent être faites sur les principales données du problème :

- Données météorologiques ou données de production sur un horizon de temps qui correspond à l'étude
- Données sur les charges sur un horizon de temps qui correspond à l'étude
- Données économiques sur le coût d'investissement et d'opération des éléments du micro-réseau étudié
- Choix de la méthode de gestion de l'énergie.

Chacune de ces données a une influence sur le fonctionnement et le dimensionnement des différents éléments du micro-réseau. De nombreuses hypothèses simplificatrices peuvent être faites pour décrire ces données et le choix de ces hypothèses doit être cohérent avec les objectifs de notre étude. Dans notre travail, on cherche à répondre à deux questions :

- Quel est le coût d'un micro-réseau isolé qui peut fournir de la chaleur par combustion de l'hydrogène en comparaison des solutions existantes ?
- Quel est l'impact écologique de ce micro-réseau sur l'environnement en comparaison des solutions existantes ?

I.4.2. Les incertitudes sur les données d'entrée météorologiques, économiques et sur les charges énergétiques d'un micro-réseau

La production électrique des énergies renouvelables dépend de données météorologiques qui sont très difficilement prédictibles. De même, les charges auxquelles le micro-réseau doit répondre peuvent être difficilement anticipables. Ce caractère imprévisible ajoute des incertitudes dans le pilotage et le dimensionnement optimal d'un micro-réseau. La prise en compte de ces incertitudes fait l'objet de nombreuses recherches et deux grandes méthodes sont utilisées pour les intégrer dans des outils de simulation et de dimensionnement d'un micro-réseau.

La première méthode est la prise en compte des incertitudes par méthode des scénarios. Dans cette méthode, un algorithme stochastique est utilisé pour générer différents scénarios concernant la valeur et l'évolution des différentes données d'entrée. L'article [Giannakoudis 10] utilise cette méthode pour tenir compte des incertitudes sur les données météorologiques et sur les performances mêmes des différents éléments du micro-réseau. L'article [Alipour 15] utilise une approche similaire pour les incertitudes liées à la vitesse du vent, aux charges du réseau et au prix de l'énergie. L'inconvénient de la méthode des scénarios est qu'un grand nombre de scénarios peut être généré et que cela peut avoir un impact important sur le temps de calcul d'optimisation.

La seconde méthode pour tenir compte des incertitudes de données est l'optimisation robuste du problème. L'idée de cette méthode est de formuler le problème en incluant des limites basses et hautes aux données incertaines. Ces limites peuvent être estimées grâce à des données historiques et/ou un intervalle de confiance et en s'appuyant sur différents algorithmes d'optimisations [Hussain 16]. L'article [Nojavan 20] applique cette méthodologie pour un micro-réseau hybride qui comporte une chaîne hydrogène pour le stockage long terme d'énergie électrique. Un « paramètre de robustesse » y est introduit. Le paramètre varie de 0 à 1. Lorsque le paramètre est nul, les données d'entrée ne tiennent compte d'aucune incertitude. Au contraire, lorsque le paramètre est égal à 1, l'ensemble des incertitudes sont prises en compte et le dimensionnement est considéré comme robuste. Les auteurs de l'article observent une augmentation du coût de l'installation de 43% pour un dimensionnement robuste par rapport à un dimensionnement où les incertitudes sont ignorées.

Si l'ensemble des incertitudes sont ignorées, l'étude se fait dans le cadre d'un problème déterministe : les données de production et de consommation sont connues à chaque pas de temps de simulation. Ce choix permet d'obtenir le dimensionnement optimal d'un micro-réseau pour un scénario unique et rien ne permet d'affirmer que le micro-réseau sera adapté à un scénario avec des données d'entrée même légèrement différentes. Le cadre déterministe permet de gagner du temps de calcul et d'obtenir un ordre de grandeur des dimensions et du coût du micro-réseau énergétique. C'est l'approche que nous avons choisi de suivre dans notre étude. **Nous cherchons ici à évaluer la pertinence de l'intégration de brûleurs hydrogène dans un micro-réseau isolé pour chauffer des bâtiments en comparaison d'autres solutions existantes. Les résultats d'un dimensionnement déterministe nous suffisent pour mener cette étude.** Une recherche plus complète de l'influence des incertitudes sur le coût de l'installation pourra faire l'objet de travaux ultérieurs.

I.4.3. La maîtrise de la demande en énergie : DSM (demand-side management)

Un autre levier d'action ayant une influence sur les données d'entrée du problème est la possibilité d'organiser intelligemment la consommation énergétique : c'est la maîtrise de la demande en énergie ou demand-side management (DSM). Ce concept regroupe l'ensemble des actions réalisables par les consommateurs finaux pour optimiser la courbe de consommation. De manière générale, la maîtrise de la demande en énergie passe par des mesures politiques encourageant l'efficacité énergétique, une coordination demande-réponse ou une gestion des horaires de consommation et de la quantité consommée par les utilisateurs. Cela peut par exemple se faire en encourageant les consommateurs à lancer des appareils électroménagers (lave-linge, lave-vaisselle...) à des heures creuses afin d'éviter des pics de consommation et de lisser la charge électrique du réseau.

[Macedo 15] regroupe les principales techniques de maîtrise de la demande énergétique utilisées :

- « L'écrêtage des pics de consommation » qui correspond à une réduction de la consommation sur une plage horaire.
- « Le remplissage des creux » qui correspond à une augmentation de la consommation durant les heures creuses.
- « Le déplacement des charges énergétiques » qui correspond à une combinaison des deux techniques précédentes : écrêtage des pics par remplissage des creux.
- « La réduction stratégique de la consommation » qui correspond à la réduction de l'énergie saisonnière consommée par une amélioration de l'efficacité énergétique et une réduction des pertes. Cette réduction est souvent liée à des changements technologiques.
- « L'augmentation stratégique de la consommation » qui correspond à une augmentation de la consommation saisonnière contrôlée.
- « La gestion flexible de la consommation » qui correspond à une série d'actions planifiée par les consommateurs et les concessionnaires énergétiques qui regroupe une combinaison des stratégies précédentes.

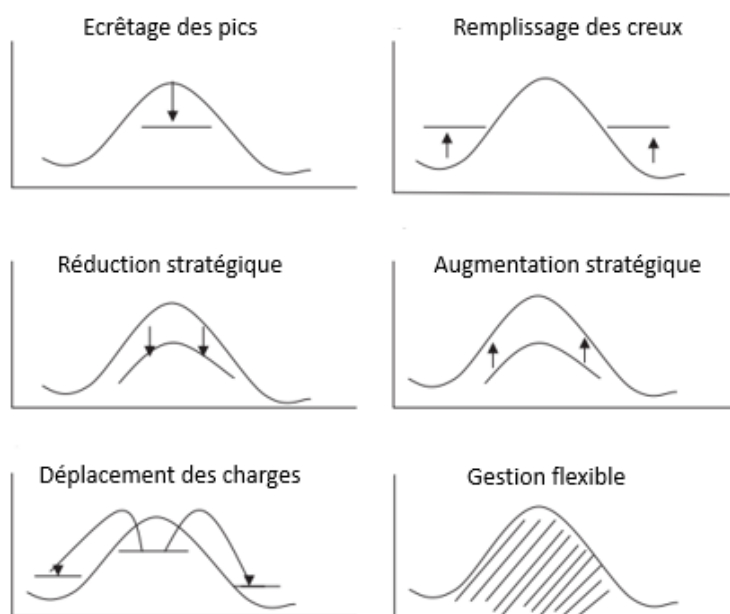


Figure 1.14 : Différentes techniques de maîtrise de la demande énergétique issues de [Macedo 15]

Le recours à des réseaux de neurones artificiels pour déterminer des politiques de maîtrise de la demande en énergie optimale a été exploré dans [Macedo 15]. L'amélioration des outils de collecte et de traitement de données de consommation pourrait être une opportunité pour mettre en place des politiques de gestion adaptées. Les pics de consommation et la forme des courbes de consommation ont une influence directe sur la manière dont un micro-réseau est piloté et dimensionné. **La maîtrise de la consommation n'est pas traitée dans notre étude, mais pourrait jouer un rôle important dans la réduction du gaspillage énergétique et des émissions de gaz à effet de serre à l'avenir.**

I.4.4. La gestion des flux d'énergie dans le micro-réseau : l'EMS (Energy Management system)

Le mode de gestion énergétique d'un micro-réseau isolé doit pouvoir répondre à une mission sur un horizon de temps long, 20 ans dans le cas de notre étude. Dans un système réel, on utilise un ensemble de règles pour décider de la gestion énergétique du micro-réseau. Dans [Monforti 20] par exemple, deux EMS basés sur des règles sont comparés pour le stockage de l'électricité produit par des panneaux : un EMS favorise la charge de la batterie, alors que l'autre EMS favorise la production d'hydrogène. **Dans le cas de notre étude, on choisit de prioriser la charge de la batterie devant l'utilisation de l'électrolyseur** (figure 1.15). Ce choix de gestion est en accord avec le temps de cycle charge-décharge des deux technologies de stockage. La batterie doit être chargée pour pallier l'alternance jour-nuit alors que l'hydrogène répond aux besoins saisonniers en chaleur.

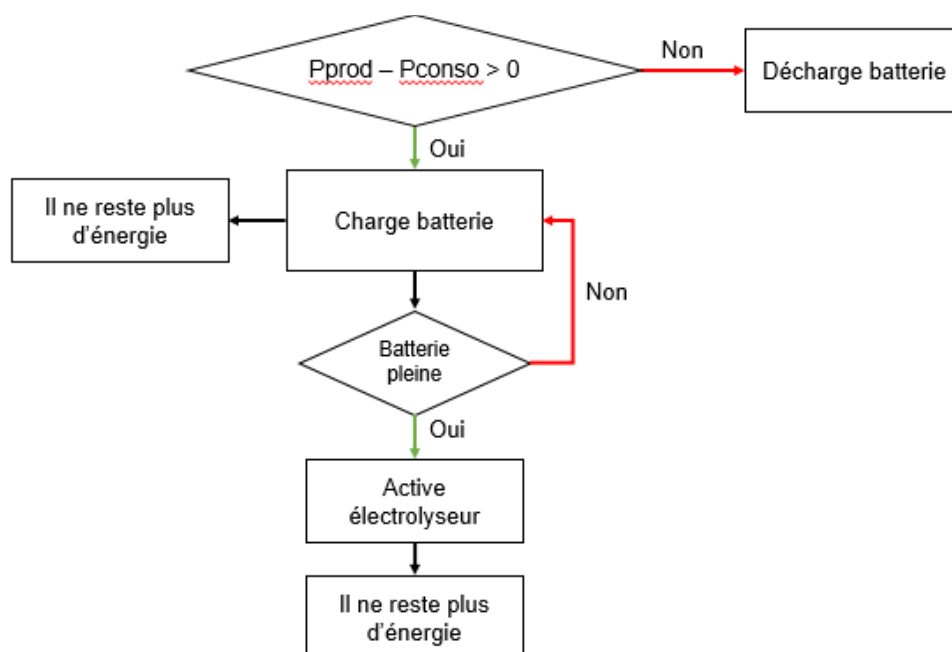


Figure 1.15 : EMS utilisé dans le cadre du micro-réseau étudié

Lorsque le problème est plus complexe et que de nombreux nœuds énergétiques entrent en jeu, le choix des règles de gestion peut s'avérer complexe. L'utilisation d'algorithmes d'optimisation pour décider de la gestion énergétique apparaît alors indispensable pour dimensionner un micro-réseau. Cela peut cependant être coûteux en temps de calcul et il peut y avoir un lien entre la boucle d'optimisation de la gestion énergétique et la boucle d'optimisation du dimensionnement du système.

Dans le cadre de notre étude, nous choisissons donc de faire les simplifications suivantes :

- (1) Simplification de la nature stochastique du problème pour obtenir une solution à un problème déterministe et avoir un ordre de grandeur des dimensions, du coût et de l'impact écologique du micro-réseau.**
- (2) Simplification de la loi de gestion car le problème peut se limiter à une seule boucle énergétique qui peut être résolue par l'utilisation d'un ensemble de règles de distribution de l'énergie.**

Ces simplifications permettent de réduire les temps de calcul tout en utilisant des modèles semi-empiriques assez précis pour décrire le comportement des panneaux photovoltaïques, des batteries, du stockage de l'hydrogène et de l'électrolyseur.

Conclusion du Chapitre I

Ce chapitre introductif permet de positionner notre travail par rapport à l'état de l'art. Dans la littérature, on retrouve souvent des micro-réseaux qui contiennent l'association électrolyseur – stockage H₂ – pile à combustible pour stocker et restituer de l'électricité. Nous choisissons de remplacer la pile à combustible par des brûleurs à hydrogène pour chauffer l'espace d'un bâtiment ou pour la cuisson. La combustion de l'hydrogène fait l'objet de nombreuses recherches et semble intéressante pour décarboner le chauffage domestique.

L'objectif général de notre travail de dimensionnement est d'estimer le coût et l'impact écologique du micro-réseau étudié dans l'alimentation énergétique de bâtiments. Nous faisons deux grandes hypothèses simplificatrices dans la modélisation de notre problème en (i) négligeant le caractère stochastique des données d'entrée du problème et en (ii) introduisant une loi de gestion énergétique par un ensemble de règles. Le chapitre suivant présente les modèles techniques utilisés dans l'outil de simulation du micro-réseau énergétique.

Chapitre II

Modélisation technique du micro-
réseau

Chapitre II : Modélisation technique du micro-réseau

Le laboratoire Laplace a développé une plateforme de simulation de micro-réseaux énergétiques dans le cadre du projet Insul'grid. Le projet Insul'grid regroupe différents industriels (Areva, Valorem) et laboratoires de recherche et a pour but le développement d'un « kit d'énergie ENR hybride ». Le projet est aujourd'hui en phase de pilote en conditions réelles à Bègles. Nous reprenons en partie les modèles techniques qui ont été utilisés pour simuler le micro-réseau étudié dans Insul'grid et nous y ajoutons un modèle comportemental de stockage de l'hydrogène à moyenne pression, un modèle d'électrolyseur PEM et un modèle de réservoir hydrure.

Un modèle théorique (de connaissance pure) s'appuie pleinement sur des lois physiques telles que la conservation de la matière, de l'énergie et de la quantité de mouvement. Les systèmes d'équations mis en jeu sont parfois complexes et nécessitent la résolution d'équations aux dérivées partielles dans des configurations géométriques à une, deux ou trois dimensions. Ces modèles sont adaptés pour la compréhension profonde de certains phénomènes précis, mais ils ont l'inconvénient de nécessiter des ressources importantes en calcul. Au contraire, un modèle empirique permet de décrire le comportement d'un composant en s'appuyant uniquement sur l'expérience.

Le choix de la granularité des modèles a une importance sur le temps de calcul des simulations du micro-réseau. Dans le cadre de notre étude, nous faisons le choix d'utiliser des modèles semi-empiriques lorsqu'on en a la possibilité. Les modèles semi-empiriques sont des modèles « hybrides » entre une approche théorique et empirique. Cela permet d'avoir un suivi de certaines grandeurs physiques tout au long des simulations sans pour autant que les temps de calculs ne soient trop longs. Le lecteur pourra se référer à l'annexe I pour avoir la valeur des paramètres des modèles.

II.1. La modélisation de la production photovoltaïque

La modélisation de la production photovoltaïque se fait en grande partie par le biais d'outils provenant de la librairie PVlib. PVlib est une librairie open-source, originellement développée par Sandia National Laboratories. Elle comprend un ensemble de fonctions permettant de simuler les performances de panneaux solaires. Le modèle de la production photovoltaïque comprend un modèle d'irradiation solaire sur une surface inclinée et un modèle de conversion de l'irradiation en énergie électrique (figure 2.1).

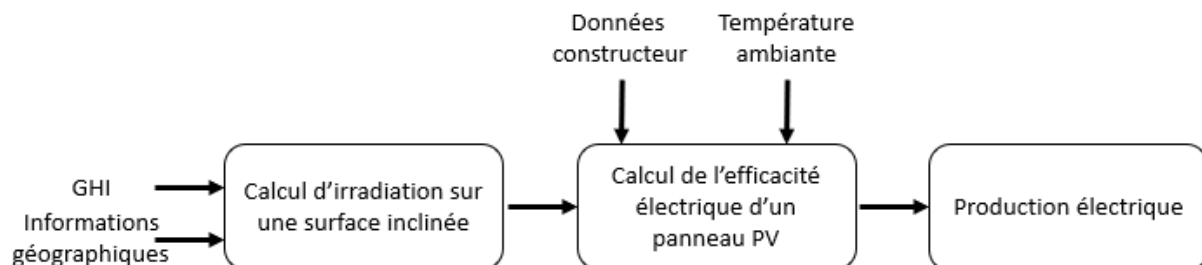


Figure 2.1 : Diagramme du modèle de production photovoltaïque

II.1.1. Le calcul de l'irradiation solaire sur les panneaux

L'irradiation solaire sur une surface inclinée G_{ϕ} peut se décomposer en trois grands constituants : l'irradiation directe, l'irradiation diffuse et l'irradiation reflétée. L'irradiation directe est évaluée grâce

à une fonction PVlib utilisant le modèle développé dans [Maxwell 87]. L'irradiation diffuse est calculée grâce au modèle de Reindl [Reindl 90] et enfin l'irradiation réflétée est une fonction inspirée du travail [Loutzenhiser 07]. Ces modèles ont besoin de quatre données d'entrée pour estimer l'irradiation solaire sur surface inclinée :

- La position du soleil dans le dôme céleste par rapport aux panneaux photovoltaïques définie par deux angles : l'angle zénithal solaire θ_z et l'angle azimutal solaire γ_s . L'angle zénithal solaire est l'angle entre l'axe vertical du lieu où sont installés les panneaux et le soleil. L'angle azimut est l'angle dans le plan horizontal entre la direction du soleil et le nord géographique.
- L'orientation des panneaux photovoltaïques définie par un angle d'inclinaison par rapport au sol β et par un angle azimut des panneaux γ_t .
- La position des panneaux définie par la latitude, la longitude et l'altitude auxquelles ils sont installés.
- L'irradiation horizontale globale.

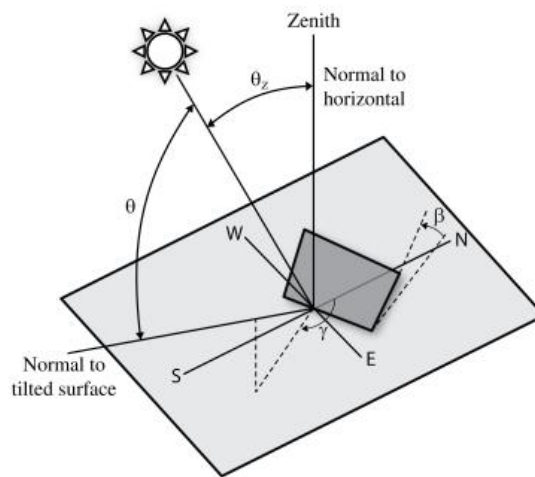


Figure 2.2 : schéma des différents angles permettant de repérer le soleil et les panneaux dans l'espace ([Reindl 90])

La position du soleil dans le dôme céleste peut être estimée à chaque pas de simulation en s'appuyant sur les travaux de [Reda 08]. La position et les angles d'orientation des panneaux photovoltaïques sont définis comme des paramètres du problème dépendant de la mission à réaliser. L'irradiation horizontale globale est aussi une donnée d'entrée supposée connue à chaque pas de temps de simulation (étude déterministe). Nous prenons l'exemple en figure 2.3 d'une surface inclinée à Toulouse, orientée plein Sud avec une inclinaison de 30° . Avec un profil de rayonnement horizontal pour une semaine, on peut modéliser le rayonnement incident sur la surface inclinée qui comprend le rayonnement direct, diffus et réflété.

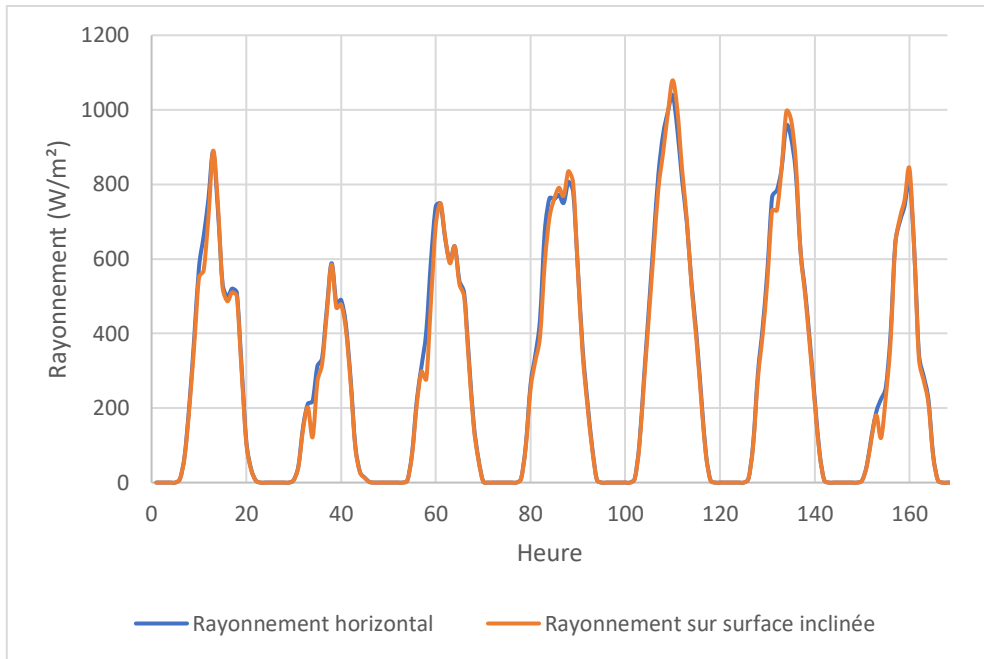


Figure 2.3 : Graphique représentant le rayonnement horizontal (donnée d'entrée) et le rayonnement sur surface inclinée (modélisé) durant une semaine

II.1.2. Le modèle électrique du panneau photovoltaïque

Le modèle de conversion électrique du panneau photovoltaïque permet d'obtenir une puissance électrique produite en fonction de la température ambiante, de données constructeur et de l'irradiation sur surface inclinée calculée précédemment. Le développement du modèle est directement inspiré du travail réalisé dans [Lorenz 11] et le calcul se décompose en deux termes. Le premier terme est un modèle paramétrique qui nécessite une courbe caractéristique réalisée par le constructeur. La courbe caractéristique nécessaire est le tracé de l'efficacité η_{MPP} (MPP : Maximum Power Point) en fonction de différentes valeurs de rayonnement à température ambiante fixe de 25°C.

$$\eta_{MPP}(G_{\phi}, 25^{\circ}C) = a_1 + a_2 G_{\phi} + a_3 \ln(G_{\phi}) \quad (2.1)$$

avec a_1 , a_2 et a_3 les paramètres spécifiques au type de cellule photovoltaïque étudiée, G_{ϕ} l'irradiation globale sur le panneau et η_{MPP} l'efficacité au point MPP.

Généralement, la courbe des constructeurs est normalisée par l'efficacité des panneaux à des conditions standards de test (STC) η_{STC} : une température de 25°C et un rayonnement de 1000 W/m² (Figure 2.4). Le rendement de conversion de l'énergie fournie par l'irradiation solaire en électricité dans les conditions standards de test est souvent compris entre 11% et 18% pour des panneaux polycristallins.

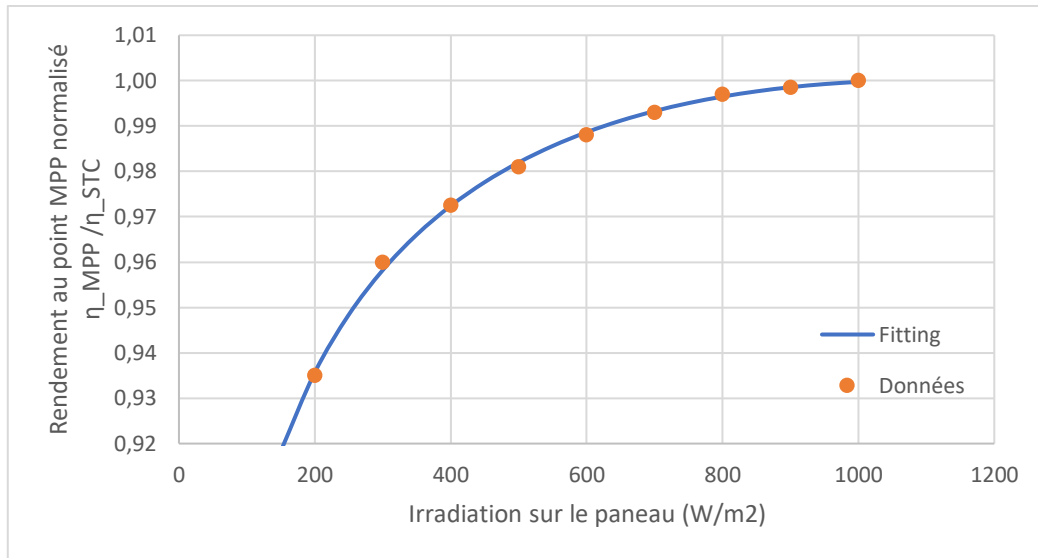


Figure 2.4 : Efficacité normalisée en fonction de l'irradiation solaire sur un panneau photovoltaïque. Les données sont tracées sous forme de points, le modèle paramétrique est obtenu par fitting. Les paramètres obtenus dans cet exemple sont : $a_1=0.5751$, $a_2=-6.17e-5$ et $a_3=0.07042$

Le second terme du modèle électrique du panneau est un terme tenant compte de l'influence de la température ambiante sur le rendement de conversion.

$$\eta_{MPP}(G_\phi, T_{PV}) = \eta_{MPP}(G_\phi, 25^\circ C)(1 + \alpha(T_{PV} - 25^\circ C)) \quad (2.2)$$

avec $\eta_{MPP}(G_\phi, 25^\circ C)$ obtenu précédemment via les données constructeur, T_{PV} la température des modules photovoltaïques et α un coefficient de température exprimé en $^\circ C^{-1}$ propre à la technologie modélisée. La température du module peut être calculée selon la formule :

$$T_{PV} = T_a + \gamma G_\phi \quad (2.3)$$

avec T_a la température ambiante qui est une donnée d'entrée et γ un coefficient exprimé en $^\circ C m^2 / W$ et qui dépend de la manière dont le panneau photovoltaïque est monté. Finalement on peut calculer la puissance en courant continu P_{DC} en fonction de la température, de l'irradiation et de la puissance crête du panneau P_c :

$$P_{DC} = \frac{\eta_{MPP}(G_\phi, T_{PV})}{\eta_{STC}} \frac{G_\phi}{1000 W/m^2} P_c \quad (2.4)$$

Nous tenons compte d'une perte de production de -9,5% qui est liée à l'écart entre les données constructeur et la réalité, les pertes ohmiques et la poussière ou la saleté qui peut se déposer sur les panneaux. A cela s'ajoute le rendement des convertisseurs de puissance.

Le rendement des convertisseurs

Les convertisseurs de puissance sont modélisés comme des rendements variables en fonction de leur puissance de fonctionnement. Pour l'onduleur, on utilise une loi logarithmique avec P_{Ond} la puissance de l'onduleur en % et a_1 , a_2 et a_3 des paramètres obtenus par identification à l'aide de données constructeur.

$$\eta_{Ond}(P_{Ond}) = a_1 + a_2 P_{Ond} + a_3 \ln(P_{Ond}) \quad (2.5)$$

Pour les transformateurs, on utilise aussi une formule empirique dont les paramètres sont identifiés à l'aide de données constructeur.

$$\eta_{Trx}(P_{Trx}) = \frac{P_{Trx} \cdot S \cdot \cos\varphi}{P_{Trx} \cdot S \cdot \cos\varphi + p_1 + P_{Trx}^2 \cdot p_2} \quad (2.6)$$

avec P_{Trx} en %, S la puissance apparente nominale en kVA, $\cos\varphi$ le facteur de puissance et p_1 les pertes du transformateur sans charge en kW et p_2 les pertes du transformateur sous charge en kW.

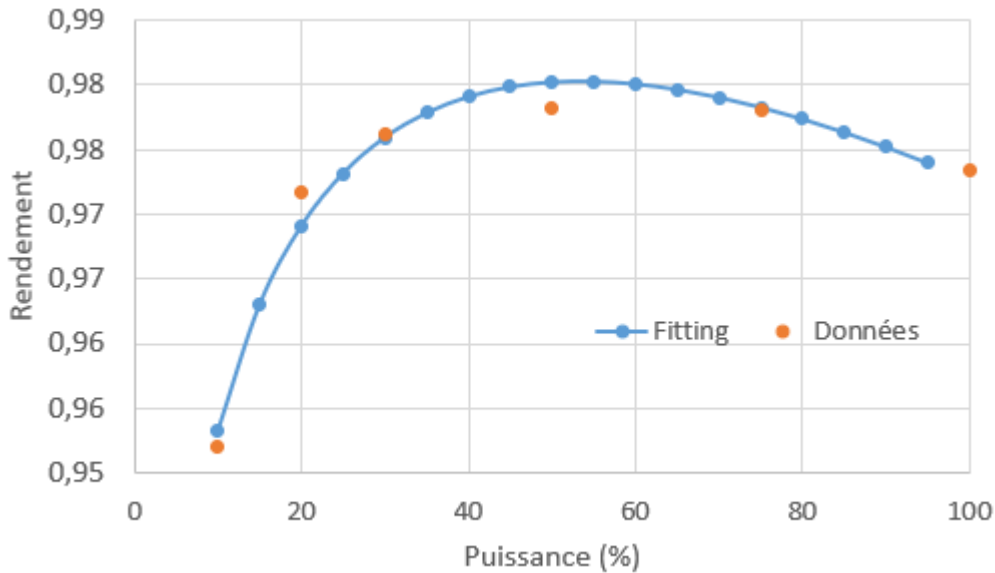


Figure 2.5 : Rendement d'un onduleur en fonction de sa puissance réduite

II.2. La modélisation des batteries par le modèle pseudo-dynamique de Tremblay-Dessaint

Le modèle de Tremblay-Dessaint

Les batteries permettent le stockage et la restitution d'électricité par conversion électrochimique. Le modèle que nous utilisons doit permettre, à partir d'une consigne en puissance électrique en charge ou en décharge, de calculer l'énergie fournie ou stockée par la batterie en tenant compte du rendement de conversion. Le rendement de conversion d'une batterie est lié à une combinaison de deux types de pertes : les pertes par effet joule dans la résistance interne de la batterie et les pertes de la conversion faradique qui ont lieu à cause de réactions secondaires non-désirées. Nous estimons ces pertes à l'aide du modèle pseudo-dynamique de Tremblay-Dessaint [Tremblay 09].

Le modèle permet de calculer la tension aux bornes de la batterie à chaque pas de temps selon les équations (2.7) et (2.8) :

$$V_{BAT,ch} = E_0 - Ri_{BAT} - Ki_{BAT} \frac{Q}{it - 0.1Q} - Kit \frac{Q}{Q - it} + Ae^{-Bit} \quad (2.7)$$

$$V_{BAT,dech} = E_0 - Ri_{BAT} - Ki_{BAT} \frac{Q}{Q - it} - Kit \frac{Q}{Q - it} + Ae^{-Bit} \quad (2.8)$$

Avec

- $V_{\text{BAT,ch}}$ et $V_{\text{BAT,dech}}$: la tension au bornes de la batterie calculée en charge et en décharge (V)
- E_0 : la constante de tension de la batterie (V)
- R : la résistance interne de la batterie (Ω)
- K : la constante de polarisation (V/Ah)
- Q : la capacité de la batterie (Ah)
- $it = \int idt$: la charge actuelle de la batterie (Ah)
- A : l'amplitude dans la zone exponentielle d'une décharge caractéristique (V)
- B : la constante de temps inverse dans la zone exponentielle (Ah)⁻¹
- i_{BAT} : le courant parcourant la batterie (A).

La tension de la batterie est limitée par les caractéristiques techniques de la batterie. L'intensité parcourant la batterie i_{BAT} est calculée à partir de la puissance envoyée ou demandée à la batterie P_{Consigne} en W et la tension de la batterie V_{BAT} . Avec l'implémentation discrète au pas de temps k du calcul, cela donne l'équation (2.9) :

$$i_{\text{BAT}}(k) = \frac{P_{\text{Consigne}}(k)}{V_{\text{BAT}}(k - 1)} \quad (2.9)$$

Comme pour le modèle des panneaux photovoltaïques, le modèle Tremblay-Dessaint des batteries nécessite un certain nombre de paramètres qui peuvent être déterminés à l'aide de courbes caractéristiques. Ici, c'est une courbe caractéristique de décharge de la batterie à courant constant qui est utilisée pour déterminer la valeur des constantes E_0 , R , K , A et B (figure 2.6). Avec l'état de charge initial de la batterie, il est possible d'estimer la tension initiale aux bornes de celle-ci. Lors d'une charge, la puissance de consigne est négative, lors d'une décharge, la puissance de consigne est positive.

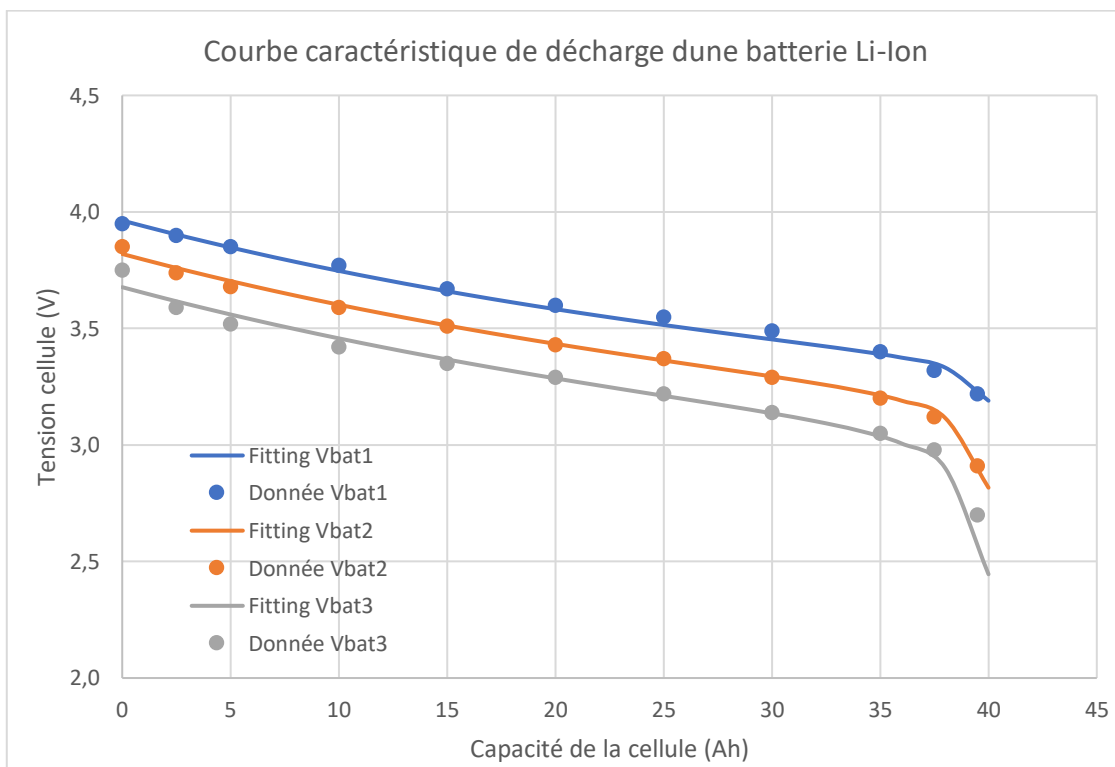


Figure 2.6 : Courbes caractéristiques de décharge d'une batterie Li-Ion à différents courants de décharge. Les points représentent les données constructeur et les traits-pleins représentent le modèle Tremblay-Dessaint avec les différents paramètres obtenus par fitting

On peut ensuite calculer la charge de la batterie à chaque pas de temps, ainsi que l'état de charge grâce aux équations (2.10) et (2.11) :

$$it[k + 1] = it[k] + i_{BT}[k + 1]\Delta t \quad (2.10)$$

$$SOC[k + 1] = SOC[k] - \frac{it[k + 1]}{Q} \quad (2.11)$$

Un contrôle par hystérésis est implémenté dans le modèle afin d'éviter les oscillations dans le temps autour des valeurs SOC_{min} et SOC_{max} . On se fixe une largeur de bande d'hystérésis de 1%, ce qui signifie que lorsque l'état de charge atteint SOC_{max} , on n'autorise de nouveau la charge que lorsque l'état de charge passe en dessous de $0,99 \cdot SOC_{max}$. Le raisonnement est le même pour SOC_{min} .

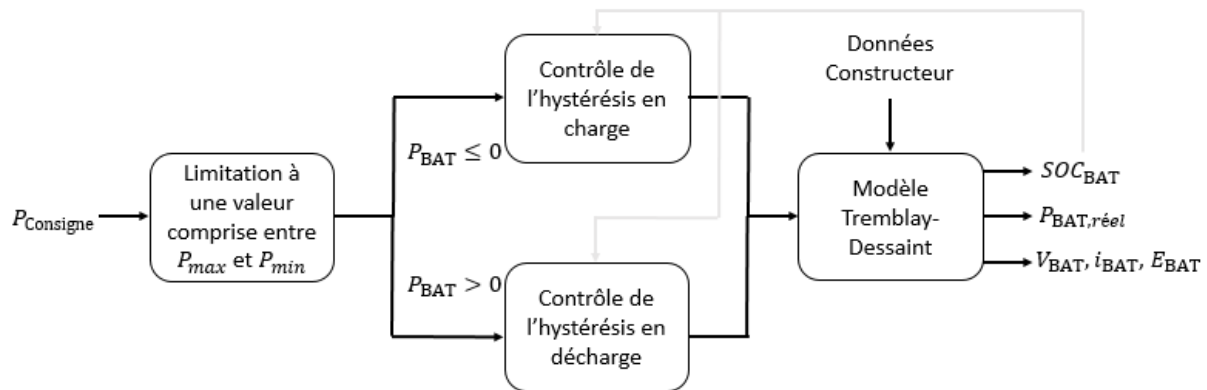


Figure 2.7 : Diagramme du modèle de la batterie

Le modèle de vieillissement de la batterie

Deux grandes approches peuvent être utilisées pour tenir compte du vieillissement d'une batterie [Guinot 2013] :

- 1) Une approche qui tient compte de la dégradation des paramètres. Dans cette démarche, le vieillissement du composant a un impact sur ses performances techniques et son remplacement a un impact sur l'aspect économique. Cette méthode offre une bonne estimation de l'impact du vieillissement de la batterie sur le dimensionnement global du système, mais elle a le désavantage de nécessiter des temps de calcul assez longs.
- 2) Une approche qui tient compte de la durée de vie du composant. Cette approche permet de suivre l'état de santé du composant tout au long de sa durée de vie jusqu'à son remplacement, sans tenir compte des dégradations en performance de celui-ci. Ce type de modèle de vieillissement a un impact sur les indicateurs économiques et écologiques, mais n'impacte pas la performance technique, même si dans la réalité, ce n'est pas le cas. L'avantage de cette approche est que le calcul du vieillissement se fait en dehors de la boucle de simulation, ce qui permet une grande réduction des temps de calcul.

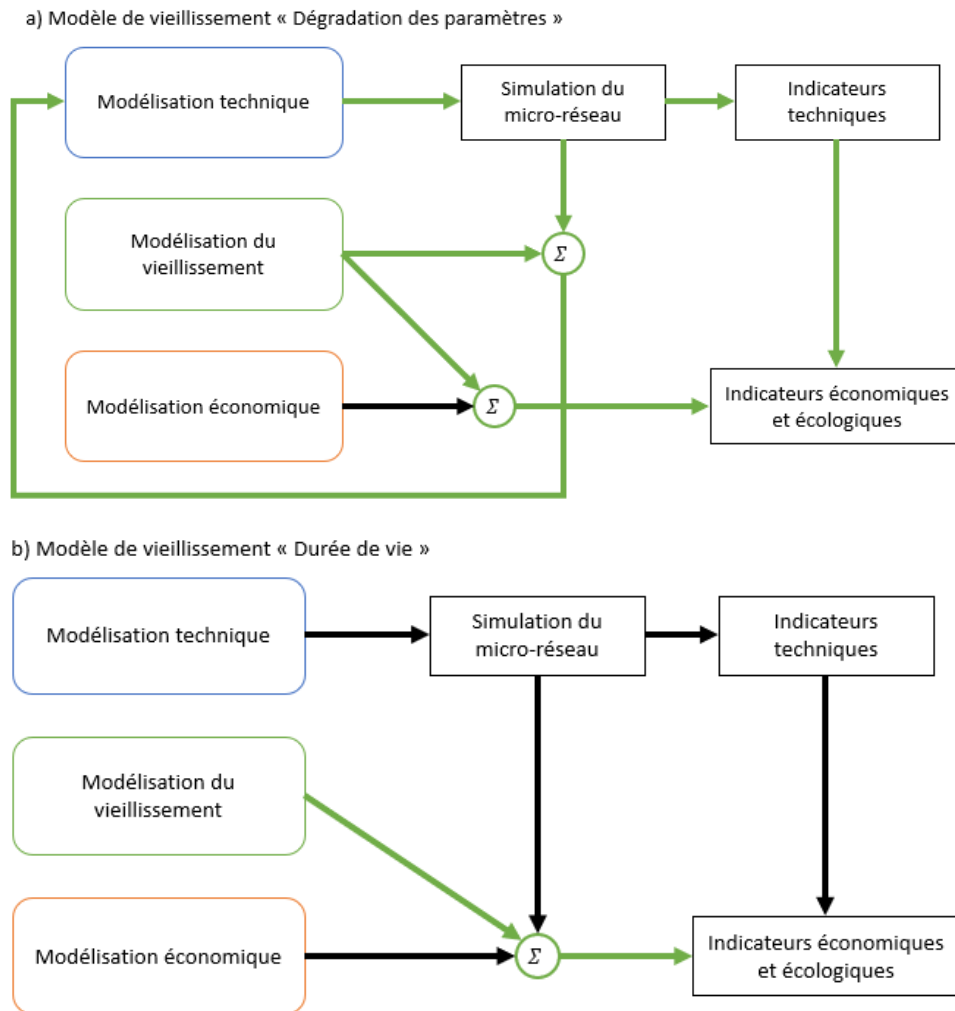


Figure 2.8 : Schéma de l'impact des deux approches de modélisation de vieillissement sur le fonctionnement de l'outil de simulation. En vert les liens pour lesquels le modèle de vieillissement a une influence.

L'approche que nous avons retenue dans cette étude pour modéliser le vieillissement de la batterie est l'approche qui tient compte de la durée de vie du composant afin de réduire le temps de calcul.

L'état de santé du composant est estimé à partir de la quantité d'énergie que la batterie peut échanger pendant sa durée de vie. Cette quantité d'énergie peut être calculée par l'équation :

$$E_{ech,max} = 2N_{cyclesMax}DOD_{max}E_{nom} \quad (2.12)$$

avec :

- $E_{ech,max}$: l'énergie échangeable maximale en kWh
- $N_{cyclesMax}$: le nombre de cycles maximum avant remplacement de la batterie pour une profondeur de décharge maximale
- DOD_{max} : la profondeur de décharge maximale
- E_{nom} : l'énergie nominale de la batterie en kWh.

L'état de santé de la batterie peut alors être calculé pour chaque pas de temps avec l'équation :

$$SOH[k] = SOH[k - 1] - \frac{E_{ech}[k]}{E_{ech,max}} \quad (2.13)$$

Lorsque l'état de santé de la batterie atteint 0, c'est-à-dire que le nombre de cycles maximum est atteint, la batterie est remplacée.

II.3. La modélisation du stockage de l'hydrogène sous pression

L'énergie nécessaire à la compression de l'hydrogène gazeux à moyenne pression est estimée par l'expression d'un travail de compression isentropique, c'est-à-dire qu'on considère l'énergie théorique consommée par une machine parfaite qui n'échange pas de chaleur avec l'extérieur. On considère ensuite un rendement énergétique de compression global η_{comp} qui est une caractéristique indépendante des conditions opératoires [Deshmukh 08] et on obtient l'équation (2.14) :

$$P_{\text{comp}} = \frac{1}{\eta_{\text{comp}}} \frac{\gamma}{\gamma - 1} n_{\text{H}_2} RT \left[1 - \left(\frac{P_{\text{sortie}}}{P_{\text{entrée}}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] \quad (2.14)$$

Avec :

- P_{comp} : le travail nécessaire à la compression (J)
- η_{comp} : le rendement de compression global
- γ : l'indice adiabatique pour l'hydrogène à 20°C
- n_{H_2} : la quantité d'hydrogène à compresser (mol)
- R : la constante des gaz parfait ($J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$)
- T : la température (K)
- $P_{\text{entrée}}$: la pression à l'entrée dans le compresseur, dans notre cas la pression de fonctionnement de l'électrolyseur (bar)
- P_{sortie} : la pression à la sortie du compresseur, dans notre cas, la pression à laquelle se trouve le stockage hydrogène (bar).

Le travail dépend donc directement de la quantité d'hydrogène à compresser, de la température et de l'écart de pression entre l'électrolyseur et le stockage hydrogène. Dans le cas de notre étude, on fait l'hypothèse d'une température constante de 20°C. La quantité d'hydrogène à stocker et la pression de fonctionnement de l'électrolyseur sont fournies par le modèle comportemental de l'électrolyseur qui est présenté dans le chapitre suivant.

La compressibilité d'un fluide varie avec les conditions opératoires et la loi des gaz parfaits ne convient généralement pas pour décrire le comportement d'un gaz à haute pression ou à basse température. Dans notre cas d'étude, on cherche un modèle qui puisse décrire le comportement d'un gaz à température ambiante de 20°C sur une plage de pression allant de 1 à 200 bars. Il existe trois grandes catégories d'équations d'état pour les gaz :

- L'équation du viriel, directement issue de la théorie moléculaire
- Les équations d'états non analytiques qui sont purement empiriques
- Les équations d'états analytiques comportant des termes en volume de degrés supérieurs à 1

C'est vers cette troisième catégorie que nous nous sommes orientés pour le modèle comportemental de l'hydrogène sous pression avec l'utilisation de la loi de Van der Waals [Ipsakis 09] :

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2} RT}{V_t - n_{\text{H}_2} b_s} - a_s \frac{n_{\text{H}_2}^2}{V_t^2} \quad (2.15)$$

$$a_s = \frac{27R^2 T_{\text{cr}}^2}{64P_{\text{cr}}} \quad (2.16)$$

$$b_s = \frac{RT_{cr}}{8P_{cr}} \quad (2.17)$$

On souhaite comparer l'équation de Van der Waals avec la loi des gaz parfaits entre 1 et 200 bars de pression d'hydrogène. Pour cela, on s'appuie sur la base de données de NIST (National Institute of Standards and Technology) qui est une base de données de référence (figure 2.9). A 200 bars, la base NIST nous donne une densité d'hydrogène de 7.2955 mol/L. A cette valeur de densité, la pression calculée avec l'équation de Van der Waals est de 207,3 bars (3,7% d'erreur) alors que la pression calculée par la loi des gaz parfaits est de 177,8 bars (11,1% d'erreur). Dans la plage de pression étudiée, l'équation d'état de Van der Waals traduit le comportement de l'hydrogène avec une plus grande précision que l'équation des gaz parfaits.

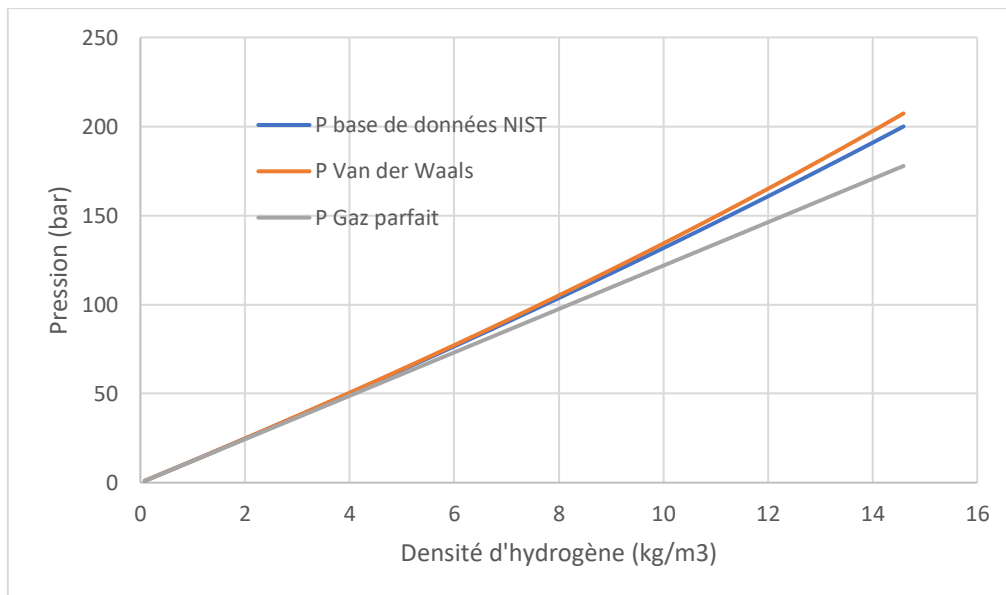


Figure 2.9: Comparaison de la pression calculée avec l'équation analytique des gaz parfaits, de Van der Waals et d'une base de données NIST à différentes densités d'hydrogène

II.4. La modélisation des brûleurs d'hydrogène

Afin de répondre à l'ensemble des besoins énergétiques d'un bâtiment, les brûleurs d'hydrogène doivent assurer le chauffage de l'espace et la cuisson des repas. Les modèles de brûleurs utilisés dans le cadre de notre étude seront limités à de simples rendements de conversion.

$$P_{\text{brûleur}} = \eta_{\text{brûleur}} n_{\text{H}_2} PCI_{\text{H}_2} \quad (2.18)$$

avec :

- $P_{\text{brûleur}}$: la puissance fournie par les brûleurs (W)
- $\eta_{\text{brûleur}}$: le rendement de conversion des brûleurs
- n_{H_2} : la quantité d'hydrogène brûlée (mol)
- PCI_{H_2} : la puissance calorifique inférieure de l'hydrogène (W/mol).

L'utilisation de l'hydrogène comme combustible pour la cuisson est étudiée pour remplacer les combustibles fossiles traditionnels dans les travaux de [Topriska 16]. Dans ce travail, le rendement des brûleurs à hydrogène pour la cuisson est estimé à 60%, nous avons repris cette valeur pour notre étude. Pour le chauffage de l'espace du bâtiment, nous prenons le rendement d'une chaudière à condensation classique d'environ 93%.

Conclusion du Chapitre II

Les modèles utilisés pour simuler le comportement du micro-réseau énergétique sont majoritairement des modèles qui s'appuient sur des courbes caractéristiques réalisées par les constructeurs. Ces modèles offrent un bon compromis entre temps de calcul et précision de modélisation tout en permettant le suivi de certaines grandeurs physiques importantes pour le dimensionnement d'un système réel (tension aux bornes de la batterie, pression de gaz dans les réservoirs...). Les technologies de combustion d'hydrogène sont cependant modélisées par de simples rendements car nous ne disposons pas de modèles semi-empiriques pertinents à intégrer à notre outil. En s'appuyant sur l'esprit des modèles présentés dans ce chapitre, nous développons des modèles semi-empiriques pour un électrolyseur PEM et pour un réservoir hydrure dans les chapitres suivants.

Chapitre III

Etude expérimentale et modélisation
d'un électrolyseur d'eau de technologie
PEM

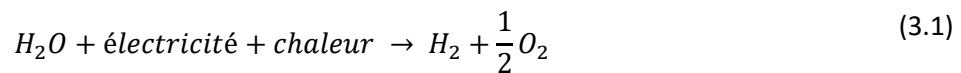
Chapitre III : Etude expérimentale et modélisation d'un électrolyseur d'eau de technologie PEM (Proton Exchange Membrane)

Le chapitre s'ouvre sur la présentation générale de l'électrolyse de l'eau, technologie potentiellement intéressante pour le stockage énergétique dans un micro-réseau. S'ensuit une description du modèle semi-empirique développé pour décrire le comportement d'un électrolyseur PEM à différentes conditions opératoires. Une présentation des différents outils de caractérisation expérimentale utilisés dans le cadre de ce travail est réalisée et un plan d'expériences est détaillé. Le modèle a deux objectifs principaux : la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu lors de la réaction d'électrolyse de l'eau et l'intégration de l'électrolyseur modélisé dans un outil de simulation de micro-réseau.

III.1. Présentation générale de l'électrolyseur PEM

III.1.1. Généralités sur l'électrolyse de l'eau

L'électrolyseur est un convertisseur d'énergie qui transforme de l'énergie électrique et de la chaleur en énergie chimique. Plus exactement, la réaction globale mise en jeu est la séparation d'une mole d'eau en mole de dihydrogène (appelé hydrogène dans la suite) et une demi-mole de dioxygène (oxygène dans ce qui suit) par apport d'électricité et de chaleur :



Deux demi-réactions d'oxydo-réduction sont en jeu durant la réaction d'électrolyse. Ces demi-réactions impliquent des transferts d'électrons et d'espèces ioniques. Pour que ces transferts puissent se faire, l'électrolyseur est composé de conducteurs électroniques, les électrodes, et d'un conducteur ionique, l'électrolyte. On classe généralement les différentes technologies d'électrolyseur en fonction de la nature de l'électrolyte qui les compose. L'électrolyte est une substance électriquement neutre constituée d'ions mobiles, il peut être liquide ou solide. Les principales technologies d'électrolyse d'eau étudiées dans la littérature sont :

- Les électrolyseurs alcalins
- Les électrolyseurs à membranes échangeuses de protons (PEM)
- Les électrolyseurs à haute température (SOEC)
- Les électrolyseurs à membranes échangeuses d'anions (AEM)

Dans la suite, nous nous concentrerons sur la technologie PEM.

III.1.2. Principe de fonctionnement d'un électrolyseur PEM

Un électrolyseur PEM est composé d'un électrolyte solide : une membrane acide polymère échangeuse de protons. Comme son nom l'indique, la membrane permet le transport d'ions H^+ d'une électrode vers l'autre alors que des électrons circulent simultanément dans un circuit extérieur au composant. Les réactions d'oxydo-réduction mises en jeu sont les suivantes :



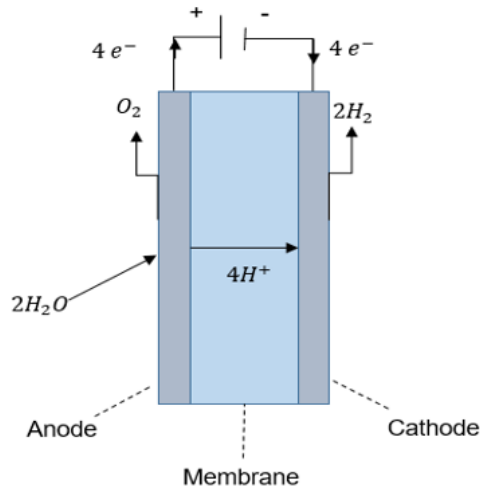
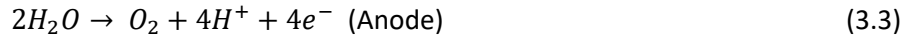


Figure 3.1 : Schéma simplifié du fonctionnement d'un électrolyseur PEM

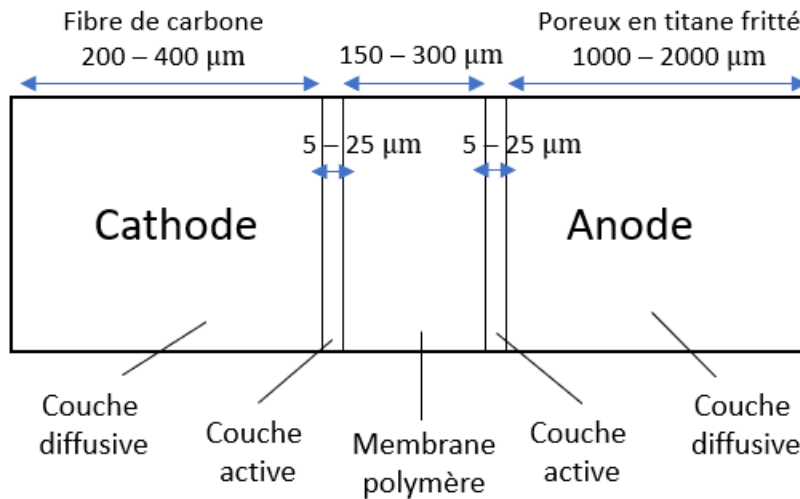


Figure 3.2 : Composition typique de l'assemblage membrane/électrode d'une cellule d'électrolyseur PEM

Les électrodes permettent d'imposer une différence de potentiel de part et d'autre de l'électrolyte. La tension théorique de 1,23V dans les conditions standards de température et pression est difficile à observer compte-tenu des phénomènes parasites. Ainsi, concrètement, la tension typique aux bornes d'une cellule d'électrolyseur PEM en fonctionnement est de l'ordre de 1,5 – 2 volts environ. Pour augmenter la valeur de tension admissible, les cellules peuvent être montées en série et le circuit fluide peut être monté en parallèle. On obtient alors un empilement de cellules communément appelé « stack » de cellules d'électrolyseur, qui peuvent fonctionner à des puissances de plusieurs kW voire MW.

Au cœur d'une cellule se trouve un assemblage membrane-électrodes (AME). Chaque électrode est composée d'une couche active et d'une couche diffusive. La figure 3.2 présente un schéma simplifié de la composition typique d'un assemblage membrane-électrodes. Dans cette partie, nous présentons le rôle de chaque couche constitutive de l'électrolyseur.

Les couches actives

Les couches actives sont le siège des demi-réactions. Elles sont en contact direct avec la membrane. La présence d'un catalyseur est nécessaire pour chaque demi-réaction. Typiquement, on trouve du platine à la cathode et un autre platinoïde, cette fois-ci oxydé, l'oxyde d'iridium (IrO_2) à l'anode. Contrairement aux piles à combustible PEM, le platine ne peut en effet pas être utilisé à l'électrode positive car le potentiel de cette électrode est trop élevé (bien au-dessus de 1V) conduisant à son oxydation et donc à son inefficacité. Rappelons que les platinoïdes sont des métaux rares et que leur extraction est couteuse.

Les deux demi-réactions électrochimiques adviennent au niveau des grains de catalyseurs. Pour que la demi-réaction anodique ait lieu, les espèces mises en jeu - protons, électrons et eau - doivent pouvoir se trouver simultanément en un même point, généralement appelé « point de triple » dans ce cas. Côté cathodique, il faut garantir la présence simultanée d'électrons et de protons au niveau des sites catalytiques pour obtenir la production d'hydrogène. Les grains de catalyseurs doivent être répartis de façon à maximiser les zones où ces demi-réactions peuvent avoir lieu : c'est un point crucial lors de la conception d'une cellule d'électrolyse.

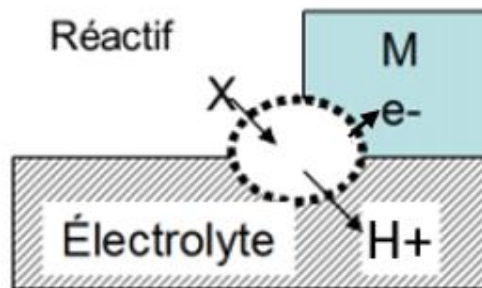


Figure 3.3 : Représentation simplifiée du point de triple contact [Olivier 2016]

Les couches diffusives

Les couches diffusives sont constituées d'un matériau poreux et assurent le transport des électrons (amenée pour l'anode, évacuation pour la cathode), l'amenée des réactifs (à l'anode, l'eau doit être amenée jusqu'à la couche active ; à la cathode, ce sont les électrons) et l'évacuation des gaz produits (oxygène à l'anode, hydrogène à la cathode). Dans certains cas, de l'eau peut également être injectée à la cathode afin de mieux maîtriser les forces mécaniques exercées de part et d'autre de la membrane, mais l'eau n'est alors pas un réactif dans ce cas-là. Les couches diffusives permettent d'homogénéiser la répartition des réactifs (eau à l'anode, électrons à la cathode) sur les surfaces actives et permettent l'évacuation homogène des gaz produits. Elles permettent aussi de drainer la chaleur produite en excès : en effet, bien que la réaction soit endothermique, des phénomènes irréversibles transforment une partie de l'électricité injectée en chaleur (voir plus loin dans ce chapitre).

Les matériaux utilisés pour réaliser les couches de diffusion doivent avoir une bonne tenue mécanique pour que l'assemblage membrane-électrodes ne s'affaisse pas dans les canaux. Le choix de l'épaisseur et de la porosité des matériaux utilisés a une grande importance sur les pertes ohmiques, et dans une moindre mesure sur les pertes de charge. Les matériaux à base de fibre de carbone peuvent être utilisés côté cathode alors que des poreux en titane frittés sont souvent présents du côté de l'anode [Carmo 2013]. Contrairement aux piles à combustible PEM, le carbone ne peut être utilisé car il s'oxyde très rapidement et se transforme en CO_2 de manière irréversible compte tenu du potentiel élevé de l'anode (fortement au-dessus de 0,8V).

La membrane

La membrane, quant à elle, doit permettre la conduction des ions H^+ et l'imperméabilité aux gaz. L'épaisseur de la membrane doit offrir un bon compromis entre la conduction protonique, la tenue mécanique et l'imperméabilité aux gaz. Malgré tout, une étanchéité parfaite aux gaz est impossible d'autant plus si la pression de fonctionnement est élevée. Ainsi, une petite quantité du gaz produit passera toujours à travers la membrane : ce phénomène est appelé « crossover ».

La membrane est généralement constituée d'un matériau polymère acide perfluorosulfoné. L'un des plus utilisés est le Nafion 117 [Ito 2011]. Il y a cependant deux inconvénients à utiliser du Nafion : le coût du matériau est important et la présence de fluor dans le polymère (figure 3.4) rend la membrane potentiellement polluante en fin de vie.

Ce type de polymère a besoin d'être bien hydratée pour conserver toutes ses propriétés. Ce besoin en eau est naturellement couvert par l'amenée d'eau en tant que réactif à l'anode ; cela peut être complété par un apport en eau injecté côté cathode pour limiter la déformation mécanique de la membrane. Une différence de pression aux bornes d'une membrane est en effet plus facile à maîtriser en liquide-liquide qu'en gaz-liquide. Cette différence de pression va généralement être ajustée pour favoriser un crossover d'hydrogène vers l'anode, plutôt qu'un crossover d'oxygène vers la cathode afin de favoriser une grande pureté de l'hydrogène produit.

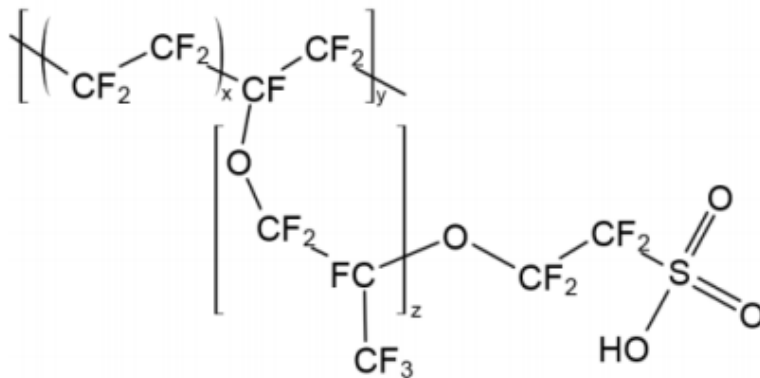


Figure 3.4 : Formule chimique d'un monomère de Nafion

Les plaques bipolaires et terminales

A l'extrémité des électrodes se trouve des plaques bipolaires qui permettent d'acheminer le courant du circuit extérieur vers les couches diffusives, d'acheminer l'eau vers les sites actifs et d'évacuer les gaz vers l'extérieur du stack. Ces plaques permettent d'assurer la bonne tenue mécanique de l'électrolyseur. Elles peuvent être constituées de métal ou de matériaux composites, ces derniers restant les plus adaptés à ce jour. Des plaques en titane offrent des performances intéressantes, particulièrement lorsqu'une fine couche d'or est déposée en surface pour éviter qu'elles ne se corrodent. Malgré tout, cette solution n'est pas adaptée à un déploiement massif de l'électrolyse de l'eau et à l'instar des piles à combustible, des travaux sont menés d'une part, pour remplacer le titane par un métal moins coûteux et d'autre part, pour mettre à jour des revêtements efficaces et peu onéreux.

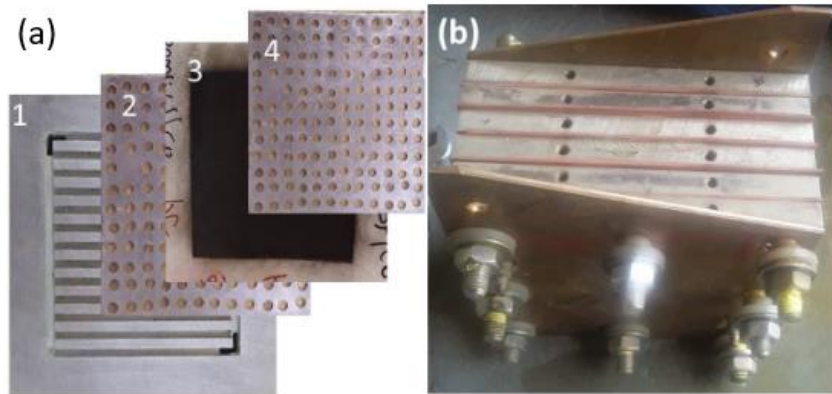


Figure 3.5 : Photo (a) Des composants d'une cellule : 1 – Plaque bipolaire, 2 – Collecteur de courant anodique, 3 – Assemblage membrane/électrode, 4 – Collecteur de courant cathodique et (b) d'un stack de cellules d'électrolyseur PEM. Source [Shiva 2019]

III.1.3. L'électrolyseur PEM en pratique

La technologie d'électrolyse la plus mature et la plus utilisée à l'heure actuelle est la technologie alcaline. La technologie PEM a cependant *a priori* l'avantage d'être plus adaptée à des alimentations fluctuantes telles que les productions photovoltaïques ou éoliennes [Millet 2007]. Les stacks d'électrolyseurs peuvent être de forme circulaire ou rectangulaire et il est possible de trouver des empilements de plus de 50 cellules. Dans le cadre du projet HPEM2GAS réalisé en Allemagne, un stack de 75 cellules et 180 kW de puissance a été testé (Figure 3.6).

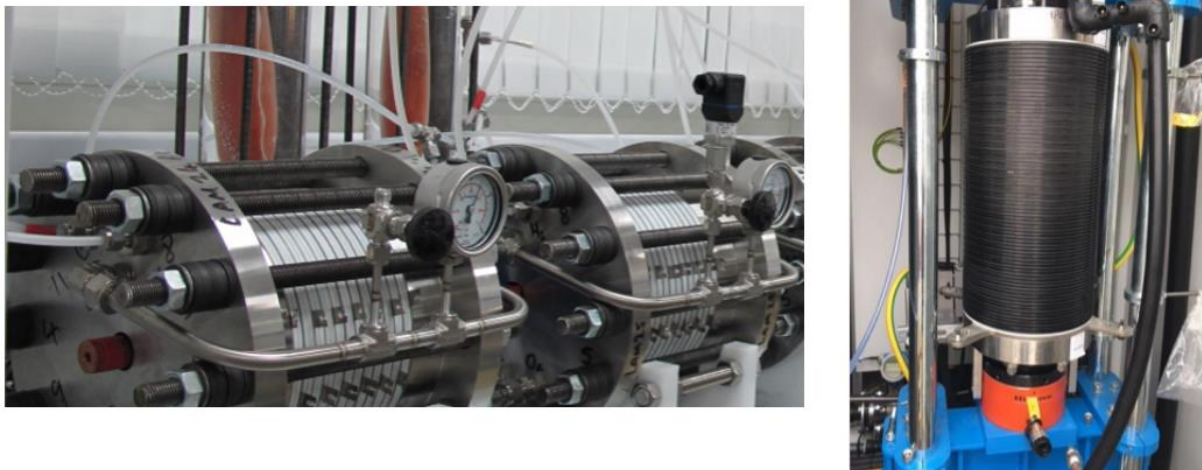


Figure 3.6 : A gauche, photo de stacks d'électrolyseurs PEM ITM. A droite photo d'un prototype de stack de 75 cellules et 180 kW [Web H2PEM2GAS]

Un stack électrolyseur ne peut fonctionner seul et nécessite d'être entouré d'auxiliaires : on parle de « Balance of Plant » dans la littérature anglophone, on parle plus simplement du « système électrolyseur » dans la littérature francophone. Ces auxiliaires sont typiquement des pompes (pompe à eau, pompe du liquide de refroidissement), des séparateurs de phase (eau liquide/ gaz produit), des vannes (régulation de la pression...), des échangeurs (système de refroidissement...), sans oublier une potentielle étape de prétraitement de l'eau électrolysée, des étapes de post-traitement des gaz produits (purification, séchage, conditionnement en pression...).

Des projets avec des stacks d'électrolyseurs de fortes puissances sont en cours de réalisation. La société Hydrogenics a installé des unités de production PEM de plusieurs MW à travers le monde (Canada, Allemagne, Thaïlande...) avec, en 2019 une installation de 20 MW de production pour le projet Air Liquide à Becancour au Canada [WEB HYDRO].

III.2. Le choix du modèle et les hypothèses de travail

III.2.1. Les objectifs du modèle développé

Les principaux objectifs des modèles peuvent être :

- Comprendre les différents phénomènes physico-chimiques qui ont lieu dans un électrolyseur et leurs impacts sur les performances et/ou la dégradation de celui-ci
- Représenter les performances et/ou le vieillissement d'un électrolyseur
- Développer un système de contrôle optimal pour le fonctionnement d'un électrolyseur
- Diagnostiquer l'état de santé d'un électrolyseur.

Le modèle que nous développons a deux objectifs principaux : contribuer à comprendre les phénomènes physico-chimiques impliqués dans l'électrolyse de l'eau et représenter les performances de l'électrolyseur en fonctionnement dans un micro-réseau. L'électrolyse de l'eau implique des phénomènes physiques de domaines scientifiques variés (électrochimie, thermique, fluide...) et les modèles proposés dans la littérature peuvent être de natures très différentes.

III.2.2. Le choix de l'approche de modélisation

Pour modéliser un électrolyseur en fonctionnement dans un micro-réseau, deux grands types de modèles sont généralement développés dans la littérature :

- Des modèles empiriques basés sur des équations purement mathématiques qui permettent de traduire le comportement d'un électrolyseur
- Des modèles semi-empiriques basés sur des lois physiques mais avec certains paramètres obtenus expérimentalement.

Pour garder une certaine cohérence avec les modèles utilisés pour les différents composants du micro-réseau présenté dans le chapitre précédent, nous choisissons une approche semi-empirique. La modélisation semi-empirique d'un composant électrochimique peut en effet se faire par analogie avec un circuit électrique équivalent. L'approche par circuit électrique équivalent est une approche énergétique qui permet de ramener tous les phénomènes physiques dans le domaine électrique. Les composants du circuit électrique équivalent traduisent macroscopiquement les phénomènes physico-chimiques qui ont lieu

III.2.3. Le choix du caractère dynamique du modèle

La dynamique de réponse d'un électrolyseur PEM est relativement rapide. La figure 3.7 montre la réponse d'un stack d'électrolyseur PEM à un passage rapide de 0 à 5 A de courant imposé. Le temps de réponse de l'électrolyseur est de 50ms. **Comme nous ne nous intéressons pas, dans le cadre de notre étude, à cette étape transitoire, nous faisons le choix de développer un modèle de la courbe de polarisation tension fonction du courant $V(I)$ en supposant les conditions opératoires stabilisées et en ne considérant pas les phénomènes transitoires qui ont lieu au sein de l'électrolyseur et des auxiliaires associés.**

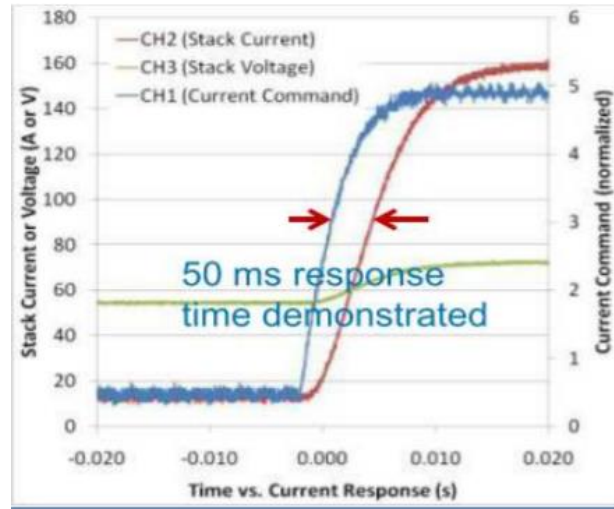


Figure 3.7: Temps de réponse d'un électrolyseur PEM à une variation brusque de profil issu de [ROZAIN 2013]

III.2.3. Les hypothèses de modélisation

Les phénomènes mis en jeu dans la réaction d'électrolyse sont complexes. Pour mettre en équation un modèle quasi-statique par analogie électrique, nous choisissons de faire certaines hypothèses simplificatrices :

- Les gaz produits sont purs et ont un comportement de gaz parfaits
- Les gaz produits sont saturés en eau
- Les structures des matériaux composant l'électrolyseur (membrane, couche actives, couches diffusives) sont homogènes et isotropes
- Le courant est distribué uniformément dans les électrodes
- Les essais de caractérisation ne dégradent pas les performances de l'électrolyseur.

III.3. Le modèle quasi-statique par analogie électrique d'un électrolyseur PEM

III.3.1. Aspects thermodynamiques de la réaction d'électrolyse

Selon le premier principe de la thermodynamique, on peut définir une fonction U , appelée énergie interne, qui ne dépend que des états initiaux et finaux de la transformation. Pour un système à l'équilibre thermodynamique, on peut écrire que la variation de l'énergie interne dU est égale à la somme de deux termes. Le premier terme est le travail des forces du milieu extérieur sur le système δW et le second terme est la quantité de chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur δQ . Avec le terme δW qui peut lui-même se décomposer en deux termes : $-PdV$ qui correspond au travail des forces de pression et δW_u qui correspond au travail utile.

$$dU = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta W_u + \delta Q \quad (3.4)$$

Dans le cas d'un composant électrochimique, on considère que le travail des forces de pression est nul et que le travail utile est le travail électrique fourni au système.

Il est possible d'introduire deux variables d'états supplémentaires : l'enthalpie H et l'enthalpie libre G .

$$H = U + PV \quad (3.5)$$

$$G = H - TS \quad (3.6)$$

Avec S l'entropie créée par la réaction, P la pression et T la température.

En se plaçant à température et à pression constantes, on peut obtenir, à partir des trois équations précédentes, l'équation (3.7) qui traduit la variation d'enthalpie libre entre deux états sachant que, lors d'une réaction à température constante, on peut écrire que $dS = \frac{\delta Q}{T}$:

$$\Delta G_{T,P} = Wu = W_{elec} = qE_{rév} \quad (3.7)$$

Avec q la charge électrique en C et $E_{rév}$ la tension théorique d'une réaction réversible en V . Lors d'une réaction d'oxydoréduction, la charge transférée par mole de réactif est égale à :

$$q = nN_A e = nF \quad (3.8)$$

- q : la charge électrique en $C.mol^{-1}$
- n : la quantité d'électrons échangés
- N_A : le nombre d'Avogadro en mol^{-1}
- e : la charge élémentaire d'un électron en C
- F : la constante de Faraday en $C.mol^{-1}$

En intégrant l'équation (3.8) dans l'équation (3.7), il est possible de déterminer la valeur de la tension réversible théorique de l'électrolyse de l'eau liquide :

$$E_{rév} = \frac{\Delta G_{T,P}}{2F} \quad (3.9)$$

Dans les conditions standards de température et de pression (25°C et 1 bar), pour de l'eau liquide, on a $\Delta G_{T,P} = 237 \text{ kJ/mol}$ et $E_{rév} \approx 1,23 \text{ V}$. En faisant les hypothèses qu'il n'y ait aucune perte au sein du composant, que la réaction soit parfaitement réversible et que le complément d'énergie à celui apporté par la source électrique extérieure, nécessaire à la dissociation de l'eau, soit apporté par une source de chaleur extérieure, on obtiendrait une tension d'1,23 V aux bornes de l'électrolyseur pour réaliser l'électrolyse de l'eau. Le besoin pour réaliser l'électrolyse de l'eau d'un apport d'énergie par une source extérieure électrique ($\Delta_r G > 0$) couplé à un apport en chaleur (réaction endothermique) s'exprime par l'équation (3.10).

$$\Delta_r G + T\Delta_r S = \Delta_r H \quad (3.10)$$

L'enthalpie de réaction standard de la dissociation de l'eau liquide, à 25°C et 1 bar, est égale à :

$$\Delta_r H = 286 \text{ kJ/mol} \quad (3.11)$$

Cette valeur correspond à l'énergie des liaisons chimiques d'une mole d'eau liquide dans des conditions standards et c'est l'énergie minimale à fournir pour amorcer la réaction de dissociation de l'eau selon les lois de la thermodynamique. En suivant le même raisonnement que pour le calcul de la tension théorique, on peut calculer la tension thermoneutre E_{tn} dans les conditions standards.

$$E_{tn} = \frac{\Delta_r H}{2F} \approx 1,48 \text{ V} \quad (3.12)$$

Cette tension correspondrait à une situation très particulière : toute l'énergie strictement requise par la réaction de dissociation de l'eau serait amenée par la source électrique extérieure. En pratique, c'est ce qu'il va se passer dans un électrolyseur de type PEM à cause des phénomènes irréversibles dont il

est siège. Ces phénomènes que nous décrirons juste après (activation, diffusion, ohmiques) vont être alimentés par la source électrique extérieure, générant des surtensions au-dessus de E_{rev} et conduisant à une production de chaleur dont va bénéficier avantageusement la réaction électrochimique (voir figure 3.8). En pratique, pour un électrolyseur PEM, ces phénomènes irréversibles pour générer trop de chaleur pour les points de fonctionnement usuels et il sera même absolument nécessaire de refroidir le composant (sous peine de le détruire). En synthèse, dans le cas d'un électrolyseur PEM, une source électrique extérieure est suffisante pour électrolyser l'eau et il est nécessaire de le refroidir.

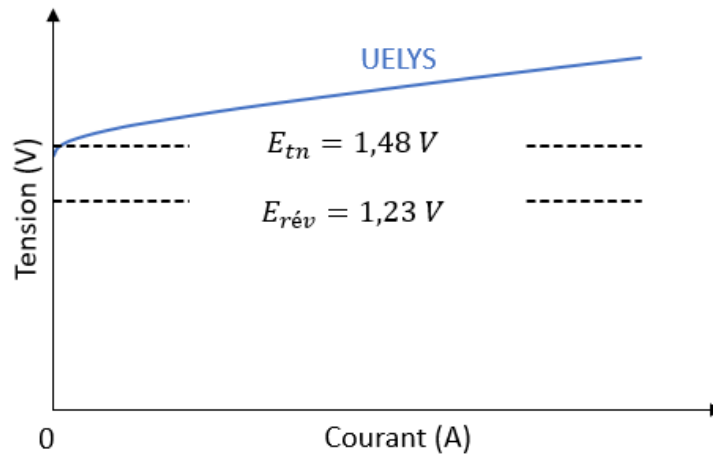


Figure 3.8 : Allure typique d'une courbe tension-courant d'un électrolyseur d'eau

III.3.2. L'expression de la tension aux bornes de l'électrolyseur

La compréhension et la quantification de l'impact des principaux phénomènes physico-chimiques sur l'efficacité et la durabilité d'un électrolyseur peuvent être importantes pour assurer son fonctionnement dans les meilleures conditions. Les lois de la thermodynamique nous permettent de calculer une tension minimum théorique réversible E_{rev} et une tension thermoneutre E_{tn} nécessaire pour amorcer l'électrolyse de l'eau. En réalité, comme nous l'avons introduit dans la partie précédente, un certain nombre de pertes interviennent et ces pertes peuvent être traduites par des surtensions. Ces surtensions peuvent être séparées en trois catégories :

- la surtension liée aux phénomènes d'activation η_{act}
- la surtension liée aux phénomènes ohmiques ou pertes électriques η_{elec}
- la surtension liée à la diffusion des espèces réactives η_{diff} .

On peut ainsi écrire la tension aux bornes de l'électrolyseur E_{ELYS} selon l'équation suivante :

$$E_{ELYS} = E_{rev} + \eta_{act} + \eta_{elec} + \eta_{diff} \quad (3.13)$$

Cette méthode de modélisation a été grandement étudiée dans la littérature comme nous le verrons dans la partie suivante. Les expressions utilisées pour calculer chaque terme de l'équation (3.13) peuvent varier en fonction des objectifs du modèle et des hypothèses faites lors de son développement. Dans la partie qui suit, nous présentons les principales méthodes de calcul utilisées dans la littérature et nous expliquons nos choix de modélisation.

III.3.3. Le calcul de la tension réversible à différentes conditions opératoires

Calcul de la tension réversible standard par des tables de données thermodynamiques

La tension réversible dépend des conditions de pression et de température de fonctionnement de la cellule. En reprenant l'équation (3.9), on peut écrire dans les conditions standards de pression et de température :

$$E_{rev}^0 = \frac{|\Delta G^0|}{nF} = \frac{|\Delta H^0 - T\Delta S^0|}{nF} \quad (3.14)$$

Pour calculer la variation d'enthalpie et d'entropie standards de réaction, il est possible de s'appuyer sur des données correspondantes aux trois corps purs qui interviennent dans la réaction d'électrolyse de l'eau (Tableau 3.1).

Tableau 3.1 : Enthalpies et entropies standards de formation à 298.15 K [Fontes 2005]

	$h_f^0 (J \cdot mol^{-1})$	$s_f^0 (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
Hydrogène (H ₂)	0	130,66
Oxygène (O ₂)	0	205,17
Eau (H ₂ O)	-286,02 . 10 ³	69,96

On peut alors calculer :

$$\Delta H^0(298.15) = h_{f,produits}^0 - h_{f,reactifs}^0 = h_{f,H_2}^0 + \frac{1}{2}h_{f,O_2}^0 - h_{f,H_2O}^0 \quad (3.15)$$

$$\Delta S^0(298.15) = s_{f,produits}^0 - s_{f,reactifs}^0 = s_{f,H_2}^0 + \frac{1}{2}s_{f,O_2}^0 - s_{f,H_2O}^0 \quad (3.16)$$

Pour tenir compte des variations d'enthalpie et d'entropie standards avec la température, on écrit :

$$\Delta H^0(T) = \Delta H^0(298.15) + \int_{298,15}^T c_p(T) dT \quad (3.17)$$

$$\Delta S^0(T) = \Delta S^0(298.15) + \int_{298,15}^T \frac{c_p(T)}{T} dT \quad (3.18)$$

Avec c_p la capacité thermique en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ des différents éléments qui peut être estimée par la relation suivante [Fontes 2005] :

$$c_p(T) = a + bT + cT^2 \quad (3.19)$$

Tableau 3.2 : Coefficients pour calculer la capacité thermique des différents éléments [Fontes 2005]

	A	b	c
Hydrogène (H ₂)	29,04	-0,84 10 ⁻³	2,01 10 ⁻⁶
Oxygène (O ₂)	25,69	12,96 10 ⁻³	-3,85 10 ⁻⁶
Eau (H ₂ O)	30,33	9,60 10 ⁻³	1,18 10 ⁻⁶

Calcul de la tension réversible standard par des corrélations

La valeur de la tension réversible standard peut aussi être calculée directement par des corrélations. Cette méthode est utilisée dans différents modèles électrochimiques d'électrolyse de l'eau et les corrélations peuvent être empiriques ou basées sur des lois thermodynamiques. Par exemple [Roy 2006], [Agbli 2011] et [García-Valverde 2012] utilisent l'équation :

$$E_{rev}^0(T) = 1,5184 - 1,5421 * 10^3 T - 9,523 * 10^5 T \ln T + 9,84 * 10^8 T^2 \quad (3.20)$$

L'article [Henaio 2014] utilise :

$$E_{rev}^0(T) = 1,50342 - 9.956 * 10^{-4} T + 2,5 * 10^{-7} T^2 \quad (3.21)$$

Les articles [Gorgun 2006], [Muzhong 2011] et [Abdin 2015] utilisent :

$$E_{rev}^0(T) = 1,229 - 8,5 * 10^{-4} (T - 298) \quad (3.22)$$

Prise en compte de l'influence de la pression

Pour tenir compte de la variation de la pression, on peut utiliser l'équation de Nernst :

$$E_{rev}(T, P) = E_{rev}^0(T) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad (3.23)$$

Avec :

- $a_{H_2O} = 1$ pour l'eau liquide
- $R = 8,314$ la constante des gaz parfait en $J. mol^{-1}. K^{-1}$
- p_{H_2} et p_{O_2} les pressions partielles de l'hydrogène et de l'oxygène

Chacune de ces méthodes permet d'estimer la tension réversible avec une précision convenable. **Dans ce travail, nous utiliserons les valeurs des tableaux 3.1 et 3.2 ainsi que l'équation (3.14) pour calculer la tension réversible standard à chaque température de fonctionnement. Nous utiliserons l'équation (3.23) pour tenir compte de l'influence de la pression sur la tension réversible théorique.**

III.3.4. Le calcul de la surtension d'activation

La loi de Butler-Volmer

La surtension d'activation résulte du comportement cinétique de la réaction électrochimique. La loi de Butler-Volmer est une relation de cinétique électrochimique qui met en lien la densité de courant parcourant une électrode et son potentiel. En l'appliquant à une électrode (anode ou cathode) pour la réaction d'oxydo-réduction, on peut écrire :

$$j = j_0 \left(\left(\frac{[Red]}{[Red]_{sol}} \right) \exp \left(\frac{\alpha_{Red} n F}{RT} \eta \right) - \left(\frac{[Ox]}{[Ox]_{sol}} \right) \exp \left(- \frac{\alpha_{Ox} n F}{RT} \eta \right) \right) \quad (3.24)$$

Où :

- $[Red]$ et $[Ox]$ sont les concentrations des espèces à la surface des sites réactifs
- $[Red]_{sol}$ et $[Ox]_{sol}$ sont les concentrations des espèces dans la solution
- α_{Red} et α_{Ox} sont les coefficients de transfert de charge de l'oxydation et de la réduction
- η la surtension de l'électrode

- j la densité de courant
- j_0 la densité de courant d'échange

La densité de courant d'échange j_0 est l'analogue de la constante de vitesse pour une réaction chimique. Elle mesure la réactivité d'une électrode par rapport à une réaction électrochimique. Plus sa valeur est grande, plus la réaction a lieu facilement. Les coefficients de transfert de charge α_{Red} et α_{Ox} sont des coefficients de conversion de l'énergie électrique vers l'énergie chimique. Leurs valeurs sont théoriquement comprises entre 0 et 1 et sont généralement proches de 0,5. La loi de Butler-Volmer a été utilisée dans [Rallières 2011] pour modéliser les surtensions d'activation et de diffusion dans des composants PEM. Il est possible de simplifier l'équation (3.24) en faisant certaines hypothèses.

L'approximation de la loi de Butler-Volmer indépendante de la concentration des espèces

La cinétique de réaction et la capacité de diffusion des espèces chimiques vers les sites réactifs sont deux phénomènes étroitement liés. Une première hypothèse simplificatrice consiste, en se plaçant à des valeurs de courants suffisamment élevées par rapport au courant d'activation, à séparer mathématiquement les pertes d'activation des pertes liées à la diffusion des espèces. On peut alors considérer l'équation de Butler-Volmer comme indépendante de la concentration des espèces au niveau des sites réactifs et on peut écrire pour une électrode :

$$j = j_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha_{Red} n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{Ox} n F}{RT} \eta\right) \right) \quad (3.25)$$

Cette loi est utilisée dans [Rabih 2008] pour modéliser les phénomènes d'activation d'un composant PEM réversible, c'est à dire capable de fonctionner en électrolyseur et en pile à combustible.

L'approximation de la loi de Butler-Volmer sous forme de sinus hyperbolique

Une autre hypothèse consiste à supposer qu'il y a une symétrie dans l'étape de transfert de charge. Cela signifie que les coefficients de transfert de charge ont la même valeur $\alpha_{Red} = \alpha_{Ox} = 0,5$. On peut alors écrire l'équation (3.25) sous forme de sinus hyperbolique, ce qui nous donne la valeur de la surtension d'activation à une électrode. Cette formulation est par exemple utilisée dans [Choi 2004], [Sawada 2008] et [Ni 2008] :

$$\eta = \frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{j}{2j_0} \right) \quad (3.26)$$

Une autre hypothèse utilisée consiste à conserver l'approximation par sinus hyperbolique sans fixer la valeur des coefficients de transfert de charge à 0,5. Cette approximation offre de bons résultats de modélisation, mais les coefficients de transfert obtenus peuvent avoir des valeurs supérieures à 1 ce qui enlève du sens physique au modèle. Elle peut être écrite de deux façons légèrement différentes selon les modèles :

$$\eta = \frac{RT}{2\alpha F} \sinh^{-1} \left(\frac{j}{2j_0} \right) \quad (3.27)$$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \sinh^{-1} \left(\frac{j}{2j_0} \right) \quad (3.28)$$

L'équation (3.27) est par exemple utilisée dans [Dale 2008], [da Costa Lopes 2009] et [Agbli 2011]. L'équation (3.28) est quant à elle utilisée dans [Marangio 2009], [Awasthi 2011], [Kim 2013] et [Abdin 2015].

L'équation de Tafel

Selon l'article [Neyerlin 2006], la densité de courant d'échange de l'électrode d'hydrogène est extrêmement élevée par rapport à celle de l'électrode d'oxygène. C'est donc l'électrode d'oxygène qui limite la cinétique de réaction électrochimique et on peut négliger l'électrode d'hydrogène dans le calcul de la surtension d'activation. On peut estimer la valeur de la surtension associée aux phénomènes d'activation dans un électrolyseur PEM grâce à l'approximation de la loi de Butler-Volmer indépendante de la concentration des espèces (3.25) appliquée à l'anode. Cette équation s'appelle l'équation de Tafel :

$$\eta_{\text{act}} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad (3.29)$$

Cette approche est utilisée dans de nombreux articles tels que [Gorgun 2006], [Lebbal 2009], [Zhang 2012] et [Garcia-Valverde 2012].

Dans le modèle que nous proposons, nous utilisons une équation de Tafel légèrement modifiée :

$$\eta_{\text{act}} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{j + j_n}{j_0} \right) \quad (3.30)$$

Avec

- α le coefficient de transfert de la réaction à l'anode
- j la densité de courant parcourant l'électrolyseur PEM en $A \cdot cm^{-2}$
- j_n la densité de courant de fuite dû au crossover en $A \cdot cm^{-2}$
- j_0 la densité de courant d'échange en $A \cdot cm^{-2}$

Malgré l'étanchéité de la membrane, une faible quantité d'hydrogène produite peut la traverser et se mélanger avec l'oxygène. Ce phénomène est appelé le crossover d'hydrogène et peut se traduire dans notre modèle par la densité de courant de fuite j_n . Cette densité de courant de fuite est toujours négligée dans les travaux de modélisation d'électrolyseur. Elle est cependant prise en compte dans des travaux de modélisation de pile à combustible à technologie PEM [Labach 2017]. Nous souhaitons voir si la prise en compte des phénomènes de crossover peut avoir une influence sur la surtension d'activation.

Le calcul de la densité de courant d'échange

La densité de courant d'échange peut être estimée de différentes manières. Parmi les articles utilisant l'équation de Tafel, certains articles tels que [Gorgun 2006] et [Brown 2008] fixent la valeur de j_0 à $10^{-5} A \cdot cm^{-2}$. Dans l'article [Lebbal 2009], j_0 est estimé par correspondance modèle-expérience et est égal à $1,3 * 10^{-4} A \cdot cm^{-2}$. Dans ces modèles, j_0 est indépendante des conditions opératoires. Pour tenir compte de l'influence de la température sur la surtension d'activation, il est possible de s'appuyer sur des corrélations. C'est ce qui est fait dans l'article [Zhang 2012] avec l'équation :

$$j_0(T) = 1,08 * 10^{-17} \exp(0,086T) \quad (3.31)$$

D'autres équations peuvent être utilisées, comme dans l'article [Garcia-Valverde 2012] :

$$j_0(T) = j_0^{ref} \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{ref}} \right) \right] \quad (3.32)$$

Dans les articles sur la modélisation électrochimique par analogie électrique présents dans la littérature, l'influence de la pression sur les phénomènes d'activation est souvent négligée. Pour notre modèle, nous souhaitons en tenir compte. On peut calculer j_0 à différentes conditions opératoires grâce à cette équation [Neyerlin 2005] :

$$j_0(T, P) = j_0^{ref} \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^\gamma \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{ref}} \right) \right] \quad (3.33)$$

Avec

- T la température (K)
- P la pression (Pa)
- j_0^{ref} la densité de courant d'échange à des conditions opératoires de référence (dans notre cas $P_{ref} = 2$ bars et $T_{ref} = 303,15$ K)
- γ le coefficient de dépendance à la pression
- E_a l'énergie d'activation de la réaction en $J.mol^{-1}$.

j_0^{ref} , γ et E_a sont des paramètres qui seront identifiés à l'aide de courbes expérimentales. L'énergie d'activation d'une réaction peut être décrite comme l'énergie nécessaire à fournir aux réactifs pour que la réaction chimique s'amorce. En injectant l'équation (3.33) dans l'équation (3.29), on peut écrire :

$$\eta_{act}(T, P) = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{j + j_n(T, P)}{j_0^{ref} \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^\gamma \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{ref}} \right) \right]} \right) \quad (3.34)$$

C'est cette équation (3.34) que nous utiliserons dans notre modèle pour estimer la valeur de la surtension d'activation.

III.3.4. La surtension liée aux pertes électriques

La surtension liée aux pertes électrique est due à tous les phénomènes de transport de charges, protons et électrons, au sein de l'électrolyseur PEM. Ces pertes proviennent de l'électrolyte, des électrodes, des plaques bipolaires et des résistances de contact entre les différents milieux.

Les pertes liées aux déplacements des protons

Pour estimer les pertes liées aux déplacements des protons, il est nécessaire de calculer la conductivité de la membrane. Pour ce faire, de nombreux modèles s'appuient sur une équation empirique pour le Nafion 117 issue de [Springer 1991]. Les articles [Gorgun 2006], [Brown 2008], [Awasthi 2011] et [Zhang 2012] utilisent :

$$\sigma_{mem} = (0,005139\lambda_{mem} - 0,003260) \exp \left(1268 \left(\frac{T}{303} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (3.35)$$

Avec :

- σ_{mem} la conductivité de la membrane en $S.cm^{-1}$

- λ_{mem} la teneur en eau de la membrane.

La teneur en eau de la membrane est estimée par les équations :

$$\lambda_{mem} = 0,043 + 17,81a - 39,85a^2 + 36a^3 \text{ pour } 0 < a \leq 1 \quad (3.36)$$

$$\lambda_{mem} = 14 + 1,4(a - 1) \text{ pour } 1 < a \leq 3 \quad (3.37)$$

Avec $a = 1$ pour une cellule d'électrolyseur dont la membrane est presque entièrement immergée dans l'eau.

La résistance de l'électrolyte peut alors être estimée directement par :

$$R_{mem} = \frac{\delta_{mem}}{\sigma_{mem}A} \quad (3.38)$$

Avec :

- δ_{mem} l'épaisseur de la membrane en cm
- A la surface de la cellule en cm^2 .

Les pertes liées aux autres matériaux de la cellule

Pour modéliser les pertes par transfert de charge, il est aussi possible de tenir compte des pertes électriques liées aux autres matériaux de la cellule. Pour cela, il est nécessaire de connaître, ou au moins d'estimer, la valeur de la conductivité et l'épaisseur des différents éléments qui composent la cellule PEM. La résistance électrique globale peut alors être modélisée par une résistance équivalente. Cette approche est par exemple utilisée dans les articles [Choi 2004], [Marangio 2009], [Abdin 2015] et [Han 2015]

La résistance équivalente globale

On peut estimer la valeur de la surtension électrique grâce à une résistance équivalente qui englobe les pertes liées à l'électrolyte et aux autres matériaux de la cellule :

$$\eta_{elec}(T, P) = R_{elec}(T, P) j \quad (3.39)$$

Avec R_{elec} en $\Omega.cm^2$ qui représente la somme de toutes les résistances ohmiques de la cellule : résistances de contacts, résistances de connexion du montage, résistances ioniques et électroniques. R_{elec} peut alors être considérée comme un paramètre déterminé par identification. C'est par exemple l'approche du modèle développé dans [Shen 2010]. **La valeur de R_{elec} peut aussi être obtenue expérimentalement grâce à des spectroscopies d'impédance électrochimique à hautes fréquences. C'est cette méthode que nous employons pour notre modèle.**

III.3.5. La surtension liée aux pertes par diffusion des espèces

Pour fonctionner convenablement, les sites réactifs de l'électrolyseur PEM doivent être alimentés en eau et les gaz doivent être évacués rapidement de la couche active. Les pertes par diffusion résultent des limites de transport des différentes espèces réactives mises en jeu dans la réaction.

La loi de Butler-Volmer

Comme cela a été évoqué succinctement, les phénomènes de diffusion des espèces sont couplés aux phénomènes d'activation. Ce couplage est visible dans loi de Butler-Volmer (équation (3.24)) à travers les concentrations des différentes espèces à proximité des électrodes et dans la solution. La loi de Butler-Volmer est utilisée dans [Rallières 2011] pour calculer les pertes liées à la diffusion.

L'équation de Tafel modifiée pour inclure une densité de courant limite

L'équation de Tafel (équation (3.29)) peut être modifiée pour intégrer un paramètre j_{lim} la densité de courant limite de diffusion. C'est l'approche retenue par [Garcia-Valverde 2012] pour les fortes densités de courant.

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{\frac{j}{j_0}}{1 - \frac{j}{j_{lim}}} \right) \quad (3.40)$$

La séparation des pertes d'activation et de diffusion par l'intégration d'un paramètre β

Un paramètre β peut être introduit pour calculer les pertes par diffusion séparément des pertes d'activation. Dans notre étude, nous partons de l'équation suivante et nous la simplifions [Rallières 2011] :

$$\eta_{diff} = \left| \frac{RT}{\beta n F} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{lim}} \right) \right| \quad (3.41)$$

Avec :

- β le coefficient de diffusion
- j_{lim} la densité de courant limite de diffusion de l'eau liquide en $A. cm^{-2}$.

La linéarisation des pertes par diffusion

Dans notre travail, on ne prend en considération que la limite de diffusion de l'eau liquide vers les sites actifs de l'électrolyseur. Tant que nous travaillons à des densités des courants relativement faibles, c'est à dire $\frac{j}{j_{lim}} \ll 1$, l'équation (3.41) décrivant la surtension de diffusion des espèces peut être réduite à son approximation de Taylor du premier ordre :

$$\eta_{diff}(T, P) = \left| \frac{RT}{\beta n F} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{lim}} \right) \right| \approx \left| \frac{RT}{\beta n F j_{lim}} j \right| \approx |R_{diff} j| \quad (3.42)$$

On peut écrire :

$$\eta_{diff}(T, P) = R_{diff}(T, P) j \quad (3.43)$$

Avec la résistance de diffusion linéarisée R_{diff} en $\Omega. cm^2$ qui sera identifiée à l'aide des courbes expérimentales. **C'est cette équation linéarisée (3.43) que nous utilisons dans notre modèle, et nous cherchons à vérifier la pertinence de cette simplification.**

Finalement, on peut écrire l'équation (3.44) de la tension aux bornes de l'électrolyseur que nous utiliserons dans nos travaux :

$$E_{ELYS} = E_{rev}(T, P) + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{j + j_n(T, P)}{j_0^{ref} \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^{\gamma} \exp \left[\frac{E_0}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{ref}} \right) \right]} \right) + R_{elec}(T, P) j + R_{diff}(T, P) j \quad (3.44)$$

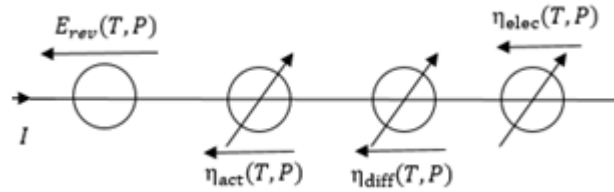


Figure 3.9 : Schéma électrique du modèle de l'électrolyseur PEM utilisé dans cette thèse

Le modèle se distingue des modèles que l'on peut trouver dans la littérature pour les raisons suivantes :

- La volonté d'évaluer l'impact de la température et de la pression pour chaque surtension
- La prise en compte de l'impact du crossover d'hydrogène à travers une densité de courant de fuite
- L'estimation des surtensions ohmiques par mesures expérimentales
- La simplification de la modélisation des phénomènes de diffusion par une représentation linéaire dans le domaine de densités de courant que nous balaierons.

III.4. Banc d'essais pour valider le modèle proposé

Le banc d'essais comporte une partie électrique, une partie fluidique et une partie thermique. La partie électrique est composée du circuit de puissance. La partie fluidique permet d'assurer l'acheminement d'eau vers l'électrolyseur et l'extraction des gaz produits. Enfin, la partie thermique permet de contrôler la température du composant en extrayant les calories produites en excès. Le banc comporte également une chaîne métrologique et une centrale d'acquisition, ainsi que différents régulateurs industriels pour piloter les différentes grandeurs.

III.4.1. Le circuit électrique

Le circuit de puissance électrique est composé d'une alimentation Delta Elektronika, d'une charge active électronique Elektro-Automatik, d'un contacteur de puissance permettant d'ouvrir le circuit et de l'électrolyseur PEM à caractériser. La charge active permet de réaliser des caractérisations avec de fortes dynamiques. La charge active est pilotée en externe pour réaliser des caractérisations dynamiques. La mesure de tension est prise directement au niveau des plaques bipolaires terminales de la cellule électrolyseur et est envoyée vers les outils d'acquisition et de traitement de données du banc. Le courant est mesuré grâce à une pince ampèremétrique.

III.4.2. La partie fluidique

La partie fluidique a été conçue de manière symétrique entre le compartiment H₂ et le compartiment O₂. La pression maximale de fonctionnement est de 11 bara. La pression est mesurée par des capteurs de pression et peut être régulée automatiquement à l'aide d'électrovannes. L'eau est acheminée à l'aide de deux pompes qui forcent la circulation du côté anodique et cathodique. L'eau utilisée est déionisée et des résines échangeuses d'ions sont mises en place afin de maintenir un seuil de conductivité inférieur à 0,1 $\mu S \cdot cm^{-1}$.

III.4.3. La partie thermique

La température de l'électrolyseur est mesurée par un thermocouple situé à proximité de la cellule. La gestion de la température est faite à l'aide d'un bain thermostaté et de deux échangeurs à plaques. La figure 1.12 est un schéma du montage fluide.

III.4.4. Autres éléments

Des capteurs d'hydrogène et d'oxygène sont installés pour prévenir l'utilisateur lors d'éventuelles fuites de gaz. Dès lors que l'hydrogène présent dans l'air atteint une concentration égale à 2% de la limite inférieure d'explosivité, le banc est mis à l'arrêt et le circuit de gaz est directement inerté à l'azote. Les capteurs d'oxygène dans la salle permettent de détecter une éventuelle fuite d'azote. Le risque de crossover de l'hydrogène vers le compartiment oxygène peut aussi entraîner des risques de combustion. Pour cette raison, une mesure de la concentration d' H_2 dans le compartiment O_2 est réalisée au cours des caractérisations.

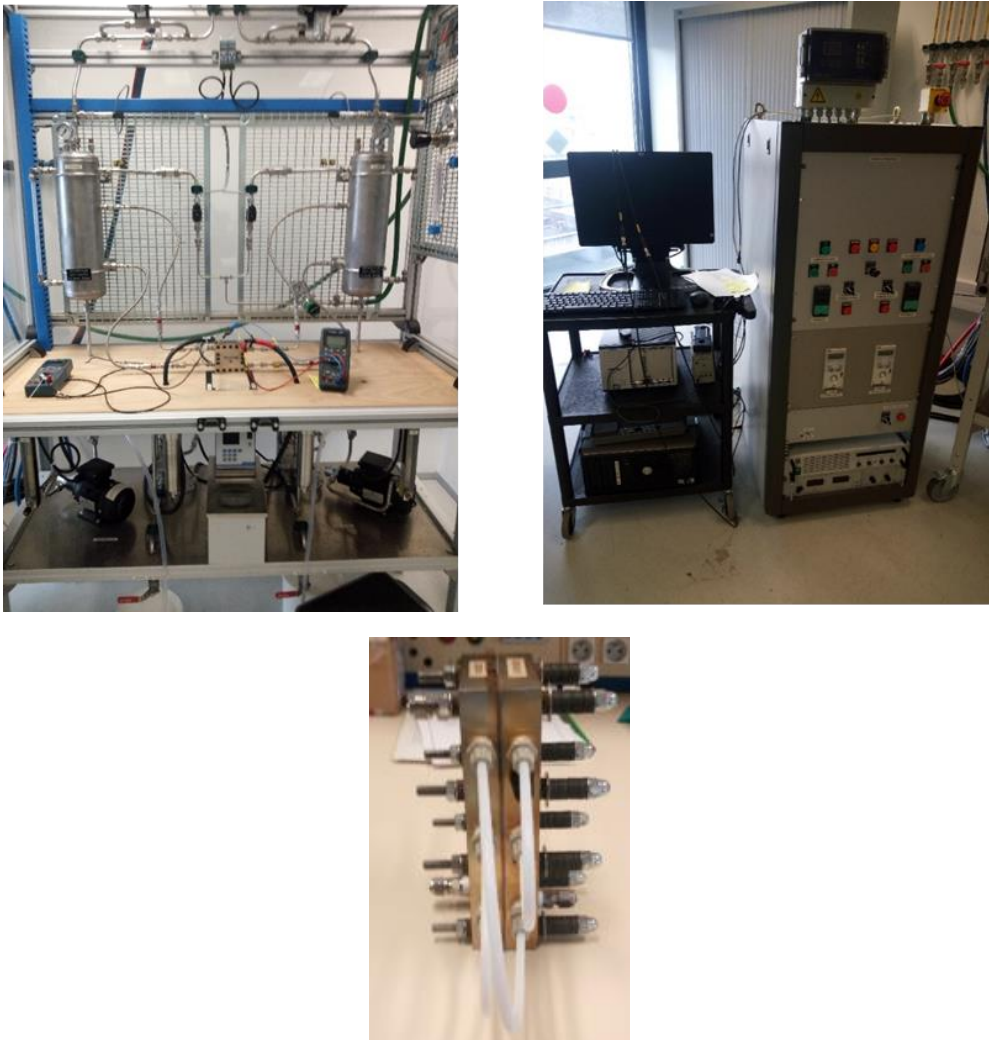


Figure 3.10 : A gauche, la zone de test et le montage fluide du banc, à droite l'armoire électrique et l'appareillage de collecte de mesures et de traitement de données en dessous, une photo de l'électrolyseur UPEI

La cellule sur laquelle nous travaillons est la cellule UPEI de 50 cm² de surface. Elle est composée de plaques terminales en titane flashé avec de l'or pour éviter l'oxydation. La nature de la membrane est tenue secrète conformément aux demandes du fabriquant.

III.5. Outils de caractérisation

Les techniques électrochimiques de caractérisation de l'électrolyseur PEM que nous utilisons dans ces travaux sont : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la courbe de polarisation. Ces deux techniques peuvent permettre de caractériser l'électrolyseur dans des conditions de fonctionnement (in situ). Nous effectuons nos techniques de caractérisation par contrôle du courant reçu (galvanostatique) plutôt que par contrôle de la tension entre les électrodes (potentiostatique). La raison à cela est qu'à l'intégration dans un système, c'est bien le courant qui sera imposé à l'électrolyseur. Le schéma du montage électrique des outils de caractérisation est présenté figure 3.11.

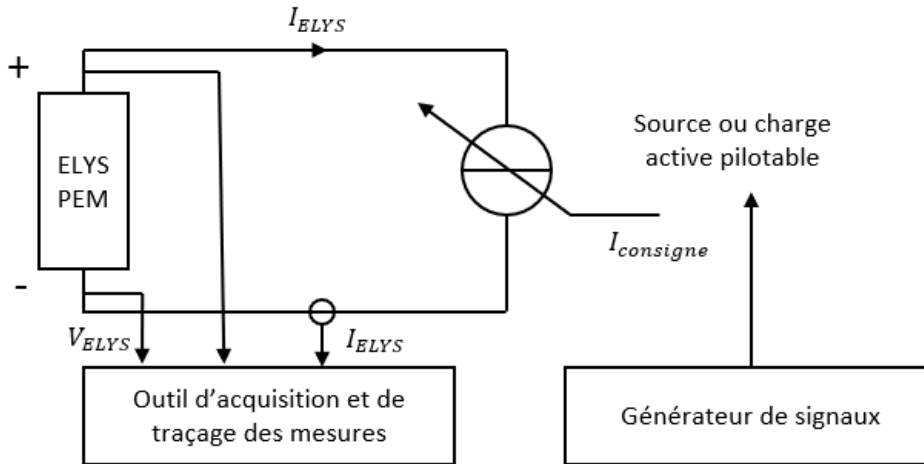


Figure 3.11 : Schéma du montage expérimental utilisé pour réaliser la caractérisation d'une cellule d'électrolyseur PEM

III.5.1. Courbe de polarisation

La courbe de polarisation, ou courbe $V(I)$ est une caractérisation quasi-statique du comportement de d'un électrolyseur PEM. Le terme quasi-statique est employé car lors d'une courbe de polarisation, on cherche, tant que possible, à se placer dans un régime permanent. C'est-à-dire qu'on essaie d'établir des conditions opératoires stables et contrôlées durant toute la durée de la caractérisation. En pratique, il est compliqué d'atteindre un régime permanent lors des changements de palier d'intensité, particulièrement en ce qui concerne la régulation de température. Les paliers durent quelques minutes et on remarque une légère hystérésis lors du tracé de la courbe en courant croissant puis en courant décroissant (figure 3.12). Cela traduit la présence d'un phénomène à dynamique très lente qui dépend de la vitesse à laquelle la courbe est mesurée. On n'atteint donc pas un régime parfaitement statique, mais un régime quasi-statique. Dans nos travaux, nous avons réalisé les courbes de polarisation en courant croissant.

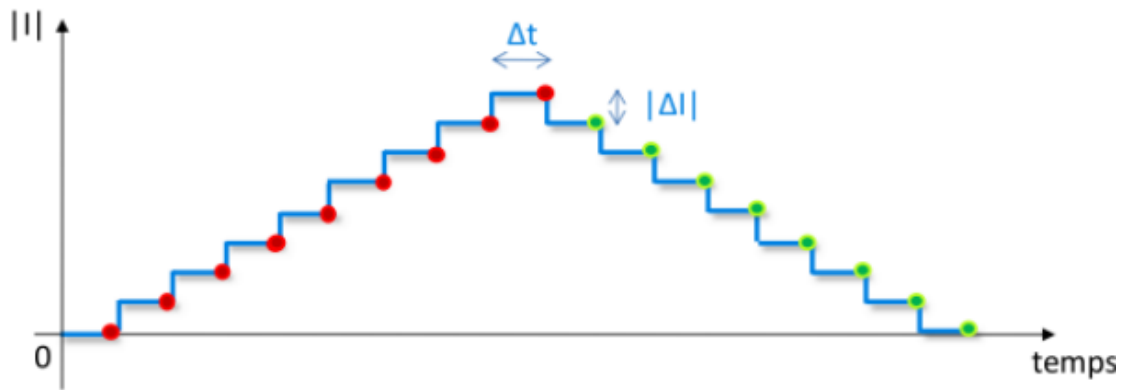


Figure 3.12 : Courant de consigne envoyé à l'électrolyseur pour une courbe de polarisation à courant croissant puis décroissant [Rallières 2011]

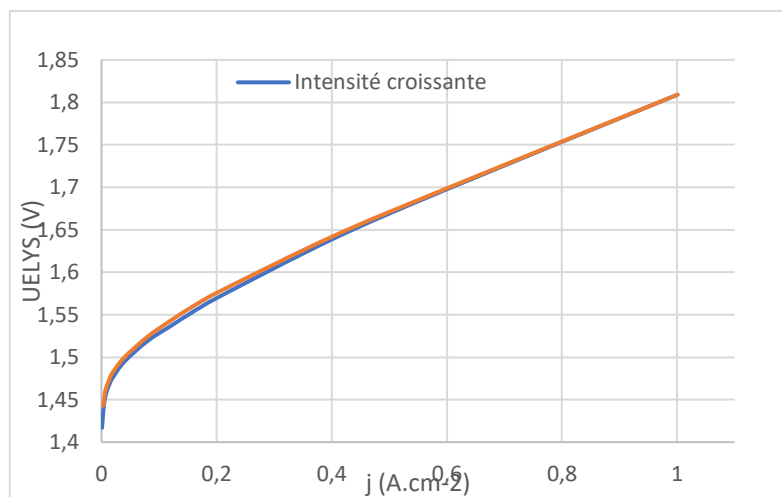


Figure 3.13 : Courbes de polarisation "aller-retour" d'un électrolyseur

Sur la figure 3.12, on peut voir l'allure du courant envoyé à notre électrolyseur pendant une courbe de polarisation croissante-décroissante (figure 3.13). On mesure la tension aux bornes de l'électrolyseur à chaque palier de courant en s'assurant que le composant fonctionne bien à une température stable. Pour réaliser la base de données qui sert à modéliser l'électrolyseur PEM, nous effectuons les courbes de polarisation de la façon suivante :

- la profondeur de marche Δt est fixée à 2 minutes après la stabilisation thermique de la cellule d'électrolyseur.
- la hauteur de marche ΔI est variable dans notre étude, elle est plus petite aux faibles densités de courant car c'est la zone de non-linéarité de la courbe.
- on se place à 24 conditions opératoires différentes et on effectue une courbe de polarisation de 16 paliers de courants. On obtient 24 courbes de polarisation constituées de 384 points de tension au total. Ces courbes de polarisation sont essentielles pour déterminer les paramètres de notre modèle.

Le tableau 3.3 regroupe les différentes conditions en température et en pression auxquels nous avons réalisé des courbes de polarisation. En pratique, on se place à une température de fonctionnement et on réalise la première courbe $V(I)$ à 2 bars de pression absolue. On monte ensuite au palier de pression suivant grâce aux gaz produits dans les deux compartiments de l'électrolyseur.

Tableau 3.3 : Tableau des différentes conditions opératoires explorées

	30°C	40°C	50°C	60°C
2 bars	X	X	X	X
3,5 bars	X	X	X	X
6 bars	X	X	X	X
7 bars	X	X	X	X
9 bars	X	X	X	X
10,5 bars	X	X	X	X

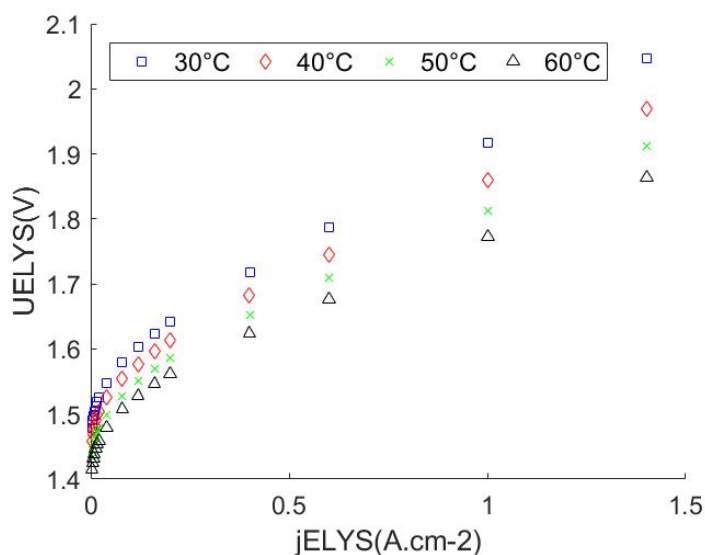


Figure 3.14 : Courbe de polarisation de l'électrolyseur UPSI à 2 bars et à différentes températures de fonctionnement

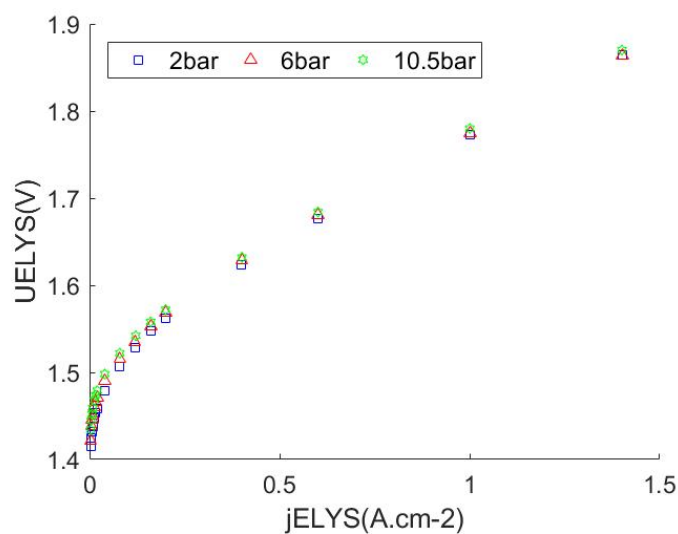


Figure 3.15 : Courbes de polarisation de l'électrolyseur UPSI à 60°C et différentes pressions de fonctionnement

Les figures 3.14 et 3.15 présentent quelques courbes de polarisation de l'électrolyseur UPSI à différentes conditions opératoires. Comme cela est pressenti, une augmentation de la densité de courant parcourant l'électrolyseur entraîne des pertes plus importantes. La figure 3.14 montre l'influence de la température à pression fixe. On remarque que plus la température de fonctionnement est basse, plus la tension est élevée et donc plus les pertes d'efficacité de conversion sont importantes. Par exemple, pour une densité de courant de $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 30°C et 2 bara, la tension de l'électrolyseur est de 1,917 V alors qu'elle est de 1,773 V à 60°C et 2 bara. Pour ce qui est de l'influence de la pression (figure 3.15), la différence est moins flagrante, mais on remarque tout de même une augmentation de la tension de l'électrolyseur avec une augmentation de la pression de fonctionnement. A $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 10,5 bara et 60°C , on a 1,780 V alors qu'à 2 bara et 30°C , on a 1,773 V.

III.5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) à hautes fréquences

La spectroscopie d'impédance est une caractérisation dynamique petit signal qui a pour but de caractériser l'électrolyseur autour d'un point de fonctionnement. Une perturbation sinusoïdale de faible amplitude est superposée à un courant continu. La fréquence de la perturbation varie selon une gamme prédéfinie et on mesure la réponse sinusoïdale en tension de l'électrolyseur. On peut ainsi calculer, par transformée de Fourier des signaux temporels, l'impédance complexe de l'électrolyseur pour chaque fréquence balayée.

$$Z(\omega) = \frac{\bar{V}}{\bar{I}} \quad (3.45)$$

On peut tracer le diagramme d'impédance dans un plan de Nyquist : la partie imaginaire de l'impédance est tracée en fonction de la partie réelle. Dans notre cas, la spectroscopie d'impédance a pour seul objectif la mesure de la résistance électrique de l'électrolyseur à différentes conditions opératoires. **Nous faisons l'hypothèse que la résistance électrique de l'électrolyseur est indépendante de la densité de courant qui le traverse.** Nous réalisons les SIE pour caractériser l'électrolyseur PEM UPSI de la façon suivante :

- nous nous plaçons au point de fonctionnement nominal de $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.
- l'amplitude de la perturbation peut être de l'ordre de 5 à 10% de la valeur du point de fonctionnement choisi. Nous choisissons une amplitude de perturbation de 10% du point de fonctionnement ($\pm 0,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$).
- la plage de fréquence étudiée sera uniquement à hautes fréquences : 5kHz à 200 Hz.
- les SIE sont réalisées avec 10 cycles de stabilisation et 10 cycles d'intégration pour chaque fréquence balayée.

On réalise une spectroscopie d'impédance à chaque condition opératoire et on obtient ainsi 24 valeurs de R_{elec} en lisant graphiquement la valeur à laquelle le diagramme d'impédance coupe l'axe des réels (figure 3.16). L'annexe II présente les différentes spectroscopies d'impédance à hautes fréquences ainsi qu'une spectroscopie d'impédance allant jusqu'aux basses fréquences.

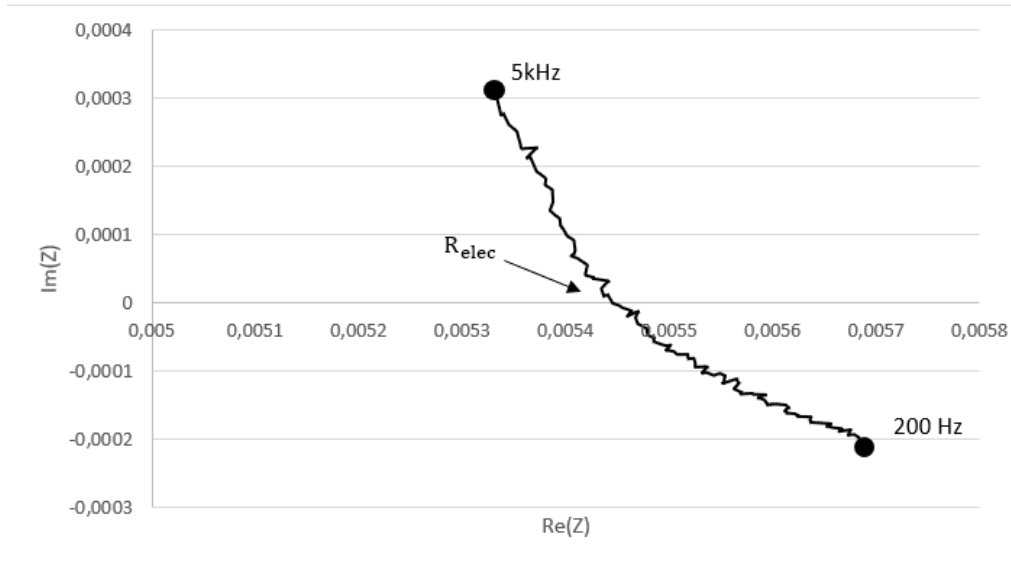


Figure 3.16 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist à 30°C - 2 bar - 1A.cm-2

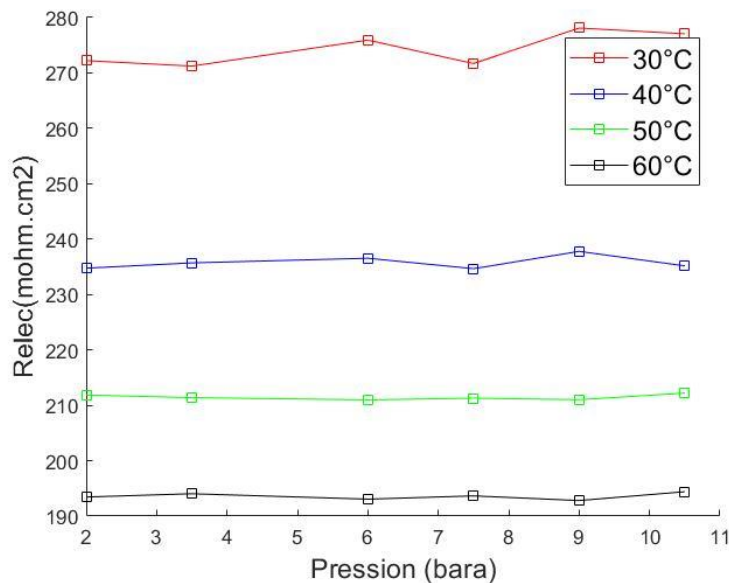


Figure 3.17 : Valeurs de Rélec obtenues par spectroscopie d'impédance à chaque condition opératoire

Les résultats obtenus nous permettent de dégager deux tendances : la valeur de la résistance électrique diminue lorsque la température augmente et on peut considérer que la pression n'a aucune influence sur Rélec. La hausse de la température facilite la circulation des ions H⁺ dans la membrane alors que la pression n'a ici aucun impact. Nous aurions donc pu nous contenter de faire 4 spectroscopies d'impédance plutôt que 24 (une par température de fonctionnement étudiée).

III.6. Identification paramétrique et résultats de modélisation

La suite de notre démarche de modélisation consiste à ajuster les paramètres du modèle pour que les valeurs calculées avec le modèle coïncident au mieux avec les mesures expérimentales obtenues. Pour cela, il nous faut choisir un critère de qualité à optimiser. Nous utiliserons les valeurs en tension obtenues lors des courbes de polarisation. La fonction qu'on retient est l'estimateur des moindres carrés. L'objectif de notre identification paramétrique est la minimisation de l'écart quadratique entre l'expérimental et le modèle. On peut écrire ainsi la fonction objectif f :

$$f = \sum_j (U_{exp}(j) - U_{mod}(j))^2 \quad (3.46)$$

Où U_{exp} est la tension expérimentale issue des courbes de polarisation, U_{mod} la tension modélisée calculée à partir de l'équation (3.44) et j la densité de courant des points mesurés. Nous étudions un problème des moindres carrés non linéaire. L'algorithme d'optimisation que nous utilisons est l'algorithme CMA-ES.

III.6.1. L'algorithme CMA-ES (Covariance Matrix Adaptation Evolution Strategy)

L'algorithme CMA-ES est une méthode stochastique évolutionnaire capable de résoudre des problèmes non linéaires, non convexes dans des domaines continus. Son efficacité a été démontrée dans de nombreux problèmes d'identification paramétrique similaires au nôtre. Le détail dans le fonctionnement de l'algorithme est trouvable dans cet article [Hansen CMA-ES]. L'algorithme est disponible dans différents langages informatiques sur [web CMAES]. Nous travaillons avec Matlab.

L'identification est faite selon deux grandes hypothèses :

1. On suppose que le coefficient de transfert α , le coefficient de dépendance à la pression γ et l'énergie d'activation E_a ne dépendent pas des conditions opératoires dans le domaine expérimental étudié.
2. La densité de courant de fuite j_n et la résistance de diffusion R_{diff} varient en fonction de la température et de la pression, mais pas en fonction de la densité de courant qui traverse l'électrolyseur.

Dans un premier temps, CMA-ES doit identifier un jeu de 52 paramètres : α , E_a , γ et j_{ref} comme 4 paramètres communs à l'ensemble des courbes de polarisation mesurées, puis une valeur de densité de courant de fuite et de résistance de diffusion par courbe de polarisation soit 24 j_n et 24 R_{diff} . Dans un second temps, nous faisons l'hypothèse de négliger la densité de courant de fuite j_n , ce qui réduit le nombre de paramètres à 28.

Pour fonctionner, l'algorithme CMA-ES a besoin de 4 données en entrée :

- la fonction objectif f à minimiser (équation (3.46))
- les limites maximum ub et minimum lb de chaque paramètre à identifier
- une déviation standard initiale $sigma$
- les valeurs initiales de chaque variable à déterminer dans un vecteur x_0 .

CMA-ES renvoie ensuite 2 résultats : la valeur de la fonction objectif minimum obtenue lors de l'optimisation $fmin$ et la valeur de chacun des paramètres associés dans un vecteur $xmin$:

$$[xmin, fmin] = cmaes(f, x_0, sigma, [lb, ub]) \quad (3.47)$$

Les valeurs maximum ub et minimum lb des paramètres sont présentées dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Limites inférieures et supérieures des différents paramètres à identifier avec α, γ, E_a et $j_{réf}$ indépendants des conditions opératoires et du point de fonctionnement. R_{diff} et j_n dépendants des conditions opératoires.

	lb	ub
α	0	1
γ	0	1
E_a (J.mol-1)	1	10^6
$R_{diff}(\Omega)$	10^{-5}	6
$j_{réf}$ (A.cm-2)	10^{-10}	10^{-2}
j_n (A.cm-2)	10^{-10}	10^{-2}

Une déviation standard initiale est calculée pour chaque paramètre à identifier grâce à l'équation (3.48) :

$$\sigma = \frac{ub - lb}{\sqrt{12}} \quad (3.48)$$

Pour la valeur initiale des variables x_0 , on utilise l'équation :

$$x_0 = (ub - lb)rand(0,1) + lb \quad (3.49)$$

Avec *rand* un nombre aléatoire généré dont la valeur varie entre 0 et 1. On lance l'optimisation 100 fois et on obtient ainsi 100 valeurs *fmin* et 100 vecteurs de paramètres *xmin* associés. Le jeu de paramètres qui permet la meilleure minimisation de la fonction objectif est retenu pour modéliser l'électrolyseur UPSI.

III.6.2. Résultats de modélisation

L'impact des phénomènes de crossover

Les paramètres retenus sont présentés dans le tableau 3.5 pour le modèle qui tient compte des pertes liées au crossover et pour le modèle qui les néglige. Les ordres de grandeur de chacun des paramètres sont assez proches dans les deux cas. L'écart relatif moyen entre le modèle et l'expérience est de 0,12% pour le modèle qui inclue j_n et de 0,15% pour le modèle qui le néglige. L'écart relatif maximum pour le modèle sans j_n est de 0,98%, ce qui est tout à fait convenable. Ces résultats montrent que, dans le domaine d'étude exploré, les deux modèles permettent de traduire le comportement en tension de l'électrolyseur UPSI avec une précision convenable. Les pertes liées aux phénomènes de crossover peuvent être négligées dans les conditions opératoires étudiées pour un électrolyseur PEM.

Tableau 3.5 : Jeux de paramètre obtenus par identification paramétrique en tenant compte des pertes liées au crossover (modèle avec j_n) et en les négligeant (modèle sans j_n)

Paramètres	Modèle avec j_n	Modèle sans j_n
α	0,5215	0,5541
γ	0,4545	0,4663
E_a (J.mol-1)	74767	75888
$\langle R_{diff} \rangle$ (m Ω .cm2)	17,82	19,83
$\langle R_{elec} \rangle$ (m Ω .cm2)	228,79	228,79
$\langle j_n \rangle$ (A.cm-2)	1,2e-3	-
j_{ref} (A.cm-2)	2,47e-7	1,76e-7
Ecart relatif moyen	0,12%	0,15%
Ecart relatif max	0,62%	0,98%

Vérification de l'hypothèse de linéarisation de la surtension diffusive

Nous effectuons aussi l'identification paramétrique du modèle semi-empirique en modifiant l'équation utilisée pour décrire les surtensions liées aux phénomènes de diffusion. Nous utilisons l'équation (3.41) qui inclue des paramètres β et j_{lim} . Le but de cette identification est de vérifier la pertinence de la linéarisation de la surtension de diffusion aux faibles densités de courant. Les paramètres obtenus sont présentés dans le tableau 3.6 et sont très proches de ceux obtenus avec une surtension linéarisée. Lorsqu'on trace les surtensions de diffusion et les surtensions d'activation des différents modèles, on obtient des courbes qui se superposent presque parfaitement. Les valeurs des paramètres communs α , γ , E_a et j_{ref} sont très proches dans les deux modèles. L'hypothèse de linéarisation de la surtension diffusive est vérifiée.

Tableau 3.6 : Jeux de paramètre obtenus par identification paramétrique en négligeant j_n et en utilisant une loi de diffusion non linéaire (équation (3.41))

Paramètres	Modèle avec diffusion non linéaire (équation (3.41))
α	0,5538
γ	0,4670
E_a (J.mol-1)	75938,55
β	0,01174
$\langle j_{lim} \rangle$ (A.cm-2)	65,19
$\langle R_{elec} \rangle$ (m Ω .cm2)	228,79
j_{ref} (A.cm-2)	1,171e-07
Ecart relatif moyen	0,23%
Ecart relatif max	1,42%

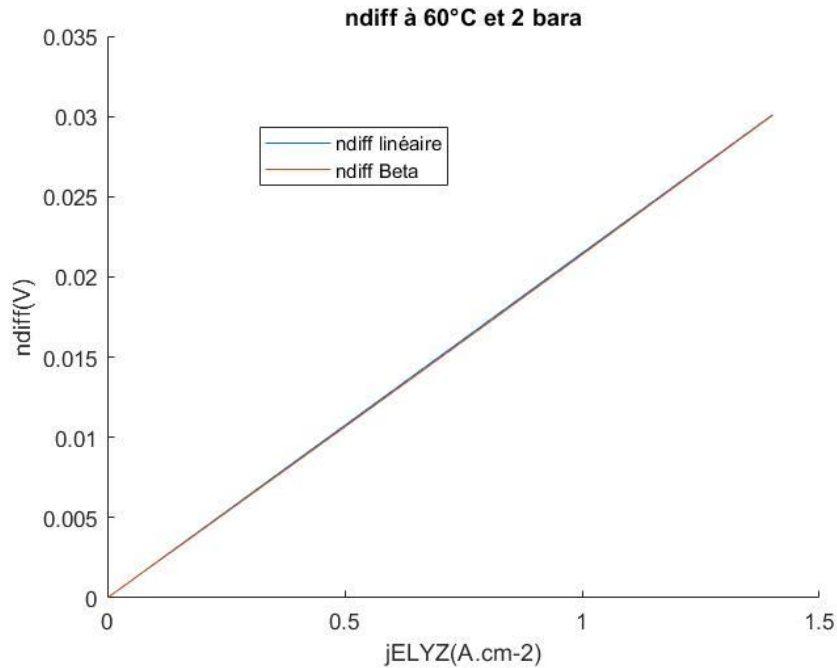


Figure 3.18 : Surtension de diffusion en fonction de la densité de courant pour le modèle linéaire (bleu) et non linéaire (orange)

Comparaison avec la littérature

Nous comparons les paramètres obtenus avec ce qui se trouve dans la littérature pour des modèles similaires. Dans le tableau 3.7, on trouve des valeurs pour le coefficient α qui varient entre 0,452 et 0,735 et des valeurs de densité de courant d'échange j_0 allant de $1,1e-8$ à $1,3e-4$. Les valeurs de α et de j_0 que nous obtenons semblent donc cohérentes. En revanche, la valeur de l'énergie d'activation de notre réaction semble supérieure à ce qu'on peut trouver dans la littérature. Il est difficile de savoir exactement d'où peut provenir cet écart, mais l'énergie d'activation est directement liée à la surface active.

L'écart pourrait donc s'expliquer par des différences dans la technique de déposition des catalyseurs au niveau de la couche active. Il est aussi possible que la couche active soit légèrement dégradée dans le cas de l'électrolyseur UPSI. En effet, l'électrolyseur a été utilisé dans plusieurs campagnes de caractérisation avant celle-ci. Une des campagnes consistait notamment à faire fonctionner l'électrolyseur sans recirculation d'eau. La circulation se faisait naturellement par gravité, les réservoirs d'eau étant situés en hauteur par rapport à l'électrolyseur. Le fonctionnement de l'électrolyseur était bon, mais l'eau DI semblait se charger légèrement en ions avec le temps. Cela nous a poussés à privilégier un mode de fonctionnement avec des pompes de recirculation d'eau et des filtres pour maintenir l'eau à de très faibles valeurs de conductivité et éviter toute dégradation.

L'électrolyseur a aussi été stocké pendant plusieurs mois sans être utilisé. Il est possible que les campagnes de caractérisation, l'utilisation de l'électrolyseur sans recirculation et/ou le stockage calendaire aient eu une influence sur l'état de la couche active et donc sur l'énergie d'activation de l'électrolyseur UPSI. La valeur de l'énergie d'activation obtenue reste cependant dans des ordres de grandeurs proches de ce qu'on trouve dans la littérature, ce qui est assez rassurant quant à la réalité physique des équations utilisées dans notre modèle.

Tableau 3.7 : Comparaison de paramètres communs entre notre modèle et ceux de la littérature

Réf	Ce travail	[Espinosa 2018]	[García 2012]	[Lebbal 2009]
Année	2019	2018	2012	2009
α	0.5215	0.7353	0.5	0.452
E_a (J.mol ⁻¹)	74767	52994	53990	-
j_0 (A.cm ⁻²)	[2.5e-7, 7.2e-6e]	[1.1e-8, 1.1e-7]	[2.5e-7, 4.5e-6]	1.3e-4
A(cm ²)	50	290	50	-
PEMWE	Monocellule	46 kW stack	2 cellules	-

Interprétation des résultats

Les figures 3.19 et 3.20 présentent une comparaison entre le modèle et l'expérience à différentes conditions opératoires. L'annexe III présente la comparaison expérience-modèle pour toutes les courbes de polarisation étudiées.

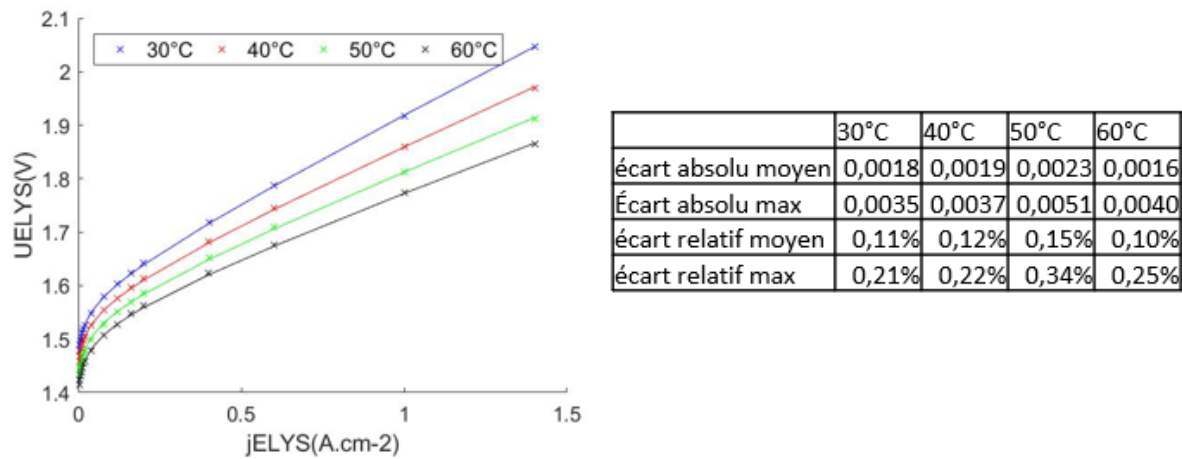


Figure 3.19 : Comparaison du tracé de courbes de polarisation expérimentales (croix) et modélisées (traits-pleins) à pression fixe de 2 bara et différentes températures de fonctionnement

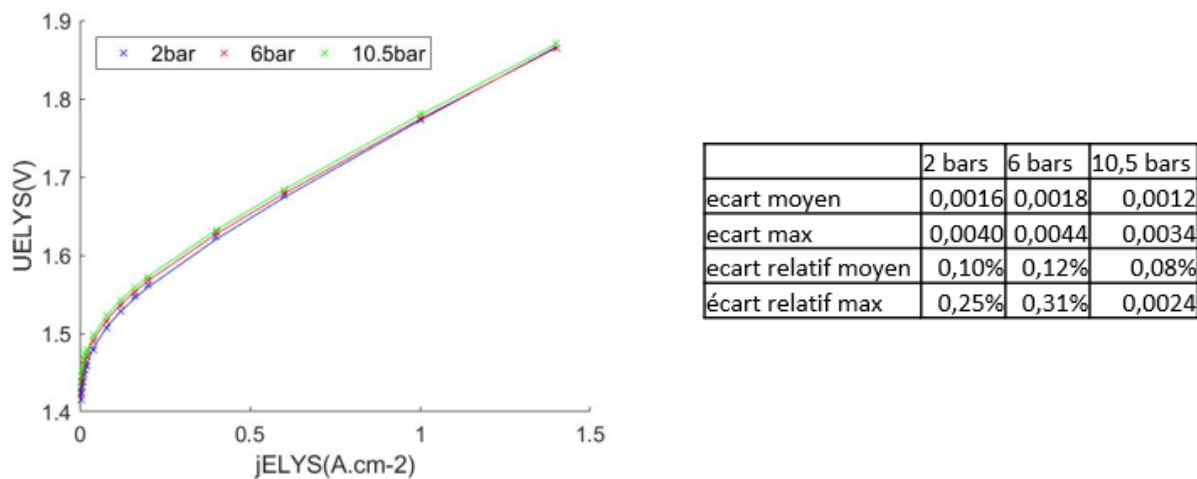


Figure 3.20 : Comparaison du tracé de courbes de polarisation expérimentales (croix) et modélisées (traits-pleins) à pression fixe de 60 °C et différentes pressions

Les surtensions liées aux pertes électriques et diffusives évoluent de façon linéaire avec la densité de courant. Quelle que soit la densité de courant, les phénomènes d'activation entraînent la grande majorité de pertes. Aux plus fortes densités de courant, les phénomènes ohmiques et diffusifs ont un impact de plus en plus important (figure 3.21). Le lecteur pourra se référer à l'annexe IV pour observer la valeur des différentes surtensions plus en détail.

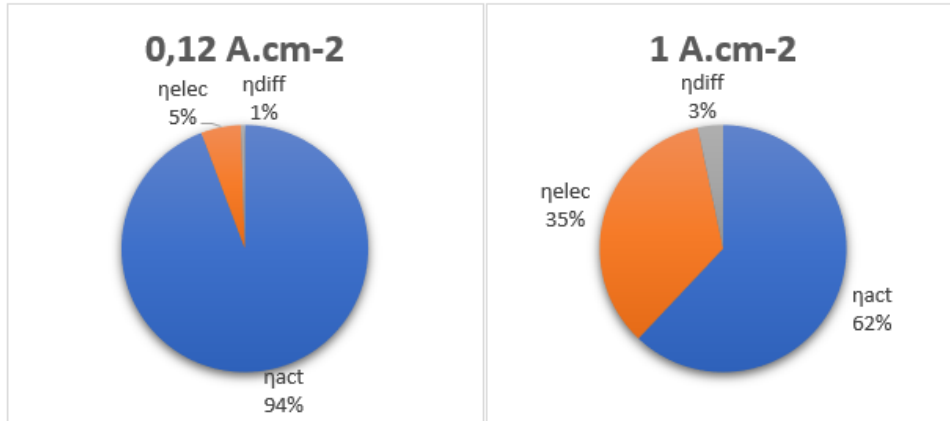


Figure 3.21 : Répartition des phénomènes de surtensions de l'électrolyseur UPSI à basse densité de courant et à moyenne densité de courant

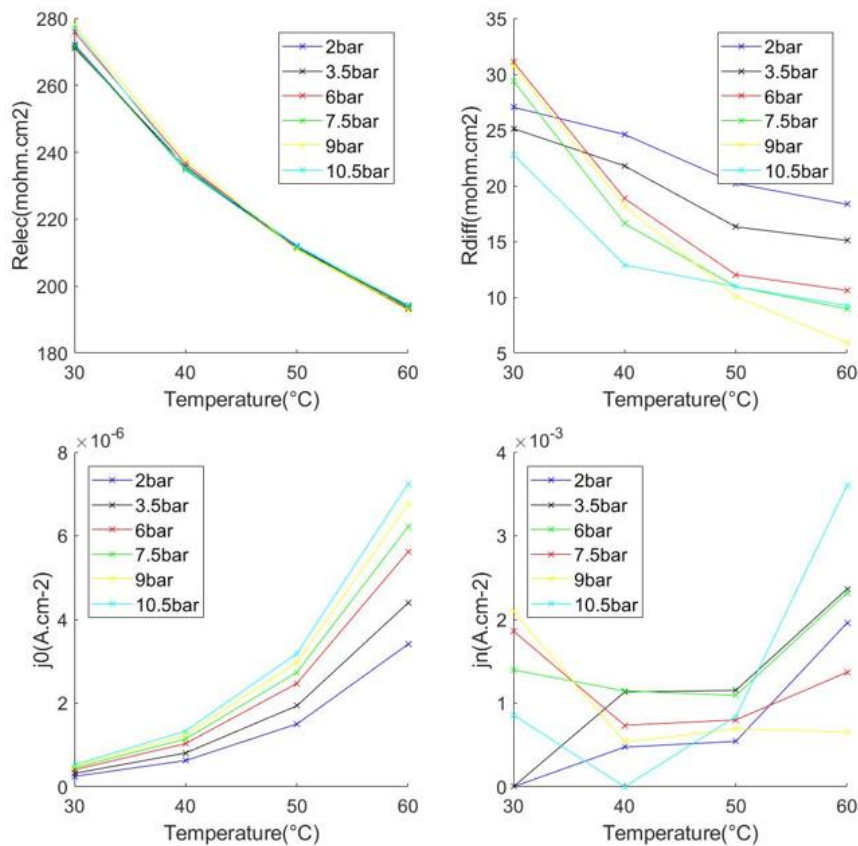


Figure 3.22 : Variation des différents paramètres avec les conditions opératoires

La figure 3.22 présente le tracé des différents paramètres du modèle en fonction des conditions opératoires. Le premier graphique présente la variation de la résistance électrique mesurée par spectroscopie d'impédance. La variation en fonction de la pression est quasiment nulle. Plus la température de fonctionnement augmente, plus le transfert des protons est facilité et plus la

résistance électrique diminue. Elle passe de 278,1 à 192,8 mΩ.cm² de 30°C à 60°C. En comparaison, la valeur de la résistance de diffusion est comprise entre 31,1 et 5,9 mΩ.cm². Dans les conditions expérimentales auxquelles nous travaillons, la résistance électrique est environ dix fois plus importante que la résistance de diffusion. Cela s'explique par l'utilisation de poreux en titane pour les couches de diffusion et dont la conductivité électronique est moyenne

Comme pour la résistance électrique, la résistance de diffusion diminue lorsque la température augmente. La tendance semble être la même pour la variation de pression bien que la courbe obtenue pour les essais à 9 bars n'ait pas l'allure attendue. Cela peut être dû à des erreurs de mesures. En prenant plus de points à des moyennes et fortes densités de courant, la valeur de la résistance diffusive pourrait être obtenue avec une plus grande précision. Le résultat reste satisfaisant. Plus la pression et la température sont élevées, plus les molécules d'eau sont acheminées facilement vers les surfaces actives et plus la résistance de diffusion est faible.

La surtension de diffusion et la surtension d'activation sont moins importantes lorsque la pression augmente, la surtension ohmique quant à elle ne varie pas. La tension réversible E_{rev} calculée par les lois de la thermodynamique, en revanche, augmente avec la pression (équation (3.23)). Au bilan, les performances de l'électrolyseur ont tendance à diminuer lorsque la pression de fonctionnement augmente.

Le travail à moyenne ou à haute pression de l'électrolyseur peut être intéressant car, dans un système isolé comme celui sur lequel nous travaillons, l'hydrogène peut être stocké sous pression. La perte de rendement de l'électrolyseur lié au fonctionnement à forte pression peut être compensée par un gain de rendement global de la chaîne de conversion hydrogène. En effet, l'ajout d'un compresseur d'hydrogène entraîne des pertes supplémentaires. Un compresseur peut être coûteux et difficile d'entretien et il peut être préférable de ne pas en utiliser.

Pour le projet de la plateforme MYRTE en Corse par exemple, l'électrolyseur peut travailler à 35 bars ce qui permet de stocker l'hydrogène directement dans des cuves sans passer par un compresseur [Espinosa 2018]. Fonctionner à haute pression implique aussi d'avoir un stack avec une bonne tenue mécanique. Cela peut aussi avoir une influence sur le choix des matériaux qui composent l'électrolyseur ou sur sa méthode de fabrication et donc sur son prix d'achat et de maintenance.

Les valeurs de la densité de courant de fuite j_n varient de manière quelque peu chaotique en fonction des conditions opératoires. Les valeurs obtenues sont extrêmement faibles et n'ont pas une énorme influence sur la précision de modélisation. Le paramètre j_n apparaît comme un paramètre dont le sens physique est difficilement interprétable contrairement à tous les autres. Il peut être négligé dans les modèles d'électrolyseur de type PEM.

Le modèle développé permet donc d'obtenir le comportement en tension de l'électrolyseur en fonction de l'intensité envoyée et des conditions en température et en pression auxquelles l'électrolyseur fonctionne. Les différentes étapes d'expérimentation et d'identification paramétrique permettent de quantifier les pertes liées à trois grands phénomènes : les pertes par activation, les pertes ohmiques et les pertes par diffusion des espèces réactives. Pour implémenter le modèle au sein de l'outil de simulation de micro-réseaux, nous faisons le choix de le simplifier légèrement.

III.6.3. Simplification du modèle : linéarisation et interpolation linéaire en fonction de T et P

Aux basses densités de courant, les phénomènes d'activation sont très fortement dominants et la courbe de tension forme un « coude d'activation » de forme logarithmique. A partir d'une certaine densité de courant, on peut considérer le comportement de la courbe de polarisation comme linéaire. C'est cette partie linéaire de la courbe qui va nous intéresser pour simplifier le modèle de l'électrolyseur. En effet, l'électrolyseur ne fonctionnera jamais à très basses densité de courant en pratique pour deux raisons :

- C'est aux basses densités de courant que les phénomènes de crossover sont les plus significatifs et que les risques de recombinaison en eau peuvent entraîner le plus de dégradation de la membrane
- L'électrolyseur a besoin d'auxiliaires pour fonctionner : pompes de circulation d'eau, circuit de contrôle thermique, électrovannes/contrôle de pression et compresseur. Pour que l'utilisation de l'électrolyseur ait un sens sur le plan du stockage énergétique, il faut lui fournir une puissance seuil.

Il existe donc une densité de courant minimale à partir de laquelle l'électrolyseur peut stocker de l'énergie utile en toute sécurité. Pour linéariser l'équation (3.44), nous décomposons la surtension d'activation en un seuil d'activation E_{act} et une pente d'activation R_{act} .

On peut écrire l'équation (3.44) linéarisée de la sorte :

$$E_{ELYS} = E_{rev} + E_{act} + j_{ELYS}(R_{act} + R_{elec} + R_{diff}) \quad (3.51)$$

Pour assurer la dépendance à la température et à la pression des différents termes de l'équation (3.51), on propose de faire de simples interpolations linéaires en fonction de T et P. Pour R_{elec} et R_{diff} , il faut déterminer les paramètres x_1 , x_2 et x_3 de l'équation d'interpolation :

$$R_{diff,elec}(T, P) = (x_1(T - T_{réf}) + x_2)(1 - x_3(P - P_{réf})) \quad (3.52)$$

Les paramètres sont obtenus avec l'algorithme cma-es avec des limites basses et hautes de -1 et 1 respectivement. Les paramètres sont exposés dans le tableau 3.7. L'écart relatif moyen entre les 24 résistances électriques obtenues expérimentalement et l'interpolation linéaire en fonction de T et P est de 2,27 %, ce qui est correct.

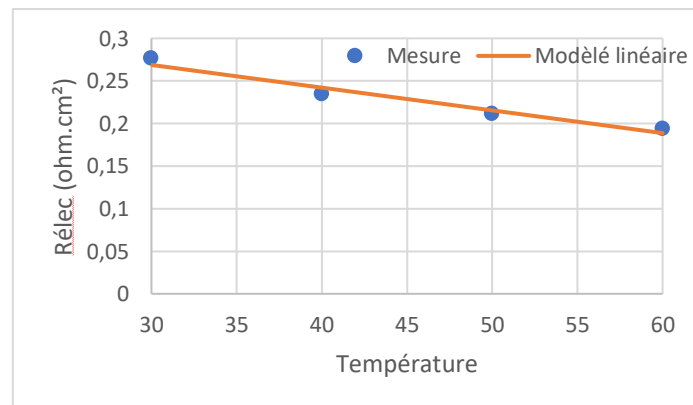


Figure 3.23 : Courbe des valeurs de la résistance électrique globale en fonction de la température (point) et modèle linéarisé (trait plein) à 10,5 bars

Pour la surtension de diffusion, l'interpolation linéaire n'offre pas de résultats aussi précis. En effet, l'écart relatif moyen entre les valeurs obtenues par optimisation et l'interpolation linéaire est de 17,72 %. Cela s'explique par la distribution assez peu linéaire des résistances de diffusion en fonction de la pression notamment (figure 3.24). La surtension de diffusion a cependant globalement peu d'impact sur la tension globale de l'électrolyseur UPSI (figure 3.21). Nous choisissons de conserver cette approximation pour notre modèle linéaire simplifié.

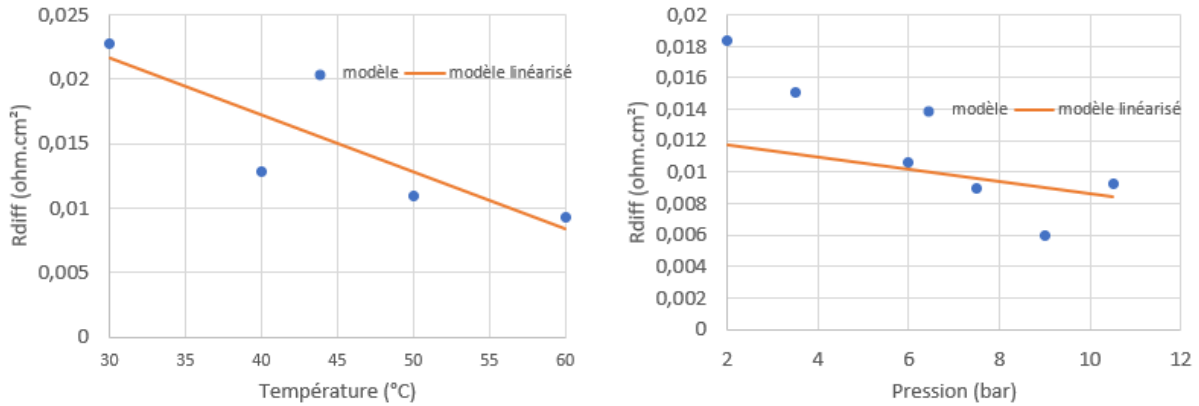


Figure 3.24 : Courbe de R_{diff} obtenus par modélisation semi-empirique (points) et de l'interpolation linéaire (traits continus) en fonction de la température à 10,5 bars fixe (à gauche) et de la pression à 60°C fixe (à droite)

Pour ce qui est de l'estimation des valeurs de E_{act} et R_{act} , on trace la surtension d'activation η_{act} pour chacune des courbes de polarisation. On trace ensuite une droite comme courbe de tendance pour les points de la partie linéaire de la surtension d'activation (figure 3.25). On obtient 24 valeurs de E_{act} et R_{act} dont on détermine la dépendance en température et en pression avec une interpolation linéaire similaire à l'équation (3.52).

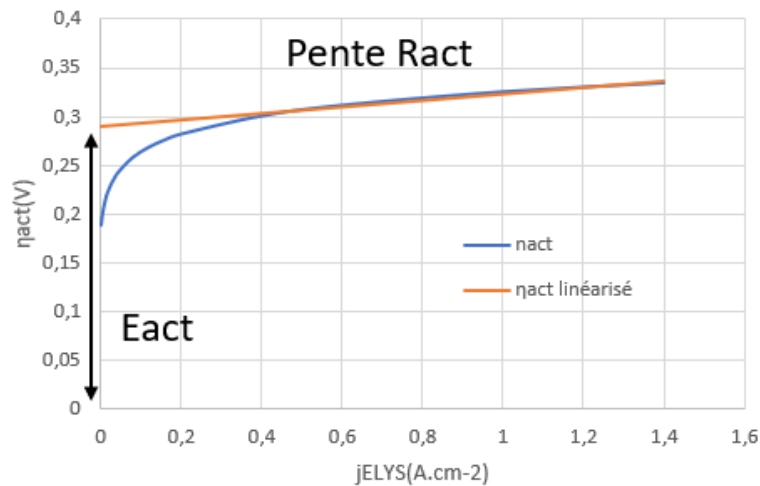


Figure 3.25 : Tracé de la surtension d'activation linéarisée pour une surtension d'activation à 60°C et 10,5 bars de fonctionnement

Les paramètres d'interpolation sont donnés dans le tableau 3.8. Les écarts relatifs entre les valeurs obtenues grâce aux courbes de tendances et les valeurs E_{act} et R_{act} obtenues par interpolation sont respectivement de 0,49% et 0,19%. On compare les résultats du modèle linéarisé avec les résultats de modélisation pour des densités de courant supérieures au courant seuil (figure 3.27). L'écart relatif moyen entre la courbe de polarisation mesurée et le modèle linéarisé à des densités de courant supérieures au courant seuil est de 0,42 %.

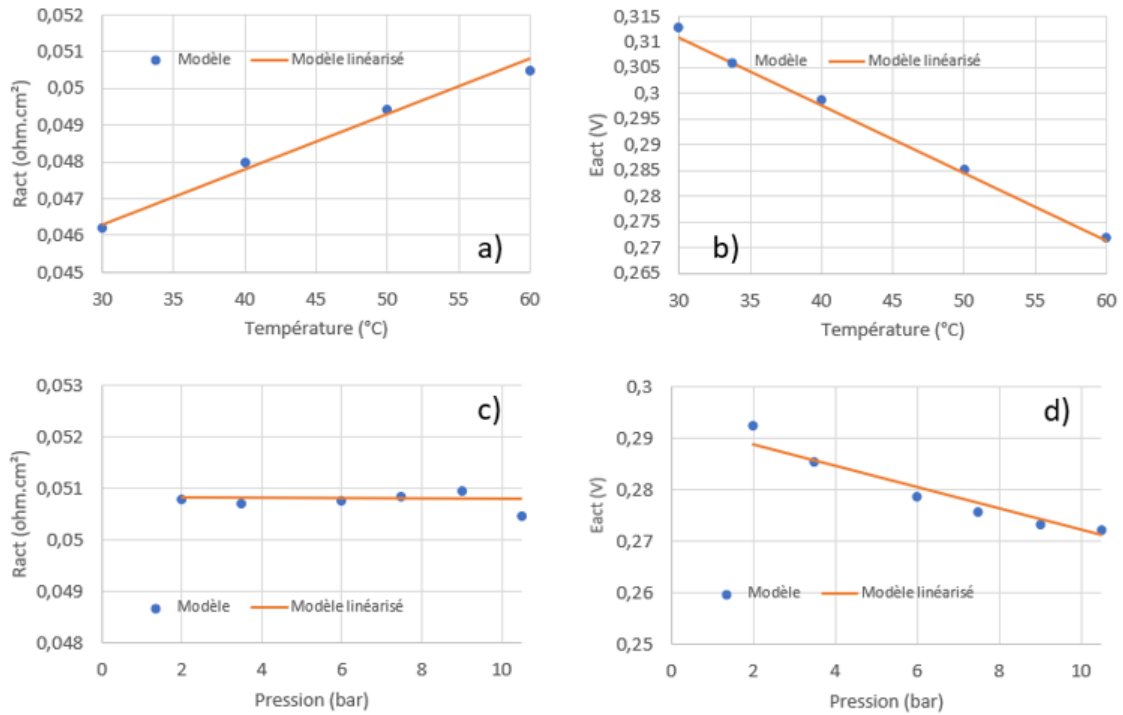


Figure 3.26 : a) R_{act} en fonction de la température à 10,5 bars b) E_{act} en fonction de la température à 10,5 bars c) R_{act} en fonction de la pression à 60°C d) E_{act} en fonction de la pression à 60°C

Tableau 3.8 : Paramètres obtenus par interpolation linéaire en fonction de T et P de différents termes du modèle linéarisé

	x_1	x_2	x_3	Écart relatif moyen	Écart relatif max
$R_{élec}(T, P)$	-0,0026672	0,26879126	0	2,27%	3,35%
$R_{diff}(T, P)$	-0,0006141	0,03015852	0,03298217	17,73%	52,00%
$R_{act}(T, P)$	1,50E-04	0,04633338	1,09E-04	0,19%	0,64%
$E_{act}(T, P)$	-0,0013992	0,33071283	0,00712765	0,49%	1,24%

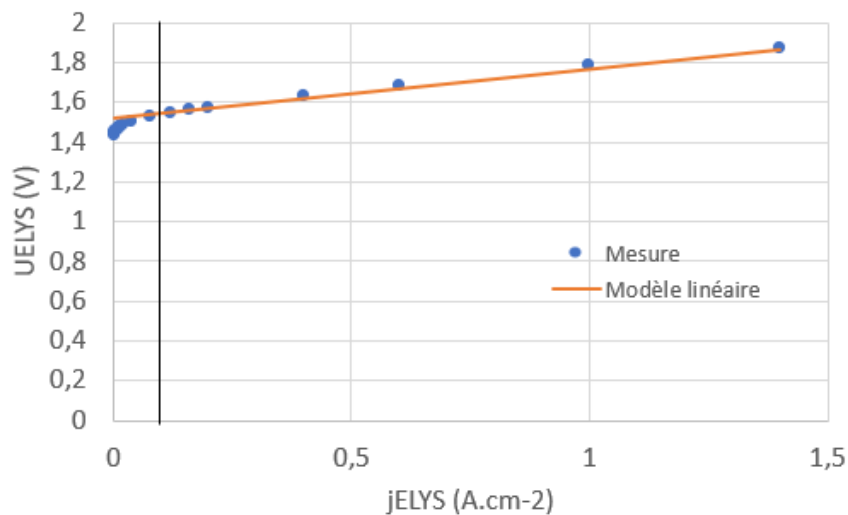


Figure 3.27 : Comparaison entre la mesure et le modèle linéarisé de l'électrolyseur UPSI

III.6.4. Simplification du modèle : intégration à l'outil de simulation du micro-réseau isolé

Le modèle simplifié de l'électrolyseur

L'outil de simulation du micro-réseau isolé présenté dans le Chapitre II fonctionne avec des consignes de puissance. Pour intégrer le modèle linéarisé de l'électrolyseur, on peut écrire l'équation linéarisée (3.51) de la sorte en introduisant $E_{tot} = E_{rev} + E_{act}$ en V et $R_{tot} = R_{act} + R_{elec} + R_{diff}$ en Ω :

$$E_{ELYS} = E_{tot} + I_{ELYS}R_{tot} \quad (3.53)$$

On peut ensuite écrire la relation qui relie la puissance de l'électrolyseur à la tension à ses bornes et à l'intensité qui le parcourt :

$$P_{ELYS} = E_{ELYS}I_{ELYS} = (E_{tot} + I_{ELYS}R_{tot})I_{ELYS} \quad (3.54)$$

On se retrouve alors à résoudre l'équation du second ordre suivante :

$$I_{ELYS}^2 - \frac{E_{tot}(T,P)}{R_{tot}(T,P)} * I_{ELYS} - \frac{P_{ELYS}}{R_{tot}(T,P)} = 0 \quad (3.55)$$

La loi de Faraday stipule que la quantité d'hydrogène produite est directement proportionnelle au courant qui circule dans les électrodes.

$$\Delta nH_2 = \frac{I_{ELYS}}{2F} \Delta t \quad (3.56)$$

Finalement, on peut obtenir une expression de la quantité d'hydrogène produite en fonction de la puissance P_{ELYS} , de la surtension totale E_{tot} et de la pente totale R_{tot} du modèle linéarisé de la courbe de polarisation. Ce modèle linéarisé permet de traduire le comportement de l'électrolyseur avec une précision satisfaisante au-delà du seuil d'activation de l'électrolyseur pour un temps de calcul correct.

$$\Delta nH_2 = \Delta t * \frac{1}{4F} \left(-\frac{E_{tot}(T,P)}{R_{tot}(T,P)} + \sqrt{\left(\frac{E_{tot}(T,P)}{R_{tot}(T,P)}\right)^2 + 4 * \frac{P_{ELYS}}{E_{tot}(T,P)}} \right) \quad (3.57)$$

La puissance consommée par les auxiliaires doit être fournie par les sources de production du micro-réseau.

$$P_{Entrée} = P_{ELYS} + P_{aux} \quad (3.58)$$

Ces auxiliaires permettent d'assurer le fonctionnement de l'électrolyseur dans des conditions optimales. En pratique, les différentes cellules d'un stack électrolyseur chauffent à cause des pertes de conversion. La puissance auxiliaire P_{aux} envoyée au système de refroidissement et au système d'acheminement de l'eau vers les sites réactifs est proportionnelle à la puissance consommée par l'électrolyseur. Une puissance auxiliaire minimale doit être fournie pour démarrer l'électrolyseur.

$$P_{aux} = P_{auxmin} + kP_{ELYS} \quad (3.59)$$

$$P_{ELYS} = \frac{P_{Entrée} - P_{auxmin}}{1 + k} \quad (3.60)$$

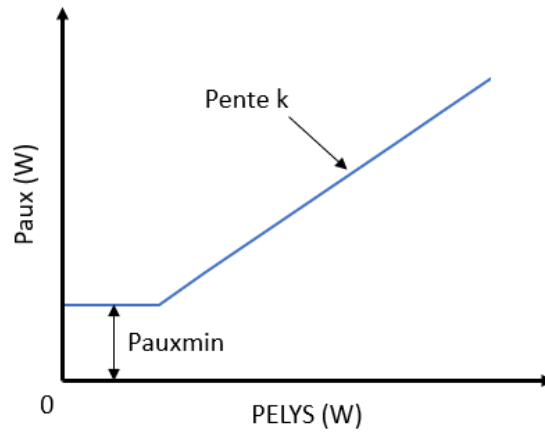


Figure 3.28 : Courbe de la puissance nécessaire pour alimenter les auxiliaires de l'électrolyseur

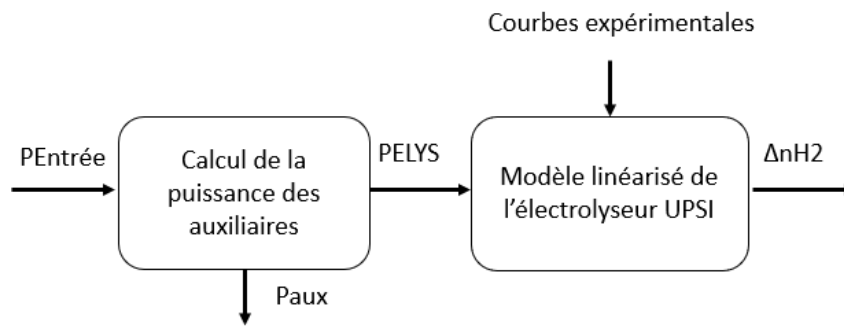


Figure 3.29 : Diagramme du modèle de l'électrolyseur d'eau

Le modèle de vieillissement de l'électrolyseur

Comme pour le modèle de vieillissement de la batterie, le modèle de vieillissement de l'électrolyseur n'a pas d'influence sur ses performances techniques au cours de la simulation. Le modèle de vieillissement de l'électrolyseur est estimé avec un comptage des heures de fonctionnement. L'état de santé de l'électrolyseur peut être estimé à partir de deux méthodes.

- L'état de santé calendaire de l'électrolyseur correspond au nombre d'heure de fonctionnement restant de l'électrolyseur si on se réfère à sa durée de vie calendaire maximale qu'on prend égale à 26 000 h.
- L'état de santé d'opération de l'électrolyseur consiste à calculer une hypothétique dégradation des performances de l'électrolyseur au cours du temps. Cette dégradation est estimée à une élévation de la valeur de la tension E_{tot} de l'électrolyseur de $10 \mu\text{V}$ par heure de fonctionnement. L'électrolyseur doit être remplacé lorsque cette tension atteint 120% de la tension initiale.

$$SOH_{cal}[k] = SOH_{cal}[k - 1] - \frac{h_{fonct}}{\text{durée de vie}} \quad (3.61)$$

$$SOH_{fonct}[k] = SOH_{cal}[k - 1] - \frac{h_{fonct} * 10\mu\text{V/h}}{0,2 * E_{tot_init}} \quad (3.62)$$

L'état de santé de l'électrolyseur à un instant k est alors calculé par :

$$SOH_{ELYS}[k] = \min (SOH_{cal}[k], SOH_{fonct}[k]) \quad (3.63)$$

Conclusion du Chapitre III

Un modèle quasi statique semi-empirique tenant compte des principaux phénomènes physiques qui entraînent des pertes de performances a été proposé pour un électrolyseur PEM. Les pertes sont traduites par des surtensions : une surtension d'activation, une surtension électrique et une surtension diffusive. Chaque surtension a une sensibilité particulière aux conditions opératoires et un plan expérimental a été mis en place pour caractériser l'électrolyseur de 50 cm² UPSI. Les différents paramètres du modèle ont été déterminés en faisant correspondre les courbes expérimentales obtenues avec des lois physiques.

La méthode de caractérisation et de modélisation peut permettre de réaliser des diagnostics sur l'état de santé d'un électrolyseur. La plupart des valeurs obtenues pour les paramètres de notre modèle sont proches de ceux qui se trouvent dans la littérature pour des technologies similaires. Seule l'énergie d'activation est légèrement supérieure à ce qu'on peut voir habituellement. Cela peut être dû à de nombreux phénomènes : spécificité de fabrication, dégradation calendaire, dégradation à la suite d'essais... Mais il nous est impossible de déterminer précisément les raisons de cette anomalie. La méthode développée dans ce chapitre permet de détecter le problème sans pour autant en déterminer la cause exacte. Pour aller plus loin, il faudrait réaliser des caractérisations ex-situ avec, par exemple, une étude de la dégradation de la membrane au microscope électronique.

Le modèle prédit avec une bonne précision le comportement de l'électrolyseur pour les conditions expérimentales explorées avec un écart relatif moyen expérience-modèle de 0,62% sur 184 points mesurés. Ce résultat est satisfaisant, mais pour inclure le modèle dans l'outil de simulation et de dimensionnement développé au cours de cette thèse, il est possible de le simplifier pour diminuer les temps de calcul. Nous choisissons donc de négliger le coude d'activation des courbes de polarisation car, en pratique, l'électrolyseur ne sera jamais activé à de faibles densités de courant. Le modèle peut donc être linéarisé tout en conservant la séparation des pertes qui pourra être utile pour implémenter des modèles de dégradation spécifiques à chaque type de surtension.

Chapitre IV

Etude expérimentale et modélisation
d'un réservoir d'hydrure métallique de
type AB5

Chapitre IV : Etude expérimentale et modélisation d'un réservoir d'hydrure métallique de type LaNi5

Ce chapitre porte sur l'étude expérimentale d'un réservoir d'hydrure métallique pour stocker de l'hydrogène sous forme solide. Le chapitre commence par une étude bibliographique sur les différentes technologies de stockage d'hydrogène. Une description détaillée du fonctionnement d'un réservoir hydrure intermétallique est faite. La méthode de caractérisation d'un réservoir hydrure et les outils expérimentaux utilisés dans cette étude sont ensuite présentés. La dernière partie porte sur la modélisation du comportement d'un hydrure de type LaNi5 par analogie électrique. Le modèle est développé avec une méthodologie similaire à celui de l'électrolyseur PEM.

IV.1. Le stockage d'hydrogène et ses applications

IV.1.1. Le stockage gazeux sous pression

Le mode de stockage de l'hydrogène le plus répandu est le stockage gazeux sous pression. Il s'effectue traditionnellement dans des bouteilles cylindriques en acier pouvant supporter 200 à 250 bars de pression une fois remplies. Dans ces conditions, le rapport masse/volume de cette technique de stockage est de 15 kg/m^3 à une température de 21°C . En comparaison, dans les mêmes conditions, le méthane offre un rapport masse/volume de 100 kg/m^3 .

La très faible masse molaire de l'hydrogène et sa grande volatilité rendent son stockage sous pression techniquement plus difficile et plus coûteux que celui du méthane. Des avancées technologiques permettent cependant une amélioration notable de la capacité volumique de cette méthode. L'apparition de réservoirs composites offre la possibilité d'atteindre des pressions de stockage de 700 bars. Dans ces conditions, l'industrie vise à obtenir des bouteilles pouvant contenir de l'hydrogène à un rapport masse/volume de 30 à 40 kg/m^3 [Darkrim 2013].

Une étude menée par [Felderhoff 2007] présente les performances d'une technologie de stockage à 700 bars disposant d'une capacité de stockage massique de 4.8% ($\text{kg d'H}_2 / \text{kg total réservoir}$). La densité de stockage massique est un indicateur très intéressant pour les applications mobiles de l'hydrogène : transport routier, aéronautique, ferroviaire etc... L'étude stipule que l'énergie nécessaire à la compression de l'hydrogène de la pression atmosphérique jusqu'à 700 bars est de l'ordre de 15% à 20% de son PCI (120 MJ/kgH_2).

Cette méthode de stockage est aussi celle utilisée par Toyota dans la première voiture à hydrogène industrialisée à grande échelle dans le monde : la Mirai. La capacité de stockage massique du réservoir de la voiture est égale 5.7%, ce qui lui procure une autonomie estimée à 502 km pour une charge complète du réservoir en environ 5 minutes [Mirai 2017].

Les réservoirs de gaz sont classés selon 4 types [Mori 2009] :

- Le type I qui est un réservoir cylindrique en métal classique où le métal va assurer l'étanchéité et la tenue mécanique.
- Le type II qui est un réservoir cylindrique en métal frété par une structure de renforcement constituée de fibres (verre, carbone, aramide) imprégnées de résine.
- Le type III qui est un réservoir cylindrique en métal enveloppé par une structure de renforcement constituée de fibres imprégnées de résine. Le métal assure l'étanchéité et la tenue mécanique est renforcée par la structure en fibres.
- Le type IV qui est un réservoir cylindrique en matériau polymère enveloppé par une structure de renforcement constituée de fibres imprégnées de résine.



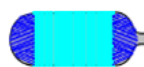

Type	I	II	III	IV
Schéma				
PV/m (bars.L.kg-1)	175-200	263-299	305-438	661

Figure 4.1 : Différents types de réservoirs d'hydrogène sous pression, schémas issus de [Mori 2009]

La Toyota Mirai dispose d'un réservoir de type IV composé de 3 couches : une couche interne en polymère assurant l'étanchéité, une couche intermédiaire pour résister aux contraintes mécaniques de l'hydrogène sous pression et une couche externe pour protéger le réservoir de l'abrasion. Des recherches pour améliorer la fiabilité et la durabilité de ces réservoirs sont en cours ([Barthelemy 2017] et [Pepin 2018]). Le département de l'énergie des Etats-Unis (DOE) a un axe de recherche sur l'optimisation du coût de production des réservoirs de type IV en grandes quantités. L'objectif à atteindre est de 10\$ par kWh stocké [DOE 2017].

IV.1.2. Le stockage sous forme liquide

L'hydrogène stocké sous forme liquide est environ 700 fois plus dense que le gaz dans les conditions normales de température et de pression (0°C et 1atm). La forme liquide offre donc la possibilité de stocker de grandes quantités d'hydrogène dans un volume restreint : 70.8 kg/m³ [Züttel 2004]. Pour liquéfier l'hydrogène à pression atmosphérique, il faut le faire descendre à une température de 20K (-253°C).

Le rendement de la liquéfaction dépend en grande partie de la quantité d'hydrogène à liquéfier. Plus les quantités à traiter sont grandes, plus les installations de liquéfaction sont efficaces. Les grandes installations de liquéfaction ont été conçues pour traiter plusieurs tonnes d'hydrogène par jour. En France, Air liquide dispose, sur le site de Waziers, du plus grand liquéfacteur d'hydrogène d'Europe. L'installation est capable de liquéfier 10 t d'hydrogène par jour pour les stocker dans 3 réservoirs d'une capacité totale de 750 000 L [Web AFHYPAC]. Air Liquide a aussi conçu des liquéfacteurs pour stocker de l'hydrogène en moyenne quantité (1t à 2.5t par jour). [Web Air Liquide]

Les grandes unités de liquéfaction permettent d'alimenter l'industrie (pétrole, agrochimie, matériaux etc...) et le secteur du spatial qui utilise l'hydrogène liquide comme combustible pour fusées [Cecere 2014]. Les réservoirs sont conçus pour maintenir l'hydrogène à l'état liquide le plus longtemps possible. Dans les faits, les réservoirs ne sont jamais parfaitement isolés thermiquement, ce qui entraîne une évaporation partielle de l'hydrogène au cours du temps.

Les grosses installations stationnaires peuvent récupérer l'hydrogène évaporé dans des enceintes supportant la pression. En revanche, pour les applications mobiles, l'évaporation est un véritable problème. Dans le domaine de l'automobile, le stockage sous forme liquide présente un gros désavantage : lorsque la voiture est arrêtée pendant une longue période, l'hydrogène passe sous forme gazeux. Une vanne de sécurité s'ouvre dès lors que la pression à l'intérieur du réservoir dépasse une certaine limite et l'hydrogène est perdu. C'est l'une des principales raisons qui a motivé la plupart des constructeurs automobiles à s'orienter vers d'autres méthodes de stockage.

BMW est l'un des constructeurs à avoir le plus utilisé l'hydrogène sous forme liquide, notamment dans la BMW Hydrogen 7 series pour alimenter un moteur thermique. On peut trouver des images du réservoir dans de nombreux articles et de nombreuses thèses.

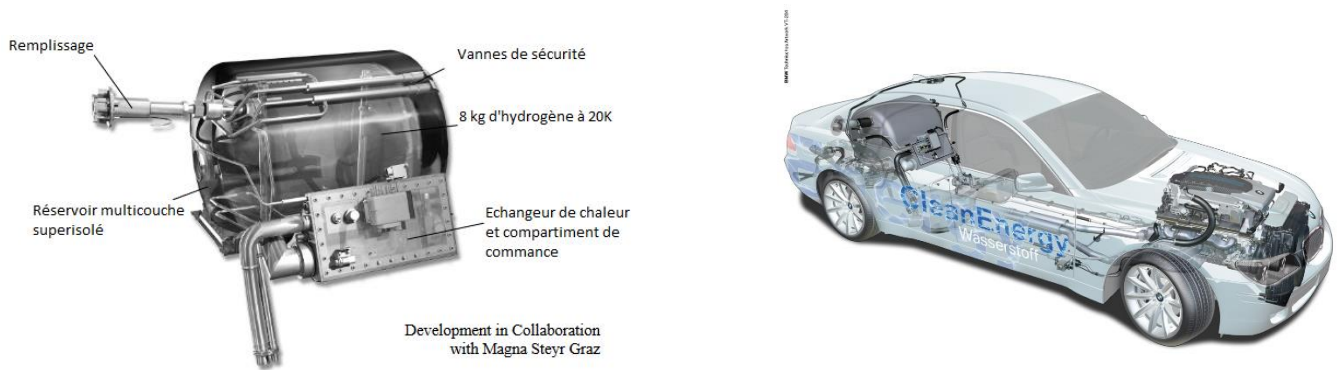


Figure 4.2 : Schéma du réservoir de la BMW « Hydrogen 7 series » issue de [Müller 2008] et image de la voiture issue de [WEB BMW]

IV.1.3. Le stockage de l'hydrogène cryo-compressé

Le stockage de l'hydrogène cryo-compressé est une technologie qui a pour but de résoudre les problèmes liés à l'évaporation de l'hydrogène liquide au cours du temps. L'idée est d'injecter l'hydrogène liquide dans un réservoir supportant la haute pression via une pompe cryogénique. L'hydrogène se retrouve alors sous une forme supercritique.

L'article [Ahluwalia 2018] présente des résultats de simulations pour ce type de stockage dans des réservoirs haute pression de type III (enveloppe en métal et renforcement mécanique par des fibres et des résines). L'hydrogène est cryo-compressé à 500 bars et a une température initiale de stockage de 72K. Comme pour l'hydrogène liquide à basse pression, les faibles températures entraînent des échanges thermiques avec l'extérieur et une partie de l'hydrogène s'évapore.

La vanne de sécurité du réservoir doit laisser sortir l'hydrogène lorsque la pression au sein de la bouteille atteint 1.25 fois la valeur de sa pression nominale. Un réservoir d'hydrogène cryo-compressé chargé à 95% avec une pression nominale de 500 bars ne subira de pertes liées à l'évaporation qu'après 3 jours de stockage. S'il est chargé à 75%, il ne subira de pertes qu'après 15 jours. En comparaison, le réservoir d'hydrogène liquide de la BMW 7 series présenté précédemment se vide complètement au bout de 12 jours si la voiture est à l'arrêt.

Les pertes liées à l'évaporation de l'hydrogène supercritique dépendent donc du taux de charge initial du réservoir et, même lorsque celui-ci est plein, il faut plusieurs jours avant d'atteindre la pression limite de sécurité. Ce type de stockage est envisagé pour alimenter des lignes de bus à hydrogène qui

sont aujourd'hui équipés de réservoir gazeux à 350 bars. BMW a intégré un réservoir d'hydrogène cryo-compressé dans une voiture prototype [Aceves 2010] en 2009.

IV.1.4. Le stockage par physisorption

Le stockage par physisorption consiste à conserver l'hydrogène à la surface d'un matériau solide sous l'effet de forces intermoléculaires. Parmi les matériaux étudiés à cet effet, les matériaux poreux carbonés tels que le graphite, les fullerènes, les nanotubes et le charbon actif sont souvent cités dans la littérature. La capacité de stockage de ces matériaux varie grandement en fonction des conditions de pression et de température. Dans des conditions standards (20°C 1atm), la densité massique de stockage d'hydrogène ne dépasse pas les 1% [Chabane 2017]. Une revue bibliographique réalisée par [Mohan 2019] regroupe les propriétés physiques de différents matériaux carbonés utilisés pour stocker de l'hydrogène. Ils peuvent atteindre une densité massique de stockage de 6% dans certaines conditions de température et de pression.

Il existe d'autres familles de matériaux permettant un stockage de l'hydrogène par physisorption mais nous ne les énumérerons pas dans le cadre de ce rapport. Ces technologies sont encore en voie de développement et il n'existe, pour le moment, pas de prototype de réservoir permettant de stocker des quantités significatives d'hydrogène par physisorption. La revue bibliographique [Niaz 2015] présente de nombreuses familles de matériaux pouvant servir au stockage de l'hydrogène. Le rapport masse/volume de cette méthode de stockage y est estimé à environ 20 kg/m³, mais ce chiffre varie énormément en fonction du matériau et des conditions en pression et température.

IV.1.5. Le stockage par hydrure

Des solutions de stockage par hydrure sont en voie de développement. On peut distinguer deux grandes catégories de matériaux permettant la formation d'hydrures : les hydrures intermétalliques et les hydrures complexes. Ces matériaux sont capables d'absorber l'hydrogène (absorption) et de le restituer par la suite (désorption). L'absorption et la désorption de l'hydrogène interviennent en fonction de la pression partielle d'hydrogène, de la composition et de la température de l'hydrure.

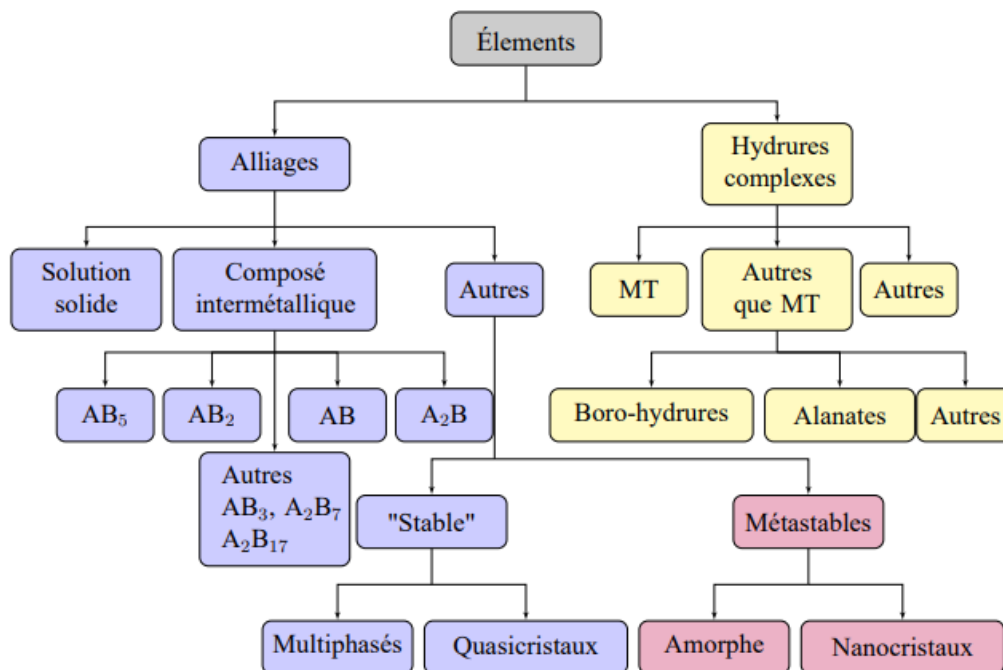


Figure 4.3 : Diagramme de différentes familles d'hydrure [GONDOR 2008]

Les hydrures complexes

Les hydrures complexes, aussi appelés hydrures chimiques, sont des composés pour lesquels l'hydrogène se lie de façon covalente ou ionique à des métaux pour former des complexes chimiques. Par exemple, pour l'alanate de sodium NaAlH_4 , les atomes d'hydrogène se lient à un atome d'aluminium Al par liaisons covalentes et forment un complexe anionique $[\text{AlH}_4]^-$. Le cation sodium Na^+ rétablit l'équilibre des charges. Il existe de nombreux types d'hydrures complexes qui sont étudiés pour réaliser le stockage de l'hydrogène : on peut citer le borohydure de sodium NaBH_4 qui est présent dans la littérature ou encore le borohydure de Lithium LiBH_4 qui permet d'atteindre une densité massique de stockage de 18.4%.

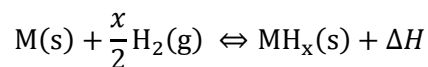
L'hydrure de magnésium

Les liaisons binaires entre des cations métalliques et des molécules d'hydrogène forment généralement des hydrures trop stables pour des applications de stockage réversible de l'hydrogène. Il existe cependant une exception : l'hydrure de magnésium MgH_2 peut être utilisé comme moyen de stockage réversible de l'hydrogène. L'hydrure de magnésium offre une densité de stockage massique de 7.6% et une cinétique d'absorption rapide. La société McPhy a commercialisé une solution de stockage par hydrure de magnésium durant un temps, mais ce produit n'est plus en vente depuis décembre 2018 car il ne présentait pas de modèle économique satisfaisant [Web McPhy].

Les hydrures intermétalliques

L'hydrogène peut former une liaison avec des métaux pour être stocké sous forme de « métal hydrure » ou « d'hydrure métallique ». La formation de l'hydrure, durant la phase d'absorption, est un phénomène exothermique associé au dégagement de chaleur induit par la séparation de la molécule de dihydrogène. Inversement, la phase de désorption est endothermique : en fournissant une quantité de chaleur suffisante, il est possible de libérer l'hydrogène de sa liaison avec le métal. Les conditions de pression et de température ont une influence directe sur le sens de la réaction. En jouant sur ces paramètres, il est possible de stocker l'hydrogène puis de le restituer au besoin.

Cette réaction réversible peut s'écrire de la façon suivante :



Avec :

M le métal ou l'alliage

MH_x l'hydrure métallique

ΔH l'enthalpie associée à la réaction (J/mol)

Dans des conditions de température et de pression adaptées, la plupart des métaux peuvent former des hydrures. Cependant, les conditions nécessaires à l'absorption de l'hydrogène par des éléments métalliques simples sont souvent éloignées des conditions ambiantes de pression et de température. Seul le vanadium V peut réaliser cette absorption dans un domaine proche des conditions ambiantes : 1-10 atm et 0-100°C.

Pour étendre les gammes de température et de pression d'utilisation d'un stockage hydrure, on passe par des alliages métalliques. Les alliages absorbent l'hydrogène et forment ce qu'on appelle des hydrures intermétalliques. Les hydrures intermétalliques font l'objet de nombreuses recherches qui

ont pour but d'augmenter la capacité massique de stockage de l'hydrure, d'optimiser la réversibilité des cycles d'absorption et de désorption et d'améliorer la cinétique des réactions.

Les hydrures intermétalliques fonctionnant à des températures proches de l'ambient comme le LaNi₅ permettent de stocker des densités importantes d'hydrogène à des pressions basses. La maintenance d'un réservoir d'hydrure intermétallique est relativement simple en comparaison de la maintenance nécessaire pour le stockage de l'hydrogène dans des réservoirs sous pression (compresseurs et surpresseurs notamment...). Ceci est un avantage non négligeable pour un stockage sur site isolé qui est, par définition, difficile d'accès.

C'est pour ces raisons que le laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche Suisse (EMPA) a choisi le stockage hydrure intermétallique de type AB₅ pour stocker l'hydrogène dans le cadre de son prototype « SELF » [Bielmann 2011]. SELF est une habitation mobile d'environ 20m² conçue pour être complètement autonome en énergie et en eau. Des panneaux solaires sur le toit produisent de l'électricité qui peut être envoyée vers une batterie Li-Ion pour un stockage à court-terme ou bien vers un électrolyseur capable de produire de l'hydrogène. L'hydrogène peut ensuite être dirigé vers 10 réservoirs d'hydrures de 10 L capable de stocker 4 kg d'hydrogène au total [Web SELF] pour un stockage d'énergie à long-terme (stockage saisonnier). L'installation de stockage a un rapport masse/volume de 40 kg/m³ ce qui est proche du stockage gazeux à 700 bars dans un réservoir de type IV. L'objectif du projet est de déterminer les limites qu'il peut y avoir à la construction de bâtiments auto-suffisants.



Figure 4.4 : Photo de l'unité de vie autosuffisante SELF (gauche) et photo des bouteilles hydrure (droite) [Web SELF]

Le stockage hydrure trouve aussi sa place dans les sous-marins équipés de piles à combustible. La capacité de l'hydrure à stocker une grande quantité d'hydrogène à basse pression est tout à fait adaptée aux besoins d'un sous-marin. Le poids de l'hydrure n'est pas un problème pour les sous-marins non nucléaires puisqu'ils ont besoin de poids supplémentaire pour plonger [Stolten 2016]. Les hydrures utilisés doivent pouvoir absorber et désorber l'hydrogène dans des conditions de température proches de l'ambient. Le centre de technologie marine japonais a développé en 1997 un véhicule sous-marin autonome (appelé AUV) propulsé par une pile à combustible. Il est équipé d'un stockage de type AB₅ et a une autonomie de plus de 300km. Une nouvelle version est en cours de développement avec pour objectif une autonomie de 3000km [Hyakudome 2019]. Certains sous-marins militaires tels que le type 212 et le type 214 sont aussi équipés de piles à combustible. Le stockage de l'hydrogène se fait vraisemblablement par hydrure mais il est difficile de connaître la nature précise de celui-ci.

Il existe quelques prototypes de voitures utilisant des hydrures métalliques comme moyen de stockage [Zhu 2019]. Le stockage peut aussi être réalisé en hybridant un stockage hydrure et un stockage gazeux sous pression [Bellosta 2019]. La faible capacité massique de stockage des hydrures est tout de même problématique pour ces applications mais des recherches sont en cours pour trouver des matériaux plus performants sur cet aspect.

IV.1.6. Conclusion de l'étude bibliographique

Les technologies de stockage réversible de l'hydrogène les plus matures sont, dans l'ordre, le stockage gazeux sous pression et le stockage sous forme liquide. Les réservoirs gazeux à 200 bars sont utilisés pour stocker de l'hydrogène en petite et moyenne quantités dans des applications stationnaires. A 350 bars, ils peuvent être utilisés pour stocker l'hydrogène dans des bus ou des trains.

La recherche sur les matériaux en fibres bobinées associées à de la résine a permis l'introduction de nouveaux types de bouteilles pouvant supporter de plus fortes pressions. Les bouteilles en polymères pouvant stocker jusqu'à 700 bars d'hydrogène sont aujourd'hui utilisées dans la Toyota Mirai, première voiture hydrogène industrialisée à grande échelle dans le monde. La recherche en est à l'optimisation des coûts de production de ces réservoirs pour de grandes quantités. Le rapport masse/volume de ce type de stockage est compris entre 30 et 40 kgH₂/m³ et sa capacité massique est aujourd'hui de 5.7%.

Le stockage sous forme liquide est utilisé pour conserver les grandes quantités d'hydrogène (plusieurs tonnes par jour) avec un rapport masse/volume de 70.8 kgH₂/m³. L'hydrogène liquide peut être transporté par des camions citernes et distribué à l'industrie ou au secteur de l'aérospatial. L'utilisation du stockage liquide pour l'automobile a un temps été exploré. Le phénomène d'évaporation partiel de l'hydrogène au cours du temps est cependant un problème trop contraignant et cette application a été abandonnée. Aujourd'hui, le secteur de l'aéronautique s'intéresse tout particulièrement à ce mode de stockage dans le cadre de l'avion à hydrogène.

Pour garder les avantages du stockage liquide tout en limitant les pertes liées au phénomène d'évaporation partiel de l'hydrogène, il est envisagé de le stocker sous une forme supercritique à haute pression et basse température (500 bars et 72 K par exemple). Cette méthode de stockage pourrait être utilisée dans les lignes de bus à hydrogène aujourd'hui généralement équipés de réservoirs gazeux pouvant supporter 350 bars.

Le stockage de l'hydrogène dans des matrices solides par physisorption est aussi une possibilité. Cette méthode offre des capacités de stockage inférieure à 1% dans des conditions de pression et de température proches de l'ambiant. La capacité de cette technologie à stocker des quantités significatives d'hydrogène reste à prouver, mais des recherches sont faites dans ce sens.

Enfin, l'hydrogène peut aussi être stocké sous forme d'hydrure. Il existe de nombreuses familles d'hydrures mais les plus prometteurs, pour le moment, dans le domaine du stockage réversible de l'hydrogène, sont les hydrures intermétalliques. Les hydrures intermétalliques peuvent être utilisés pour faire du stockage stationnaire dans des sites isolés. Ils sont aussi utilisés pour stocker l'hydrogène dans des sous-marins se propulsant avec des piles à combustible. La faible capacité massique de stockage des hydrures intermétalliques (1,5% pour le LaNi₅) rend leur utilisation dans la plupart des applications mobiles compliquée. Les hydrures complexes, qui ont une capacité massique plus élevée, pourraient être intéressants pour des applications mobiles. Ces hydrures souffrent néanmoins de problèmes de réversibilité et leurs températures de fonctionnement sont éloignées de l'ambiant.

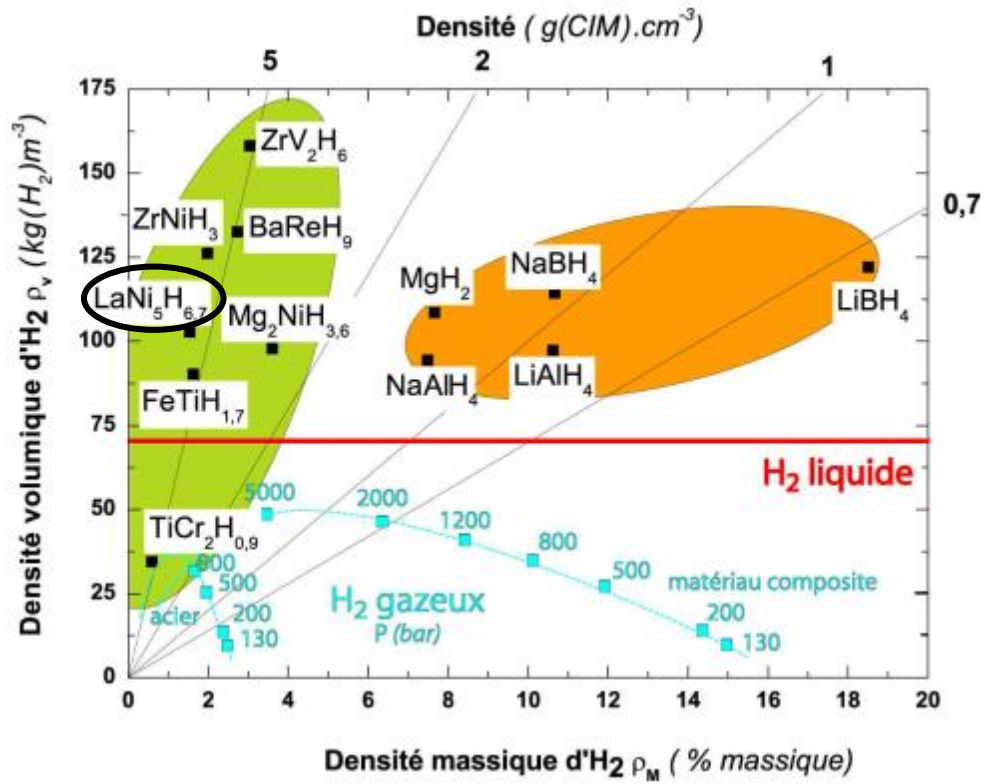


Figure 4.5 : Capacités volumique et gravimétrique pour différents moyens de stockage de l'hydrogène. D'après Züttel et traduit en français dans la thèse [Gondor 2008]. En bleu le stockage gazeux, en rouge le stockage liquide, en vert les hydrures intermétalliques en orange les hydrures complexes et le cas particulier de l'hydrure de magnésium. Le LaNi₅ a été entouré en noir car les réservoirs étudiés dans le cadre du projet HYSA sont des alliages de ce type.

Tableau 4.1 : Comparaison entre les différentes techniques de stockage d'hydrogène

Technologie de stockage d'hydrogène	Avantages	Inconvénients
Hydrogène gazeux comprimé	Technologie la plus utilisée à grande échelle Technologie peu coûteuse à basse et moyenne pression	La densité de stockage est assez faible, même à 700 bars Le coût énergétique de la compression est important Le risque d'explosion ou de rupture de réservoir à haute pression existe
Hydrogène cryogénique	Technologie maîtrisée Grande densité de stockage	La liquéfaction est très énergivore L'isolation des réservoirs est difficile L'évaporation de l'hydrogène peut entraîner des pertes
Hydrogène cryo-comprimé	Bonnes densités de stockage Le réservoir peut supporter l'évaporation partielle de l'hydrogène	La technologie est en développement La montée en pression et la liquéfaction sont coûteuses énergétiquement L'isolation des réservoirs est difficile
Stockage par physisorption (matériaux poreux carbonés...)	Coût intéressant Légers	La technologie est en développement Les grandes capacités de stockage sont à démontrer
Hydrures complexes	Très bonne densité de stockage	La technologie est en développement La réversibilité de la réaction doit être améliorée Les matériaux ont tendance à se dégrader rapidement
Hydrures métalliques	Possibilité de stockage à basses pressions Capacité de stockage modulables Pression et température de fonctionnement proche de l'ambiant	La technologie est en développement Le coût des réservoirs est important La gestion des flux de chaleur rend le système assez complexe Les hydrures métalliques sont lourds

IV.2. La thermodynamique et la formation d'un hydrure métallique

IV.2.1. Les courbes Pression-Composition-Température (PCT) et la formation de l'hydrure

Afin de caractériser les propriétés thermodynamiques d'un métal ou d'un alliage métallique pouvant former un hydrure, des courbes isothermes de pression-composition sont tracées. Plus précisément, on trace le logarithme népérien de la pression d'équilibre $\ln P_{\text{éq}}$ du métal à différentes compositions ou différents taux de remplissage. Cette courbe est appelée couramment courbe PCT pour Pression-Composition-Température. Dans le cas d'un mono-hydrure idéal, l'isotherme a l'allure générale présentée en figure 4.6.

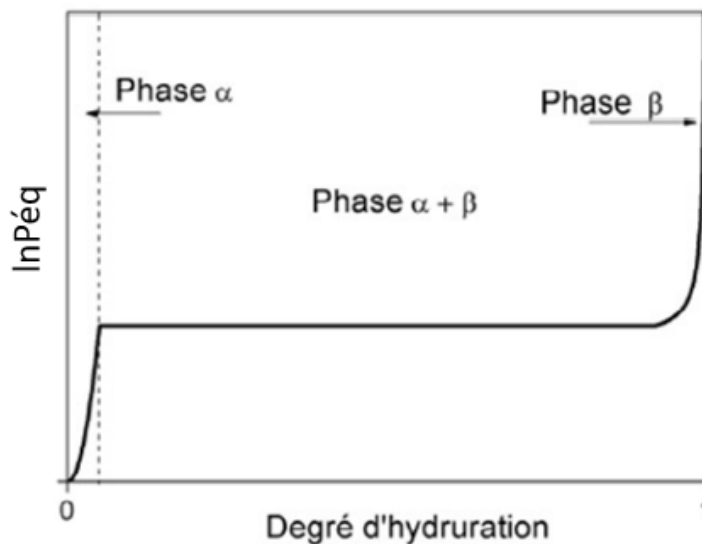


Figure 4.6 : Diagramme PCT idéal d'un mono-hydrure [Chabane 2017]

L'hydruration du métal ou de l'alliage se fait en plusieurs étapes. Dans un premier temps, les molécules de dihydrogène sont adsorbées à la surface du composé. Les molécules se dissocient ensuite en deux atomes d'hydrogène qui pénètrent dans la structure solide du métal. L'hydrogène et le métal forment alors une solution solide d'insertion qu'on appelle la phase α .

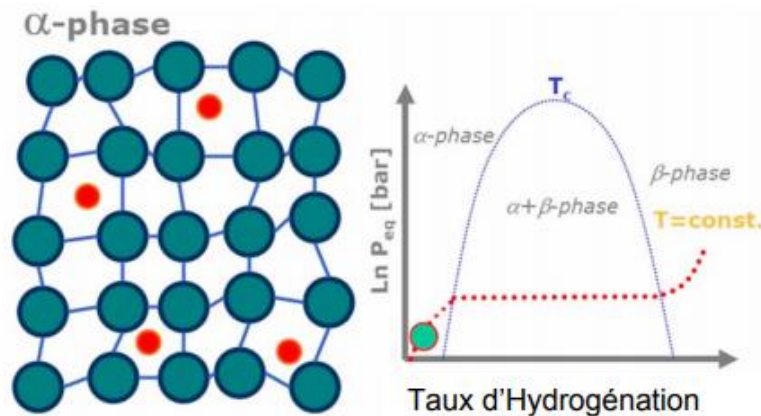


Figure 4.7 : A gauche : schéma représentant la phase α . A droite : exemple de diagramme PCT idéal associé [Botzung 2008]

La phase α atteint un taux de saturation dont la valeur varie avec la température. Une fois le taux d'hydruration supérieur au taux de saturation de la phase α , une transformation structurale entraîne la formation de l'hydrure qu'on appelle phase β . Les deux phases coexistent donc et on peut voir apparaître un plateau ou palier d'équilibre. Sur ce palier, la pression d'équilibre reste constante jusqu'à un taux d'hydruration proche de la saturation de la phase β .

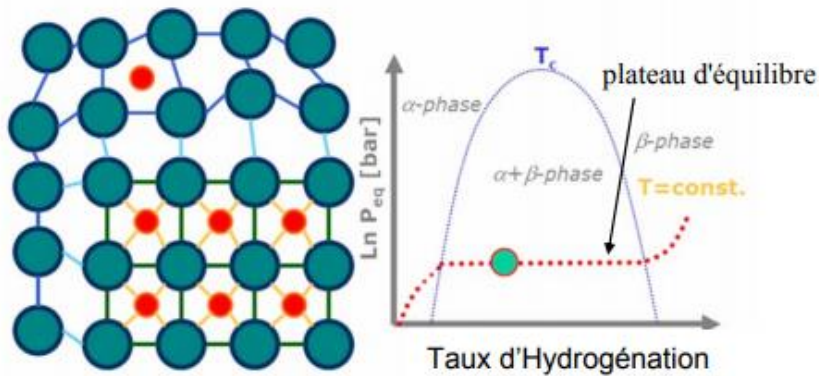


Figure 4.8 : A gauche : schéma représentant la phase $\alpha + \beta$. A droite : exemple de diagramme PCT idéal associé [Botzung 2008]

Au-delà du plateau d'équilibre, la phase α n'existe plus. L'hydrogène est entièrement présent sous forme d'hydrure de phase β . A partir de ce point, la pression au sein de l'hydrure augmente fortement.

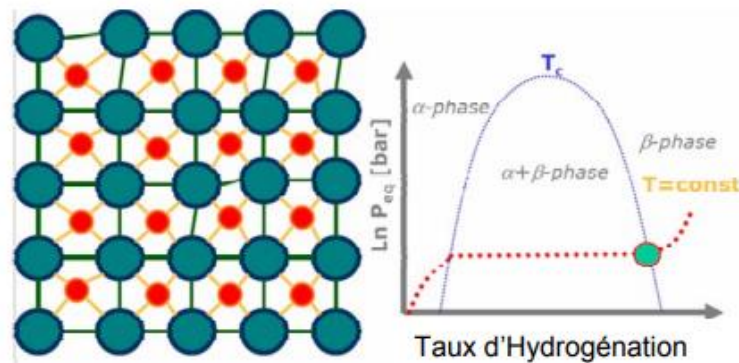


Figure 4.9 : A gauche : schéma représentant la phase β . A droite : exemple de diagramme PCT idéal associé [Botzung 2008]

IV.2.2. La loi de Van 't Hoff et les grandeurs thermodynamiques

Il est possible d'estimer des valeurs expérimentales d'enthalpie ΔH^0 et d'entropie ΔS^0 de changement d'état du métal hydrure étudié aux conditions standards. Pour cela, on s'appuie sur plusieurs courbes PCT réalisées à différentes températures. Puis, on applique la loi de Van 't Hoff :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_{H_2}}{P_0} \quad (4.1)$$

Avec

- ΔG la variation d'enthalpie libre en $J. mol^{-1}$
- ΔG^0 l'enthalpie libre standard de réaction en $J. mol^{-1}$
- $R = 8.314 J. K^{-1}. mol^{-1}$ la constante des gaz parfaits
- P_{H_2} la pression partielle d'hydrogène en Pa, il s'agit dans notre cas de P_{eq}
- $P_0 = 1 atm$ la pression dans les conditions standards.

Lorsque les phases α et β coexistent à une température fixe, la variation de l'enthalpie libre ΔG est nulle. L'équation (4.1) peut être écrite de la sorte :

$$\frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} = \ln \left(\frac{P_{\text{éq}}}{P_0} \right) \quad (4.2)$$

On peut alors tracer la valeur de la pression d'équilibre $P_{\text{éq}}$ au niveau des paliers d'équilibre en fonction de l'inverse de la température en échelle demi-logarithmique. On peut finalement obtenir les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 par régression linéaire (figure 4.10).

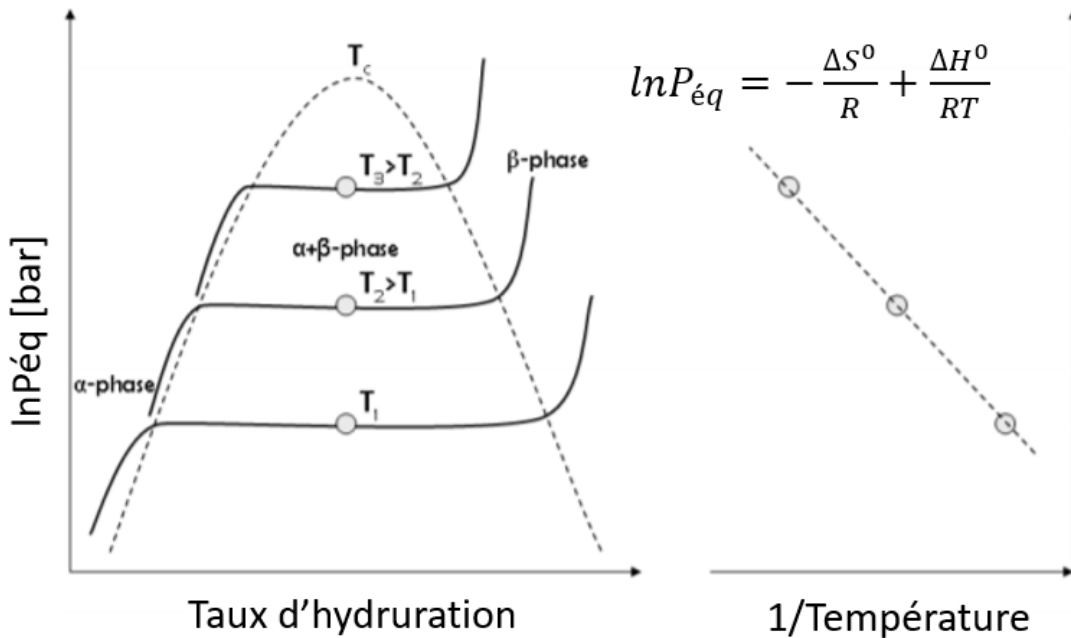
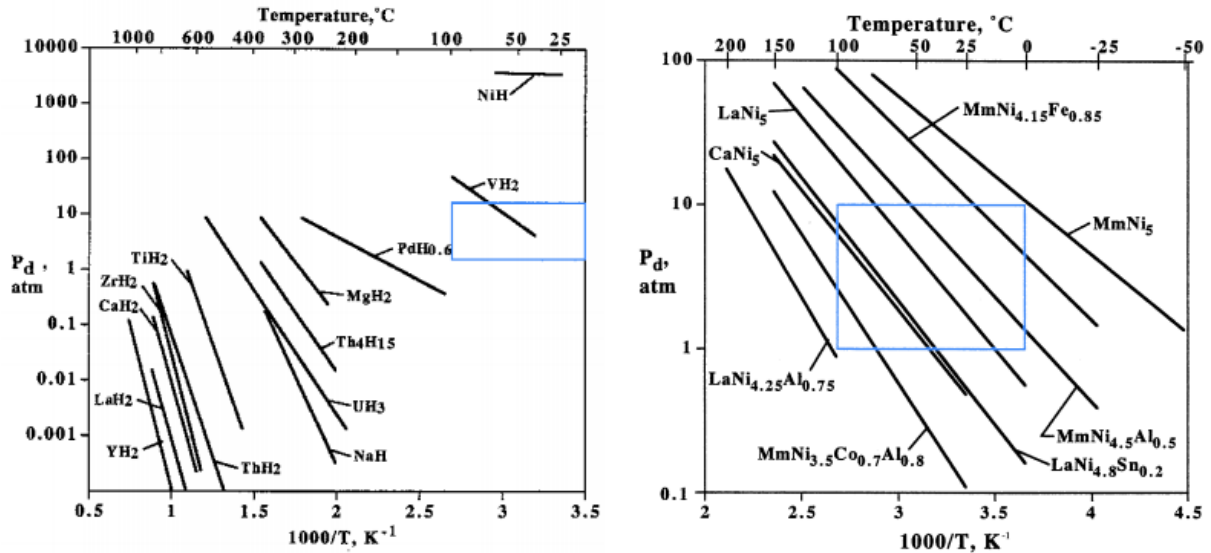


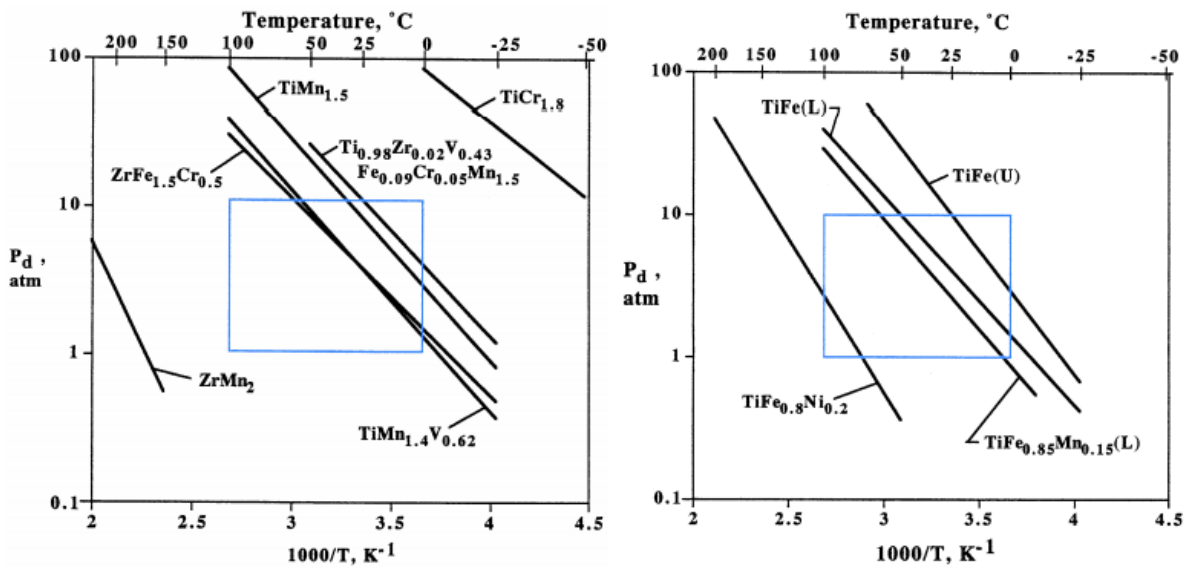
Figure 4.10 : Relation entre les P-C-T à différentes températures et la courbe de Van 't Hoff [Sahlberg 2009]

La pente de la droite est négative, ce qui indique que la réaction de formation de l'hydrure est exothermique ($\Delta H < 0$). On remarque aussi que, plus la température est grande, plus le plateau d'équilibre est petit, ce qui implique une diminution de la quantité d'hydrogène absorbable. Les droites de Van 't Hoff permettent de comparer les différents hydrures selon les conditions d'absorption ou de désorption de l'hydrogène. La figure 4.11 présente les courbes de Van 't Hoff de différentes familles d'hydrures métalliques. Un rectangle bleu est tracé pour représenter les conditions opératoires proches de l'ambient : 0 à 100°C et 1 à 10 atm.



(a) Droites de Van't Hoff pour une sélection d'éléments

(b) Droites de Van't Hoff pour une sélection de AB₅



(c) Droites de Van't Hoff pour une sélection de AB₂

(d) Droites de Van't Hoff pour des alliages de type TiFe

Figure 4.11 : Droites de Van't Hoff pour différentes familles d'hydrures métalliques [Sandrock 1999]

IV.2.3. Les courbes PCT réelles

Les diagrammes PCT mesurés expérimentalement présentent quelques écarts par rapport au cas idéal. Le plateau d'équilibre, parfaitement plat dans le cas idéal, présente une pente dont l'importance varie en fonction de la nature du métal hydrure étudié. Cette pente provient des inhomogénéités de composition du matériau qui entraînent une répartition disparate des hydrures formés. Certains matériaux peuvent former plusieurs hydrures et il est possible de voir plusieurs plateaux d'équilibre sur le même diagramme. Chaque plateau correspond à la formation d'un hydrure de plus en plus saturé. Une autre différence importante entre le diagramme idéal et les mesures expérimentales est l'apparition d'une hystérésis entre les courbes d'absorption et de désorption. En effet, l'absorption de l'hydrogène engendre des contraintes mécaniques induites par la dilatation des mailles cristallines du matériau. Lors de la désorption, ces mailles cristallines se relaxent. L'hystérésis représente l'énergie qu'il faut fournir pour déformer le réseau cristallin lors de l'hydruration.

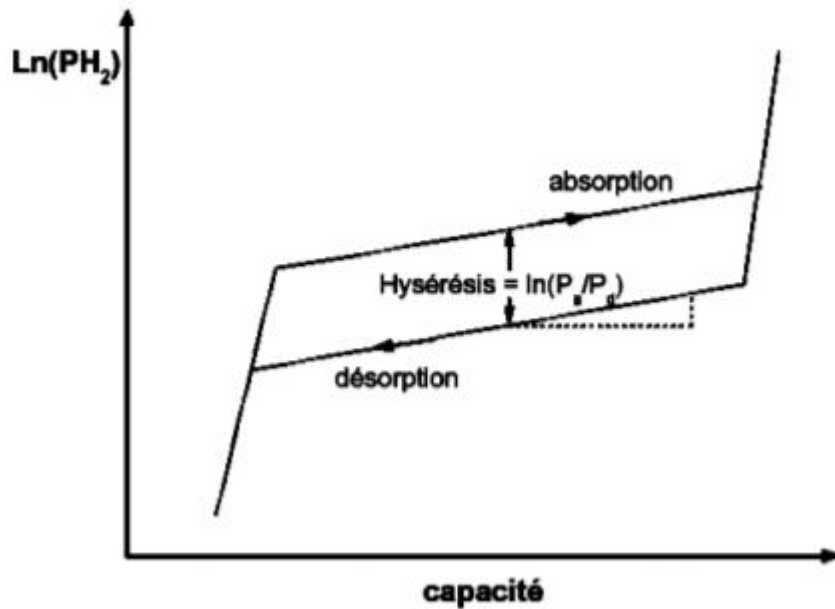


Figure 4.12 : PCT réel d'un hydrure en absorption et en désorption [Lemort 2011]

IV.2.3. Les méthodes pour réaliser des diagrammes PCT isothermes

Les diagrammes PCT et la droite de Van 't Hoff associée regorgent d'informations intéressantes sur le composé métallique ou intermétallique étudié. Elles permettent de déterminer :

- La pression d'équilibre en absorption et en désorption à des températures données, ce qui offre une information sur la plage de fonctionnement du composé
- Des températures d'absorption ou de désorption à une pression d'équilibre donnée
- La longueur du plateau d'équilibre à différentes températures
- L'enthalpie et l'entropie de formation dans des conditions standards
- L'hystérésis qu'il peut y avoir entre la phase d'absorption et de désorption de l'hydrogène dans le composé intermétallique.

Il existe différentes méthodes pour tracer expérimentalement des diagrammes PCT. Quatre grandes méthodes sont généralement utilisées pour réaliser des isothermes d'absorption et de désorption de gaz par des solides :

- La méthode volumétrique
- La méthode gravimétrique
- La méthode chromatographique
- La méthode diélectrique.

La méthode volumétrique et la méthode gravimétriques sont des méthodes dites statiques. La méthode la plus utilisée pour caractériser un hydrure métallique dans la littérature semble être la méthode volumétrique. Les méthodes chromatique et diélectrique sont des méthodes dites dynamiques qui ne seront pas présentées dans ce travail.

La méthode volumétrique

Pour construire une courbe PCT, il est nécessaire de faire correspondre la pression d'équilibre et la quantité exacte d'hydrogène absorbé ou désorbé par le composé à une température fixe. Les mesures se font de point d'équilibre en point d'équilibre avec un temps de stabilisation entre chaque point. La méthode volumétrique permet de caractériser un petit échantillon du composé. Pour se faire, il est nécessaire d'utiliser un deuxième réservoir de volume calibré. Ce réservoir est rempli d'hydrogène gazeux dont la pression et la température sont contrôlées. L'échantillon est lui aussi à température déterminée et fixe (température à laquelle la PCT est tracée). Le schéma simplifié de l'installation nécessaire pour réaliser la méthode volumétrique est présenté en figure 4.13.

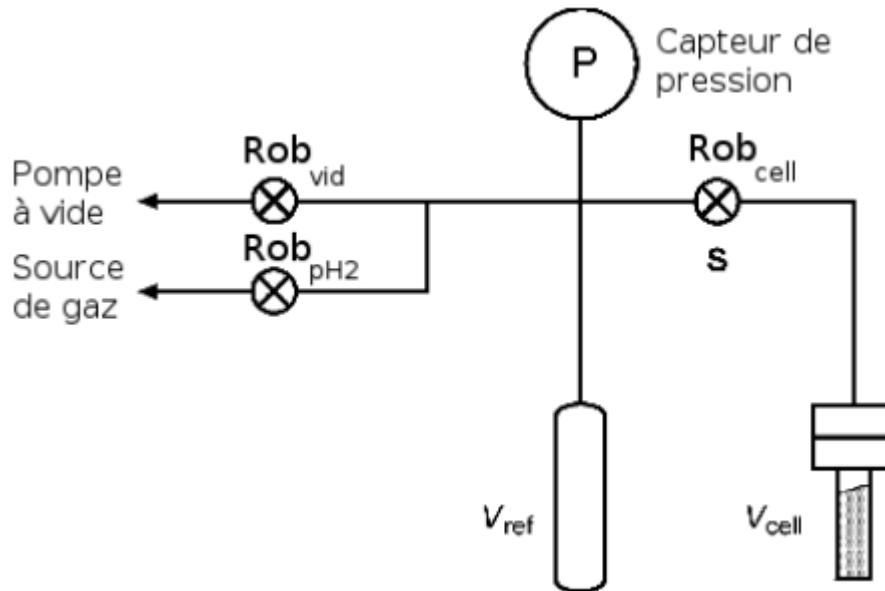


Figure 4.13 : Schéma simplifié de l'installation expérimentale nécessaire à la réalisation d'une courbe PCT par méthode volumétrique [Blach 2007]

Le schéma montre que le volume de référence V_{ref} et le porte-échantillon V_{cell} sont reliés par une vanne appelée Rob_{cell} . Le volume de référence peut aussi être mis en relation avec une pompe à vide et avec une source d'hydrogène en ouvrant les vannes Rob_{vide} et Rob_{pH_2} . Pour réaliser une courbe PCT en absorption, le protocole à suivre est le suivant :

- dans un premier temps, le vide est fait dans le volume de référence afin de retirer l'air qui peut être contenu dans le réservoir
- de l'hydrogène est envoyé dans le volume de référence jusqu'à la pression souhaitée
- le volume de référence et le porte-échantillon sont mis en relation et le gaz contenu dans le réservoir de référence se détend
- l'échantillon de composé intermétallique absorbe l'hydrogène jusqu'à ce que le système atteigne un état d'équilibre
- la valeur de la pression d'équilibre P_{eq} peut être relevée sur le capteur de pression
- la quantité d'hydrogène absorbée peut être calculée grâce à une équation d'état du gaz.

L'opération est ensuite répétée pour relever plusieurs points d'équilibre jusqu'à obtenir une courbe PCT complète. Le choix de la pression du volume de référence est arbitraire et dépend du nombre de points qu'on souhaite mesurer pour tracer la courbe PCT.

La méthode gravimétrique

La méthode gravimétrique permet la réalisation de diagrammes PCT isothermes par suivi de la masse d'un échantillon de composé intermétallique. Le principe est de comparer le poids du porte échantillon à vide avec le poids du porte échantillon rempli de gaz à une certaine pression. Un schéma simplifié de l'installation nécessaire à la méthode gravimétrique est présenté en figure 4.14.

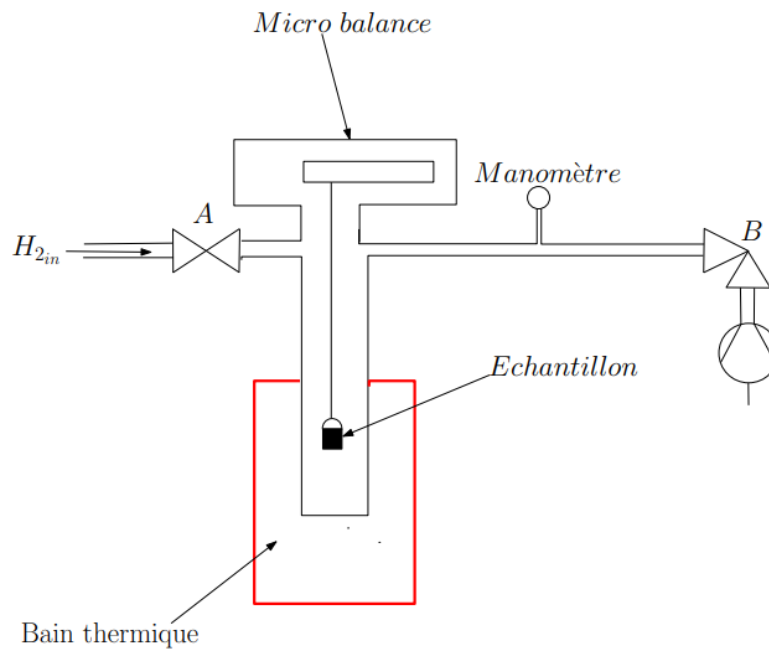


Figure 4.14 : Schéma simplifié de l'installation expérimentale nécessaire à la réalisation d'une courbe PCT par méthode gravimétrique [Broom 2008]

Comme pour la méthode volumétrique, une pompe à vide permet de retirer les gaz présents dans le système. Le poids de l'échantillon à vide peut alors être mesuré par une micro balance. Une quantité d'hydrogène est envoyée vers l'échantillon à différents paliers de pression. Pour chaque palier de pression, un équilibre est atteint et il est possible de mesurer la variation de la masse de l'échantillon. Le poids d'équilibre de l'échantillon en fonction de la pression mesurée par le manomètre à chaque palier permet de tracer une courbe PCT. La température de l'échantillon est maintenue stable grâce à une enceinte ou un bain thermique.

La réalisation de courbes PCT se fait sur de petits échantillons de composé intermétallique. Les méthodes de caractérisation les plus utilisées nécessitent des installations expérimentales particulières dont nous ne disposons pas au laboratoire. **L'un des objectifs de notre étude sur les réservoirs hydrure est de modéliser le comportement de l'hydrure sans passer par le tracé de diagrammes PCT isothermes.**

IV.3. Les familles d'hydrures métalliques et les critères de choix d'un hydrure

IV.3.1. Les principales familles d'hydrure métalliques

Comme cela a été évoqué précédemment, il existe de nombreux types de métaux et d'alliages susceptibles de former des hydrures. De manière générale, les alliages utilisés pour stocker et restituer de l'hydrogène sont des composés métalliques de type A_xB_y où A est une terre rare ou un métal de transition et B est un métal de transition. La nature des métaux et la stœchiométrie des alliages métalliques ont une influence directe sur les caractéristiques d'absorption et de désorption du réservoir. Les familles d'hydrures les plus couramment étudiées hors matériaux de la famille des solutions solides sont les composés de type AB, A₂B, AB₂ et AB₅.

La famille AB₅

Les composés de type AB₅ sont étudiés dans de nombreux articles scientifiques. L'élément A est souvent une terre rare telle que le lanthane. L'élément B est généralement du nickel qui peut être partiellement substitué par un autre métal comme le cobalt, de l'aluminium ou de l'étain. La synthèse de ces composés est globalement maîtrisée. Les composés de la famille AB₅ sont connus pour leurs capacités à absorber et désorber l'hydrogène à des températures et des pressions proches de l'ambient. Ils présentent une bonne résistance aux cyclages et résistent plutôt bien à la corrosion qui pourrait être causée par la présence d'O₂ ou d'H₂O. Leur capacité massique est cependant assez faible, de l'ordre de 1,49 % pour le LaNi₅, ce qui est un désavantage pour des applications où la masse du système est primordiale. Des hydrures de cette famille pourraient être utilisés dans des applications stationnaires. Ils offrent l'avantage de pouvoir stocker une quantité d'hydrogène dans des volumes assez faibles et à basse pression.

La famille AB₂

Dans les composés de la famille AB₂, l'élément A peut appartenir à des métaux de groupe IV, tels que le titane ou le zirconium ou à des éléments des terres rares. L'élément B est généralement un métal de transition tel que le vanadium ou le fer. Ces composés peuvent globalement absorber et désorber l'hydrogène dans des conditions opératoires proches de l'ambient. Ils ont des capacités massiques supérieures à des éléments de type AB₅, de l'ordre de 2%. Ils sont cependant plus difficiles à synthétiser et à activer que les hydrures de la famille AB₅. Ils sont aussi plus sensibles à la présence d'impuretés ce qui rend leur industrialisation à grande échelle assez difficile pour le moment.

La famille AB

Les composés de la famille AB forment aussi souvent des hydrures stables à des températures proches de l'ambient. Parmi les composés de cette famille, l'alliage TiNi est un des premiers à avoir été utilisé dans un réservoir pour stocker de l'hydrogène. Mais c'est l'alliage TiFe qui semble offrir les meilleures performances cinétiques d'absorption au sein de la famille AB. Ces composés ont une bonne stabilité au cyclage. Ils souffrent cependant de défauts similaires aux hydrures de la famille AB₂ : leur activation et leur synthèse sont difficiles. Ils réagissent très facilement avec l'oxygène, ce qui complique aussi leur utilisation à l'échelle industrielle.

La famille A₂B

Les alliages de type A₂B ont beaucoup été étudiés pour analyser la liaison chimique qui existe dans ces composés intermétalliques. Le magnésium Nickel Mg₂Ni offre la possibilité d'absorber et de désorber l'hydrogène. L'hydrure Mg₂NiH₄ formé est extrêmement stable et il est nécessaire de monter à une

température supérieure à 440 K pour que la réaction de désorption se fasse dans des conditions cinétiques correctes. La durée de vie des composés de cette famille est limitée à cause de la corrosion du magnésium.

Le tableau 4.2 regroupe les principales familles d'hydrures avec les propriétés physiques d'un composant appartenant à chacune des familles. La famille BCC (Body Centered Cubic) regroupe les solutions solides à base de palladium, titane, zirconium et vanadium.

Famille	Composé	Capacité massique maximale (%)	Capacité massique réversible (%)	Température (K) Pour 1 bar	Enthalpie De Formation (kJ/mol)	Cinétique
AB	FeTi	1.8	1.5	265	-28.1	Rapide
AB ₂	Ti _{0.98} Zr _{0.02} V _{0.43} Fe _{0.09} Cr _{0.02} Mn _{1.5}	1.9	1.3	245	-27	Très rapide
AB ₅	LaNi ₅	1.49	1.28	285	-30.8	Très rapide
A ₂ B	Mg ₂ Ni	3.7	1.8	309	-43.2	Lente
BCC	(V _{0.9} Ti _{0.1}) _{0.95} Fe _{0.05}	3.6	3.3	528	-64.5	-
Elément simple	Mg	7.6	7.6	552	-74.5	Rapide à forte T

Tableau 4.2 : Tableau récapitulatif des familles d'hydrure métalliques avec un exemple de composé par famille et les caractéristiques associées [Botzung 2008]

IV.3.2. Les critères de choix d'un hydrure

Pour un stockage de l'hydrogène dans des applications mobiles ou stationnaires, l'article [Guo 2008] présente une liste de critères à améliorer pour assurer le développement de ces technologies :

Capacité de stockage

La capacité de stockage volumique d'un réservoir hydrure métallique est une caractéristique très importante dans le choix d'un hydrure. Un stockage sous forme d'hydrure offre la possibilité de stocker de grandes quantités d'hydrogène à des pressions peu élevées et à des températures proches de l'ambient. C'est ce qui différencie les réservoirs hydrures des technologies de stockage liquide ou gazeux sous pression. En revanche, le poids des hydrures métalliques réduit grandement leur capacité massique, ce qui peut être un frein à leur développement dans des applications mobiles.

Propriétés thermodynamiques

L'absorption de l'hydrogène par un composé métallique est une réaction exothermique. La chaleur dégagée à la formation de l'hydrure peut augmenter la température de fonctionnement de l'hydrure, ce qui peut fortement ralentir le phénomène d'absorption. Il est donc préférable de refroidir l'hydrure au cours de la charge du réservoir. Au contraire, lors de la désorption, qui est une réaction endothermique, il est nécessaire de fournir de la chaleur pour faciliter la réaction. L'hydrure doit avoir une enthalpie de formation adaptée à l'application pour laquelle il doit être utilisé. Une enthalpie de formation élevée implique une énergie importante à fournir à la désorption. L'hystérésis qui existe entre l'absorption et la désorption de l'hydrure doit être assez faible pour des applications de stockage réversible d'hydrogène.

Propriétés cinétiques

La cinétique d'absorption et de désorption de l'hydrure est une caractéristique importante à prendre en compte pour répondre efficacement aux demandes en hydrogène pour chaque application. Une modification des propriétés cinétiques peut se faire par substitution de certains métaux par d'autres ou par changement de la structure de l'hydrure.

Conductivité thermique

La conductivité thermique du matériau métallique est importante pour optimiser les échanges thermiques entre le réservoir et l'extérieur ou le système de contrôle thermique. De manière générale, les matériaux utilisés sont présents sous forme de poudres peu conductrices. Pour améliorer cette caractéristique, il est possible d'introduire du graphite ou du cuivre dans les composés intermétalliques sans trop impacter la capacité de stockage.

Coût

Le coût du stockage hydrure et l'approvisionnement des matières premières nécessaires à sa fabrication peuvent être des verrous importants à son développement industriel.

Plage de fonctionnement

La plage de fonctionnement du réservoir en pression et en température est un élément important lors du choix d'un hydrure.

Activation

Une étape d'activation du matériau est nécessaire pour que le métal ou l'alliage métallique absorbe l'hydrogène de façon optimale. De nombreux métaux sont recouverts d'une couche d'oxyde qui peut empêcher l'hydrogène de diffuser dans le réservoir. La première absorption se fait donc à haute température pour traverser cette couche d'oxyde. La première désorption brise les particules métalliques, ce qui entraîne une augmentation de la surface métallique globale. C'est ce premier cycle charge-décharge qui est appelé l'activation de l'hydrure. Cette activation doit être réalisée à des conditions différentes de la plage de fonctionnement finale de l'hydrure et certains hydrures sont plus difficiles à activer que d'autres.

Sensibilité aux impuretés

La capacité du matériau à résister à l'humidité, l'oxygène ou à toute sorte d'autres polluants pouvant être présents dans l'hydrogène à stocker est important pour choisir un réservoir d'hydrure. La sensibilité aux impuretés peut aussi compliquer l'activation ou la fabrication d'un composé à l'échelle industriel.

Facilité de fabrication

La synthèse des composés doit être réalisable à grande échelle et en un temps correct.

IV.4. La modélisation d'un hydrure métallique

Les réactions d'absorption et de désorption d'un réservoir hydrure métallique peuvent être simulées numériquement. Les simulations permettent de reproduire et de comprendre en partie les différents phénomènes mis en jeu lors du stockage et de la restitution de l'hydrogène. Les modèles numériques peuvent être unidimensionnels, bidimensionnels, tridimensionnels ou alors 0D. Un modèle 0D est un modèle pour lequel on néglige la dimension spatiale du problème et on réduit le problème à une suite d'équations physiques. Ce type de modèle est souvent utilisé dans la modélisation de systèmes multiphysiques. **C'est cette approche modèle 0D qui est utilisée dans la modélisation de l'électrolyseur PEM et nous allons la reprendre ici.**

Dans la littérature scientifique, un modèle OD qui s'appuie sur les caractéristiques intrinsèques du matériau et de courbes PCT existe [Mohammadshahi 2016]. Les principales hypothèses qui ont été considérées pour réaliser le modèle sont les suivantes :

- l'équation des gaz parfaits permet de traduire le comportement de l'hydrogène dans le réservoir
- le travail de compression et la dissipation visqueuse sont négligeables
- le transfert de chaleur par rayonnement thermique est négligeable
- la tortuosité et la dispersion du lit d'hydrure peuvent être modélisées comme des flux de diffusion
- la température dans le réservoir est uniforme, le gaz et le solide ont la même température
- le transfert de chaleur par convection est négligé
- la dépendance de la pression d'équilibre à la concentration locale d'hydrogène est négligée.

Dans cette sous-partie, nous commençons par présenter le modèle développé dans la bibliographie, puis nous présentons le modèle que nous avons développé pour notre étude.

IV.4.1. La modélisation OD d'un hydrure dans la littérature

Le modèle dynamique développé dans la littérature s'appuie sur deux équations fondamentales : un bilan d'énergie et un bilan de matière appliqués à l'hydrure métallique et à l'hydrogène sous forme gazeux. L'équation de conservation de la quantité de mouvement est négligée [Jemni 1999]. Un schéma d'un réservoir hydrure est présenté en figure 4.15.

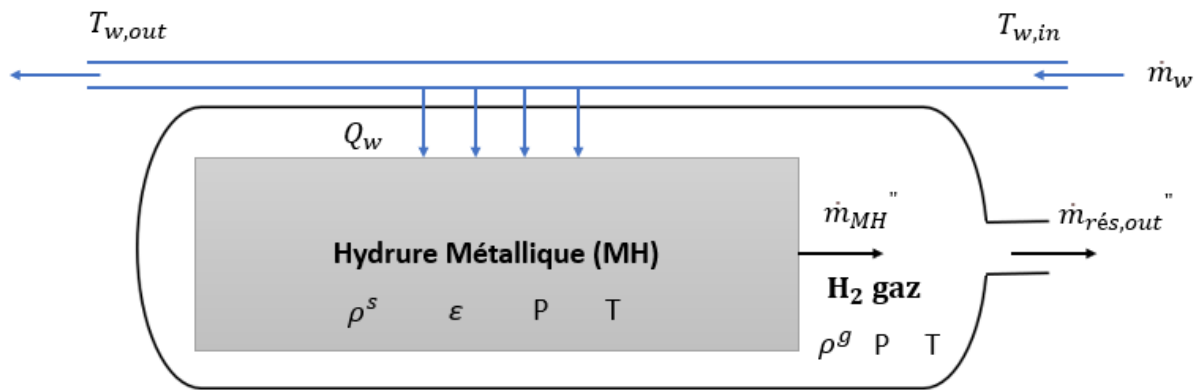


Figure 4.15 : Schéma de l'hydrure métallique avec les principales grandeurs physiques qui décrivent l'état de l'hydrure métallique et de l'hydrogène gazeux

Conservation de la matière

L'équation de conservation de la matière sur l'hydrogène gazeux s'écrit [Cho 2017] :

$$\left(\frac{V_{tot}}{V_{MH}} - 1 + \varepsilon \right) \frac{\partial \rho^g}{\partial t} = \dot{m}_{MH} - \dot{m}_{rés,out} \quad (4.3)$$

Avec

- V_{tot} le volume total du réservoir en m^3
- V_{MH} le volume occupé par le composé intermétallique en m^3
- ε la porosité de l'hydrure métallique
- ρ^g la densité massique de l'hydrogène gazeux en kg/m^3
- t le temps en s

- \dot{m}_{MH} le débit de désorption de l'hydrogène en $kg/s.m^3$
- $\dot{m}_{res,out}$ le débit de sortie de l'hydrogène en $kg/s.m^3$

L'équation 4.3 traduit la conservation de matière de l'hydrogène sous forme gazeux dans le réservoir. Les débits sont tous divisés par le volume occupé par le lit de métal hydrure. La partie droite de l'équation traduit l'augmentation de la quantité d' H_2 sous forme gazeuse lors de la désorption de l'hydrure et sa diminution lorsque l' H_2 est évacué du réservoir. Lors de l'absorption de l'hydrogène, le signe du débit \dot{m}_{MH} change.

Le comportement de l'hydrogène dans le réservoir peut être traduit par la loi des gaz parfaits :

$$P = \rho^g RT \quad (4.4)$$

L'équation de conservation de la matière sur l'hydrure métallique peut s'écrire :

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial \rho^s}{\partial t} = - \dot{m}_{MH} \quad (4.5)$$

Avec ρ^s la densité massique de l'hydrure métallique en kg/m^3 . Cette densité diminue à mesure que la réaction de désorption a lieu.

Conservation de l'énergie

L'équation de conservation de l'énergie appliquée au réservoir d'hydrure peut s'écrire :

$$\left(\frac{V_{tot}}{V_{MH}} - 1 + \varepsilon \right) C_{pg} \frac{\partial (\rho^g T)}{\partial t} + (1 - \varepsilon) C_{ps} \frac{\partial (\rho^s T)}{\partial t} = k \nabla^2 T - \dot{m}_{MH} \Delta H + Q \quad (4.6)$$

Avec C_{pg} et C_{ps} les capacités thermiques massiques en $J/kg/K$ de l'hydrogène gazeux et de l'hydrure métallique respectivement. Le terme qui traduit la conductivité thermique et qui comprend l'opérateur laplacien peut être négligé car on fait l'hypothèse que la température dans le réservoir est uniforme. Q est la chaleur échangée entre le réservoir et le circuit de contrôle thermique (figure 4.15). Elle s'exprime en W/m^3 . La valeur de Q peut être obtenue en faisant un bilan de conservation d'énergie sur l'eau ou le liquide de contrôle thermique utilisé.

La cinétique d'absorption et de désorption

Les débits d'absorption et de désorption peuvent être estimés par les équations suivantes [Zhu 2019]:

$$\dot{m}_{MH} = C_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \ln\left(\frac{P}{P_{\acute{e}q}}\right) (\rho_s^s - \rho^s) \quad (4.7)$$

$$\dot{m}_{MH} = -C_d \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \left(\frac{P - P_{\acute{e}q}}{P_{\acute{e}q}}\right) (\rho^s - \rho_0^s) \quad (4.8)$$

Avec

- C_a et C_d les constantes d'absorption et de désorption de l'hydrogène en $1/s$
- E_a et E_d les énergies d'activation de l'absorption et de la désorption de l'hydrogène en J/mol
- $P_{\acute{e}q}$ la pression d'équilibre de l'hydrure en bar
- ρ_s^s la densité massique de l'hydrure saturé en kg/m^3
- ρ^s la densité massique de l'hydrure en kg/m^3
- ρ_0^s la densité massique de l'hydrure à vide en kg/m^3

La cinétique d'absorption et de désorption d'un hydrure dépend donc du taux de réaction du composé métallique à l'hydrogène. Dans cette équation, le taux de réaction est traduit par des énergies d'activation et des constantes d'absorption et de désorption. La capacité du composé métallique à stocker ou restituer de l'hydrogène est aussi fortement dépendante des conditions en température, en pression et en composition de l'hydrure.

La modélisation des courbes PCT

Pour les modèles numériques adimensionnels développés dans la littérature, il est important de connaître la pression d'équilibre du composé métallique. La pression d'équilibre évolue en fonction de la température, de la pression et du taux d'hydruration du composé métallique. Les diagrammes PCT obtenus par l'expérience permettent d'obtenir des valeurs de pression d'équilibre discrètes. Des formules analytiques qui s'appuient sur l'expérience permettent de modéliser les différents états d'équilibre des métaux de manière continue.

Ces formules analytiques s'appuient sur la loi de Van 't Hoff (équation (4.2)). Cette loi permet d'estimer la pression d'équilibre de l'hydrure pour une valeur de composition précise. Il faut apporter de légères modifications à la loi de Van 't Hoff pour tenir compte du taux d'hydruration du composé métallique. C'est ce qui est fait dans l'article [Ben Nasrallah 1996].

$$P_{\text{éq}} = f\left(\frac{H}{M}\right) \exp\left(\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (4.9)$$

Avec

- $f\left(\frac{H}{M}\right)$ une fonction qui tient compte des variations d'enthalpie et d'entropie de formation de l'hydrure à différentes compositions
- $\frac{H}{M}$ le ratio quantité d'hydrogène – métal
- T_0 une température de référence en K

Différentes équations peuvent être utilisées. Parmi les modèles utilisés, nous pouvons citer les articles [Ben Nasrallah 1996] et [Zhu 2019] qui passent par une fonction polynomiale de coefficient 5 et 9 respectivement avec la pression d'équilibre qui peut s'écrire sous la forme :

$$P_{\text{éq}} = \sum_{i=1}^n b_i \left(\frac{H}{M}\right)^i \exp\left(\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (4.10)$$

Les coefficients du polynôme b_i peuvent être obtenus par fitting de courbes PCT expérimentales. L'article [1983 Nishizaki] passe par une équation qui prend une autre forme avec l'apparition de la fonction tangente et de paramètres permettant de modéliser la pente du plateau et l'hystérésis entre l'absorption et la désorption.

$$\ln P_{\text{éq}} = A - \frac{B}{T} + (\varphi \pm \varphi_0) \tan\left(\pi \left(\frac{\left(\frac{H}{M}\right)}{\left(\frac{H}{M}\right)_0} - \frac{1}{2}\right)\right) \pm \frac{\beta}{2} \quad (4.11)$$

Les valeurs de A, B, φ , φ_0 et β peuvent être déterminées à partir de courbes expérimentales. Le signe "+" est utilisé lors de l'absorption et le signe "-" lors de la désorption. Une autre équation s'appuyant sur la fonction tangente a été développée dans les travaux [Pons 1994] :

$$\ln P_{\text{éq}} = A - \frac{B}{T} + C \left(\frac{H}{M} \right) + D \left(\tan \left(\frac{\pi}{2} \frac{\left(\frac{H}{M} \right)}{\left(\frac{H}{M} \right)_{\text{max}}} \right) \right)^3 + E \left(\tan \left(\frac{\pi}{2} \frac{\left(\frac{H}{M} \right)}{\left(\frac{H}{M} \right)_{\text{max}}} \right) \right)^{-3} \quad (4.12)$$

D'autres équations analytiques existent pour modéliser les diagrammes PCT. Le choix du modèle dépend de la forme de la courbe PCT et de la capacité du modèle à prédire la valeur de la pression d'équilibre avec précision. **Dans notre travail, nous choisissons de ne pas utiliser de diagrammes PCT pour modéliser le comportement de notre hydrure en charge et en décharge.**

IV.4.2. Le modèle par analogie électrique d'un réservoir d'hydrure métallique de type LaNi5

Au même titre que ce qui a été présenté pour l'électrolyseur et comme pratique au laboratoire depuis de nombreuses années, nous souhaitons proposer un modèle par analogie électrique d'un réservoir hydrure. Nous nous inspirons pour cela du modèle OD développé dans la littérature.

Le débit d'hydrogène

Le débit d'hydrogène dans le réservoir est assimilé à un courant circulant dans un circuit électrique. Le déplacement des électrons représente le déplacement de l'hydrogène de l'intérieur vers l'extérieur de la bouteille et de la phase hydrure vers la phase gazeuse et inversement. Un courant d'un ampère représente le déplacement d'une charge électrique d'un coulomb par seconde. Dans notre analogie, un courant d'un ampère représente le déplacement d'un normo-litre d'hydrogène par seconde.

Le normo-litre est une unité de mesure d'une quantité de gaz contenue dans un volume d'un litre dans des conditions normales de température et de pression. Dans notre cas, il s'agit d'un gaz à 15°C et 1 atm (101 325 Pa) de pression. Pour donner une idée d'ordre de grandeur, en utilisant la loi des gaz parfaits, un normo-litre d'hydrogène représente 0,085 g d'hydrogène. Le débit de consigne du réservoir peut donc être représenté par un générateur de courant. Nous choisissons de définir le courant comme étant positif lorsque l'hydrogène sort du réservoir et négatif lorsqu'il entre.

L'hydrogène gazeux dans le réservoir

Une partie de l'hydrogène qui se trouve dans le réservoir est présent sous forme gazeuse. Pour poursuivre l'analogie électrique, nous choisissons de représenter le stockage gazeux de l'hydrogène par un condensateur. Le condensateur peut accumuler et restituer une charge électrique exprimée en Coulomb. Cette charge électrique correspond, dans notre analogie, à une quantité d'hydrogène stockée. La loi de comportement d'un condensateur est la suivante :

$$Q_{\text{gaz}} = C_{\text{gaz}} U_{\text{gaz}} \quad (4.13)$$

Avec :

- Q_{gaz} la charge stockée dans le condensateur en NL
- C_{gaz} la capacité de stockage du condensateur, soit le volume libre en m^3
- U_{gaz} le rapport entre la charge et la capacité en $NL.m^{-3}$

Cette relation nous permet de suivre l'évolution de la quantité d'hydrogène stockée dans notre condensateur Q_{gaz} en connaissant la tension aux bornes de celui-ci. En supposant que l'hydrogène se comporte comme un gaz parfait, on peut déterminer la pression :

$$P = \frac{n_{\text{gaz}} RT}{V_{\text{libre}}} = \frac{k * Q_{\text{gaz}} RT}{C_{\text{gaz}}} = k * U_{\text{gaz}} RT \quad (4.14)$$

Avec :

- V_{libre} le volume libre occupé par le gaz dans le réservoir en m^3
- n_{gaz} la quantité d'hydrogène gazeux présente en mol
- $k = 0.17$ un coefficient de conversion en $NL.mol^{-1}$
- Q_{gaz} la charge stockée dans le condensateur en NL

L'hydrogène sous forme d'hydrure métallique

La majeure partie de l'hydrogène stocké dans le réservoir est présent sous forme d'hydrure métallique. Pour modéliser le stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrure, nous choisissons d'utiliser un condensateur non-linéaire. Un condensateur non-linéaire voit sa capacité varier en fonction de la charge stockée. Cette non-linéarité a pour but de traduire la non-linéarité de la pression d'équilibre du composé métallique au cours d'une charge ou d'une décharge de réservoir.

Dans notre modèle, la pression d'équilibre est directement assimilée à la tension aux bornes de cette capacité non-linéaire. La valeur de la capacité varie en fonction de cette tension et a l'allure de la dérivée de la pression d'équilibre au cours d'une décharge. L'équation utilisée pour calculer la valeur de la capacité est inspirée de l'équation de Van 't Hoff modifiée utilisée dans la littérature pour calculer la pression d'équilibre $P_{\acute{e}q}$ (équation (4.9)). La fonction mathématique dont l'allure correspondrait à la dérivée de la pression d'équilibre au cours d'une décharge est une loi normale légèrement modifiée ; nous écrivons alors :

$$C_{hyd} = D + \frac{A}{B\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(P_{\acute{e}q} - C)^2}{2B^2}\right) \exp\left(\frac{\Delta H}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)\right) \quad (4.15)$$

Avec

- C_{hyd} la capacité du condensateur non-linéaire
- A, B, C, D sont des paramètres de la loi normale
- $P_{\acute{e}q} = U_{C_{hyd}}$ la tension aux bornes de la capacité non-linéaire.

Les différents paramètres de la loi normale n'ont aucune réalité scientifique. Ils servent à faire varier la valeur de la capacité pour que la tension aux bornes du condensateur suive le comportement de la pression d'équilibre du composé métallique au cours d'une charge ou d'une décharge. Une loi normale se caractérise par son espérance, ici C, et son écart type, ici B. A et D sont des paramètres d'ajustement de la loi normale pour faire correspondre au mieux le modèle avec les courbes expérimentales. La capacité du condensateur est peu élevée aux faibles et aux forts taux de remplissage. Cela correspond aux zones de phases α et β . Lorsque les deux phases sont présentes dans le réservoir, la capacité a une valeur plus importante.

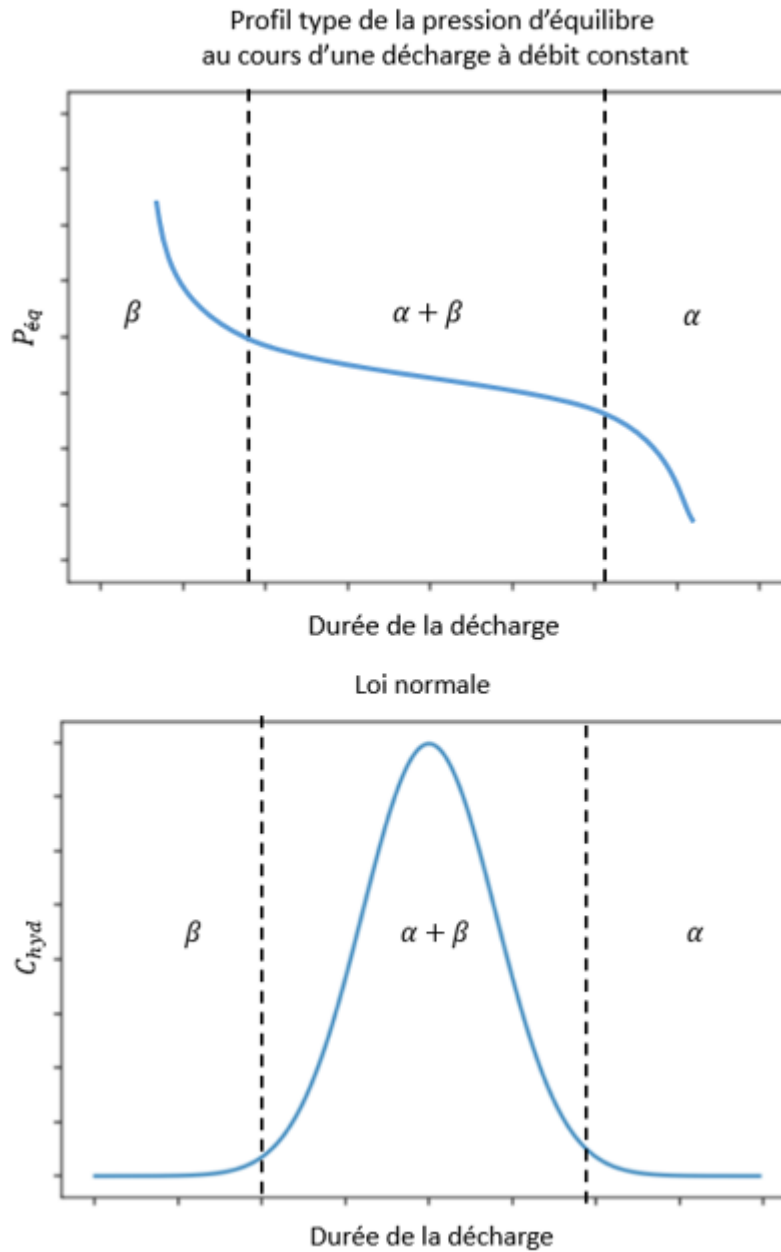


Figure 4.16 : En haut : Allure de la pression d'équilibre du réservoir au cours d'une décharge. En bas : loi normale type pour calculer la valeur de la capacité non linéaire

Le débit d'absorption et de désorption de l'hydrogène

Comme pour le débit d'entrée et de sortie du réservoir, le débit d'absorption de l'hydrogène est modélisé par un générateur de courant. Le générateur de courant est piloté par des équations très similaires à celles utilisées dans la littérature (équations (4.7) et (4.8)) :

$$\dot{n}_{MH} = C_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \ln\left(\frac{P}{P_{\text{éq}}}\right) N_a \quad (4.16)$$

$$\dot{n}_{MH} = -C_d \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \left(\frac{P - P_{\text{éq}}}{P_{\text{éq}}}\right) N_d \quad (4.17)$$

Avec :

- C_a et C_d les constantes d'absorption et de désorption de l'hydrogène en $1/s$
- E_a et E_d les énergies d'activation de l'absorption et de la désorption de l'hydrogène en J/mol
- N_a et N_d la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée
- \dot{n}_{MH} le débit d'absorption ou de désorption en NL/s

Les phénomènes thermiques

Pour la détermination des paramètres du modèle, nous avons fait le choix de ne pas implémenter de modèle thermique. La température du réservoir est relevée expérimentalement via 6 thermocouples (figure 4.18) et nous utilisons la moyenne des températures relevées comme donnée d'entrée du modèle.

La figure 4.17 présente le schéma du modèle par analogie électrique que nous proposons. Les flèches vertes représentent la transmission d'un signal. Le débit de consigne est représenté à droite de la figure par le générateur de courant continu I1. L'hydrogène sous forme gazeux est stocké dans le condensateur C1 dont la tension est mesurée par le voltmètre V1. Cette tension sert ensuite à calculer la pression au sein du réservoir grâce à la loi des gaz parfaits de la fonction 1 (équation (4.14)). L'hydrure métallique est représenté par la capacité non linéaire C2 qui est pilotée par la fonction 2 (équation 4.15). Le voltmètre V3 mesure la tension aux bornes de cette capacité qui est, dans notre analogie, la pression d'équilibre au sein de notre réservoir. Le calcul de la quantité d'hydrogène stockée ou vidée est réalisé en mesurant la tension aux bornes du condensateur C3 qui varie de façon linéaire en fonction du débit d'entrée et de sortie du réservoir. Le débit d'absorption ou de désorption est représenté par le générateur de courant I2 piloté par la fonction 3 (équations (4.16) et (4.17)).

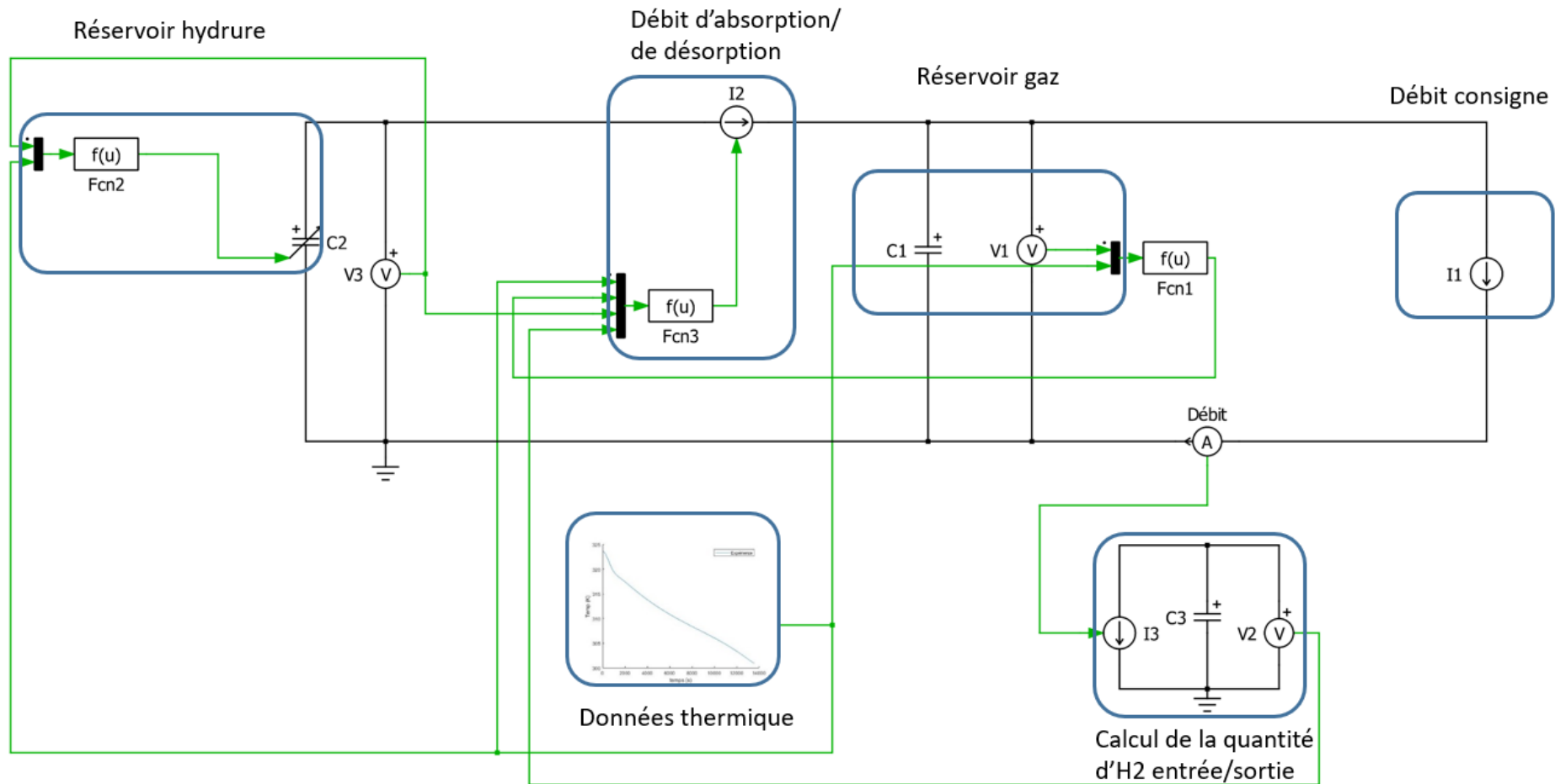


Figure 4.17 : Schéma du modèle par analogie électrique du réservoir d'hydrure

IV.5. Installation expérimentale et plan d'expérience

IV.5.1. Présentation du banc d'essais

Dans cette partie, nous présentons le banc d'essai utilisé pour caractériser les réservoirs hydrures de notre étude. Le banc d'essai est composé de 5 parties :

- le circuit de charge d'hydrogène
- le circuit de charge d'azote pour l'inertage
- le circuit de décharge
- le système de contrôle et d'acquisition de données
- le réservoir hydrure.

L'hydrogène est acheminé à une pression de 10 bars à un débit contrôlé par un régulateur de débit. De même, un régulateur de débit est placé dans le circuit de décharge du banc pour contrôler le débit en sortie du réservoir lors d'une décharge. Le circuit d'azote permet d'inertier le réservoir avant de le retirer du banc d'essai. L'inertage du réservoir se fait sous 6 bars d'azote et permet de le stocker sur de longues durées (>1 mois) en minimisant les risques de dégradation par oxydation. Le réservoir peut ensuite être « désinerté » à l'aide d'une pompe à vide. Comme pour le banc électrolyseur, des capteurs hydrogène sont installés pour détecter d'éventuelles fuites. Le banc est capable de supporter jusqu'à 100 bars de pression.

Les mesures réalisées au cours des essais sont envoyées à une unité de commande et de visualisation. Des thermocouples sont mis en place sur le réservoir pour avoir une mesure de sa température de peau. Une sonde de pression permet de suivre l'évolution de la pression d'hydrogène au sein du réservoir. Un thermorégulateur et un circuit de contrôle thermique permettent d'appliquer une température de consigne au réservoir hydrure pour contrôler la réaction dans le sens de l'absorption ou de la désorption. Un schéma simplifié du banc est présenté en figure 4.18.

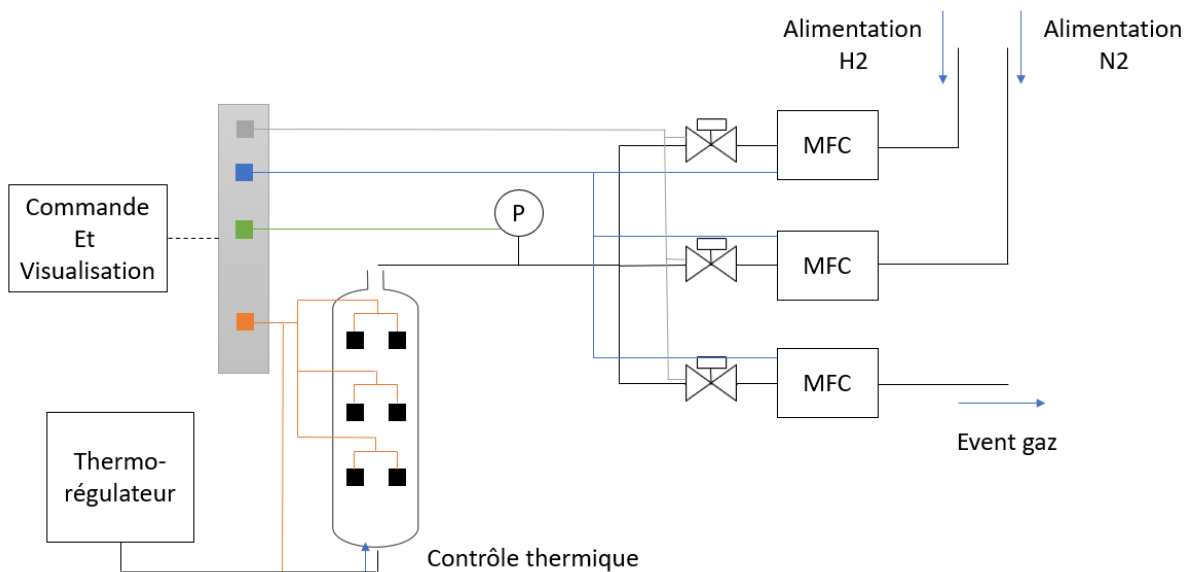


Figure 4.18 : Schéma simplifié du banc de caractérisation du réservoir hydrure

La figure 4.19 est une photo du banc d'essais. A gauche, on peut voir le contrôleur thermique. Au centre de l'image se trouve le circuit fluide gaz avec les entrées en H₂, N₂ et la sortie. Juste en dessous, le réservoir est enroulé dans de la laine de verre pour limiter les échanges thermiques par convection et rayonnement avec l'air ambiant. A droite de l'image se trouve le panneau électrique et la centrale de détection d'hydrogène dans l'air ambiant.



Figure 4.19 : Photo du banc d'essai de caractérisation d'un réservoir hydrure

Dans ce travail, nous caractérisons un réservoir hydrure de la famille AB5 qui a été acheté à la société MAHYTEC dans le cadre d'un **partenariat entre le LAPLACE, l'IRT Saint-Exupéry et SAFRAN (projet HYSA** qui visait à évaluer les potentialités des hydrures métalliques pour le stockage de l'hydrogène pour certaines applications aéronautique). **La nature exacte du composé intermétallique n'est pas connue.** Nous savons que la terre rare utilisée est le lanthanide et nous savons aussi que le nickel est présent dans l'alliage, mais nous ne savons pas s'il est substitué en parti par un autre métal. Nous ne disposons pas de courbes PCT, ni de moyen d'en réaliser. **Nous avons considéré le réservoir comme une boîte noire** dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

Tableau 4.3 : Caractéristiques techniques du réservoir étudié

Réservoir	Réservoir 1
Hydrure	AB5 (proche LaNi5)
Capacité	2200NL ~ 200g
Nombre de bouteilles	1
Pression max	100 bars
Température charge	20°C
Température décharge	20-80°C
Pression de charge	10 bars

IV.5.2. Courbe caractéristique de charge et de décharge d'un hydrure

Pour caractériser les réservoirs d'hydrures métalliques à disposition, nous choisissons de réaliser des décharges à différentes conditions opératoires, comme pour caractériser une batterie. Les consignes sur lesquelles nous jouons sont :

- le taux de remplissage du réservoir
- le débit de décharge de consigne
- la température de consigne du thermorégulateur.

Ces paramètres vont influencer sur le comportement de l'hydrure au cours d'une décharge. La courbe caractéristique que nous souhaitons extraire de ces essais est la pression au sein du réservoir au cours du temps. Les courbes de pression permettent de déterminer les différents paramètres du modèle électrique équivalent par correspondance expérience-modèle.

Allure d'une courbe de charge d'un réservoir hydrure

La charge du réservoir se fait toujours dans les mêmes conditions de débit et de température. Nous suivons donc les recommandations du constructeur du réservoir : 10 NL/min de débit consigne et 20°C de température consigne pour le thermorégulateur. La pression de l'hydrogène du réseau d'alimentation est de 10 bars. Ces conditions opératoires permettent une charge complète du réservoir en moins de 7h en comptant un temps de stabilisation d'1h30. La figure 4.20 présente un exemple de courbe de pression et de débit d'entrée du réservoir au cours du temps.

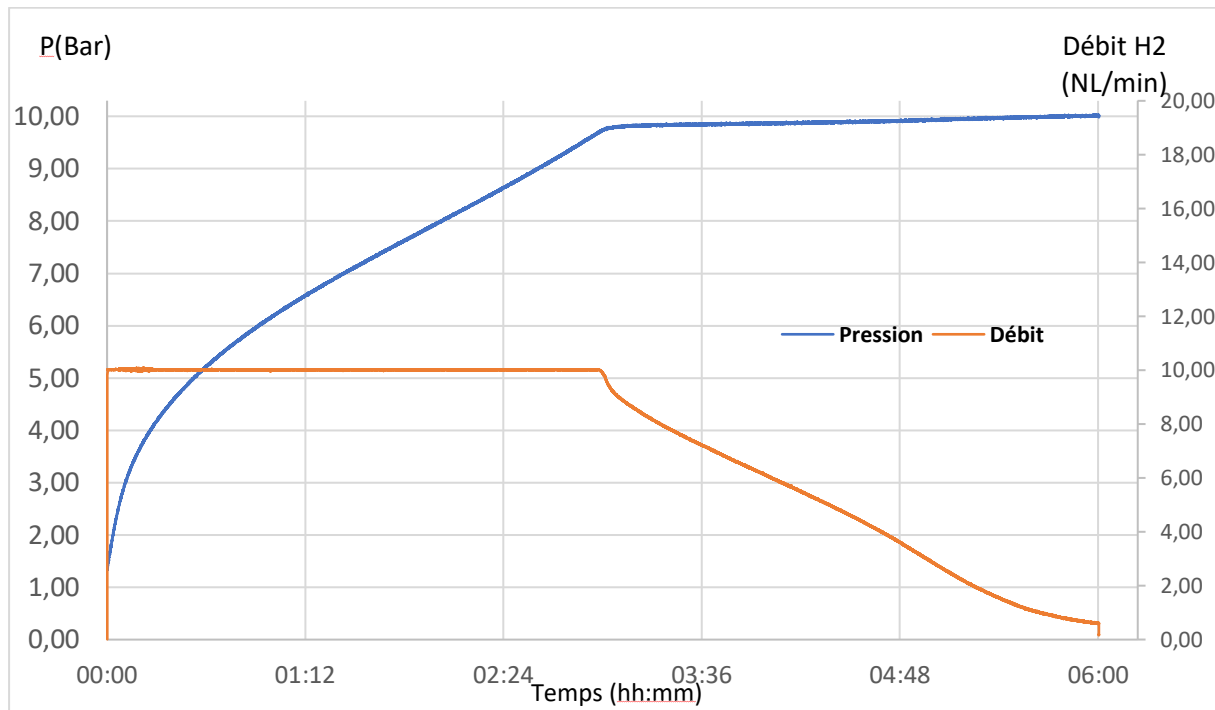


Figure 4.20 : Courbes représentant la pression (bleu) au sein du réservoir et le débit d'hydrogène en entrée (orange) au cours du temps pour une charge complète avec comme consigne 10 NL/min – 20°C – 10 bars d'H₂

Lors de la charge du réservoir, la pression monte en suivant deux pentes distinctes. Du début de la charge jusqu'à environ 4 bars, la charge est principalement portée par la différence de pression entre le réseau d'hydrogène (10 bars) et le réservoir. L'hydrogène s'insère dans la structure solide du composé métallique et la solution solide α se forme. Au-delà des 4 bars de pression, une seconde

dynamique est observable, avec une pente moins abrupte qui montre la probable présence des phases α et β et du plateau d'équilibre visible sur les courbes PCT.

La courbe de pression atteint ensuite un maximum à environ 10 bars, la pression d'entrée d'hydrogène. Le débit d'absorption d'hydrogène ne peut plus suivre la consigne imposée au régulateur de débit (mass flow controller) car la différence de pression n'est plus suffisante pour permettre au régulateur de travailler : le débit d'entrée chute. Une fois la valeur de 0,8 NL/min atteinte, nous arrêtons la charge de l'hydrure et nous considérons que le réservoir est chargé au maximum de sa capacité. L'allure des courbes est assez similaire à celle de courbes de charge de batteries si l'on fait une analogie tension/pression et courant/débit d'entrée.

Allure de courbes de décharge d'un réservoir hydrure

Nous réalisons des décharges du réservoir à différentes conditions opératoires, ce qui nous permet d'observer différents comportements en pression du réservoir au cours d'une décharge. La figure 4.21 présente une décharge complète du réservoir pour un débit de consigne de 5NL/min et 60°C de température de consigne pour le thermorégulateur. Comme pour la charge, la décharge se déroule en suivant deux dynamiques. La première est principalement dictée par la différence de pression entre le réservoir et l'extérieur (1 bar).

La température de consigne a favorisé la réaction de désorption, ce qui a entraîné une augmentation de la quantité d'hydrogène sous forme gazeux et une augmentation de la pression. La pression est d'environ 28 bars au début de la décharge. A partir d'environ 10 bars, on remarque un changement de dynamique qui, comme pour la charge, correspond probablement au plateau d'équilibre de la courbe PCT du composé métallique. La pression continue de chuter jusqu'à atteindre une valeur de 1,3 bars où elle se stabilise. A partir de cette valeur, le débit de désorption de l'hydrure est inférieur au débit de consigne.

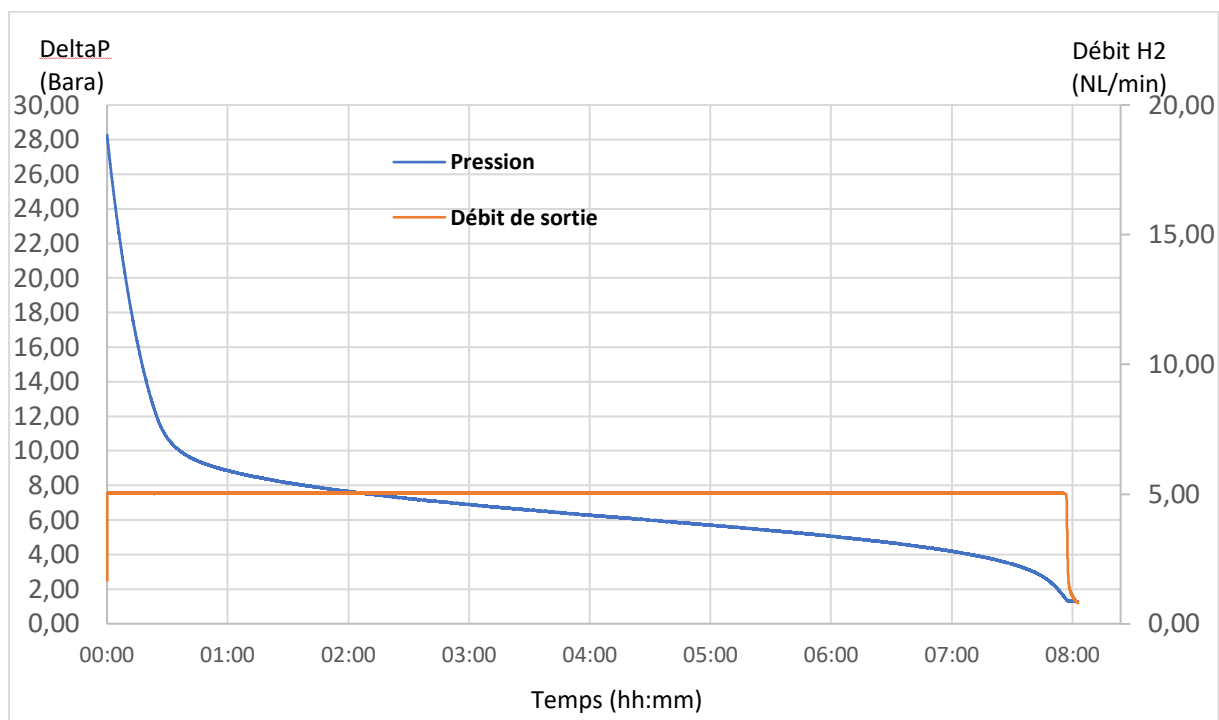


Figure 4.21 : Courbes représentant la pression (bleu) au sein du réservoir et le débit d'hydrogène en sortie (orange) au cours du temps pour une décharge complète avec comme consigne 5 NL/min – 60°C

La figure 4.22 présente des courbes de pression pour différents débits de consigne et 60°C de température de consigne. On peut voir qu'à des débits de 10NL/min et 20NL/min, la pression atteint rapidement le seuil bas et le plateau qu'on peut observer à 5NL/min est beaucoup moins évident à distinguer, particulièrement pour une consigne de 20NL/min. Pour paramétrer notre modèle, nous nous intéressons à la partie de la décharge qui se trouve avant le seuil bas en pression.

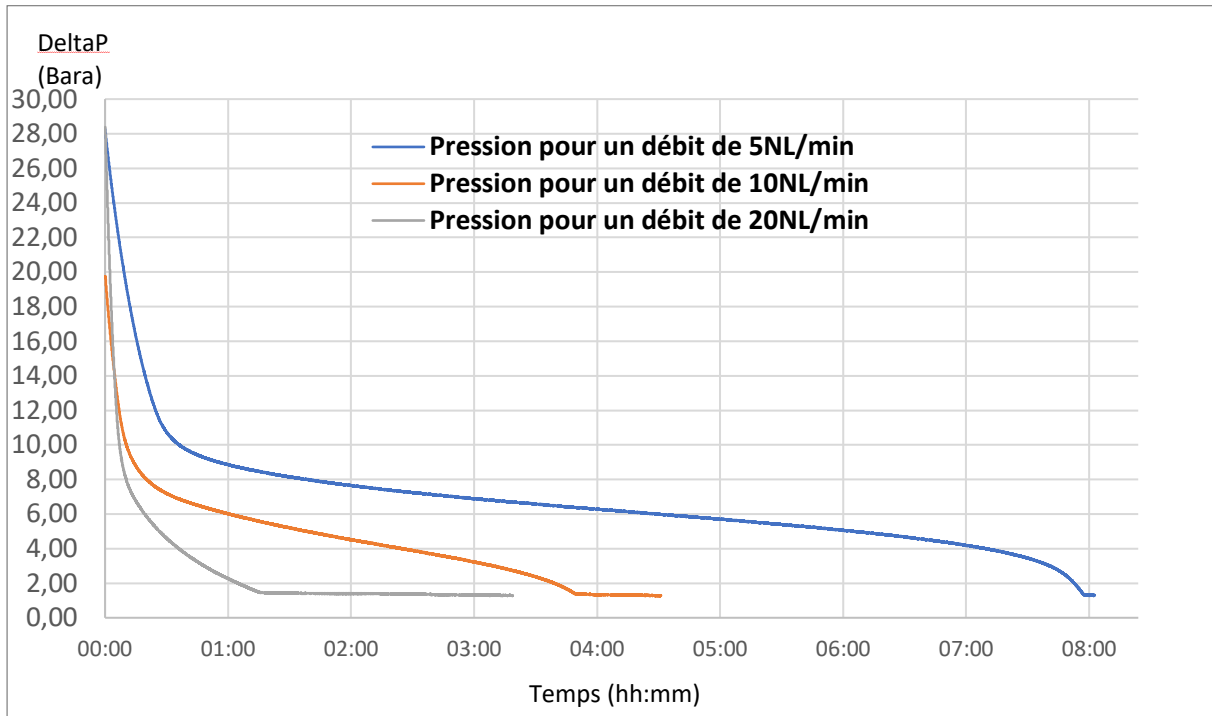


Figure 4.22 : Courbes représentant la pression au sein du réservoir au cours du temps pour une décharge complète à différents débits de consignes et 60°C de température de consigne

La température du réservoir au cours d'une décharge

Comme cela a été évoqué précédemment, la température est une donnée d'entrée pour paramétrer le modèle électrique équivalent du réservoir. Les 6 thermocouples permettent de relever la température seconde par seconde comme le montre la figure 4.23 pour une décharge à 10 NL/min à 60°C de consigne. Les températures mesurées par les sondes montrent que la température de peau du réservoir n'est pas homogène sur toute sa surface. Cela peut s'expliquer par le fait que la réaction de désorption, phénomène endothermique, n'a pas lieu de façon homogène au sein du composé métallique. De plus, le circuit de régulation thermique n'assure pas nécessairement un transfert de chaleur homogène dans le réservoir.

En termes d'allure de courbe, on retrouve deux pentes distinctes lorsque la température décroît. La première pente correspond à la chute brutale de pression. La seconde pente correspond au moment où l'énergie absorbée par la réaction de désorption est plus importante que la chaleur apportée par le circuit de contrôle thermique. Lorsque la pression du réservoir arrive à son seuil bas, le débit de désorption diminue avec la chaleur absorbée par la réaction. La chaleur apportée par le circuit de contrôle thermique est alors plus importante que la chaleur perdue, ce qui entraîne une augmentation de la température dans le réservoir.

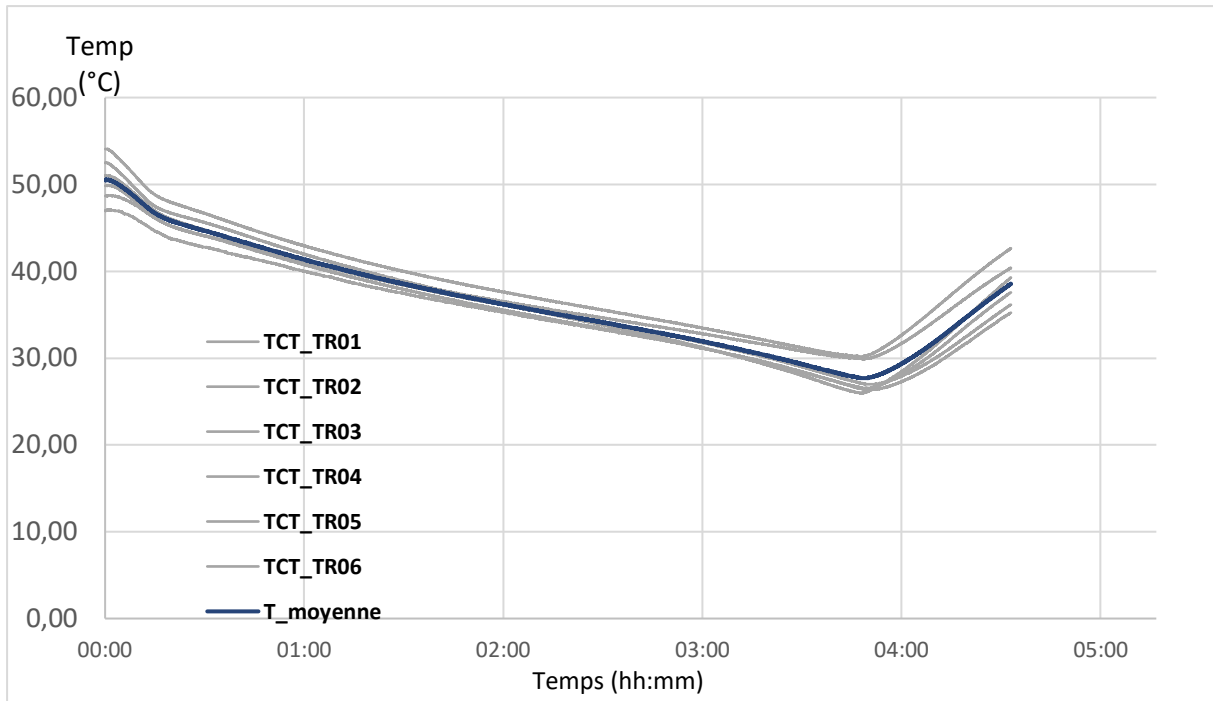


Figure 4.23 : Courbes représentant la température de peau du réservoir au cours d'une décharge avec une température de consigne de 60°C et une consigne de débit de 10NL/min. Les courbes grises représentent les relevés expérimentaux et la courbe bleue est la température moyenne.

IV.5.3. Les plans d'expériences

L'impact du taux de charge sur le profil de décharge

En s'inspirant du plan d'expériences réalisé pour la modélisation de l'électrolyseur PEM, nous souhaitons déterminer des jeux de paramètres pour le modèle du réservoir à différentes conditions opératoires. Dans un premier temps, nous étudions l'impact du taux de charge du réservoir sur le profil des courbes de pression en fonction du temps. La figure 4.24 présente différentes courbes de décharge pour une température de thermorégulateur de 40°C et des taux de charge de 100%, 60% et 30%.

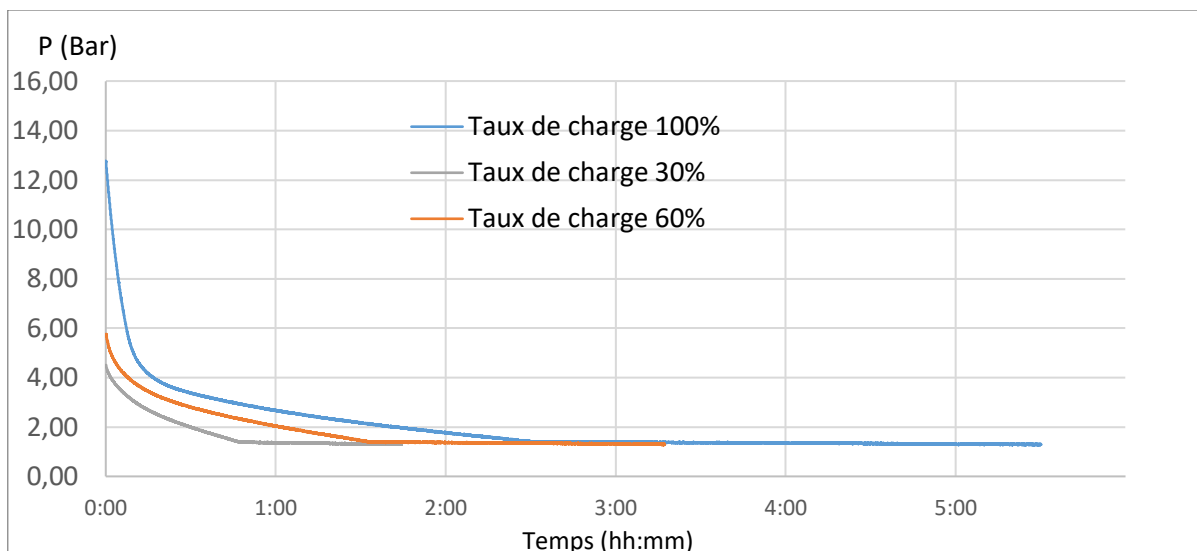


Figure 4.24 : Courbes représentant la pression au sein du réservoir au cours d'une décharge pour une température de consigne de 40°C et un débit de consigne de 10NL/min. La courbe bleue est réalisée avec un taux de charge de 100%, la courbe orange avec un taux de charge de 60% et la courbe grise avec un taux de charge de 30%

Tableau 4.4 : Tableau regroupant des données sur les différentes décharges

Taux de charge initial	100%	60%	30%
Durée de l'essai	5h30min	3h17min	1h44min
Durée100%/Durée	1	0,6	0,32
Quantité vidée (NL)	2379	1410	690
Quantité100%/Quantité	100%	59%	29%
Durée avant Pseuil (1,3 bar)	2H30	1h32min	0h46min
Durée100%_Seuil/Durée	100%	61%	31%
Quantité vidée avant Pseuil (NL)	1506,44	922,75	462,51
Quantité100%/Quantité	100%	61%	31%

Le tableau 4.4 regroupe des informations sur la durée des décharges et la quantité d'hydrogène vidée par le réservoir. **Les résultats montrent que le taux de charge initial de l'hydrure n'a pas d'impact sur la dynamique de décharge et la quantité d'hydrogène vidée. Pour réaliser la base de données qui servira à déterminer les paramètres de notre modèle, nous n'utiliserons que des courbes de décharge avec un taux de remplissage initial de l'hydrure à 100%.**

Nous choisissons de caractériser le réservoir en décharge pour 2 raisons. La première est que l'achat du réservoir s'est fait dans le cadre du projet aéronautique HYSA comme précisé précédemment. Pour une application aéronautique, la caractérisation de la charge du réservoir a relativement peu d'importance. C'est la capacité du réservoir à fournir l'hydrogène pour répondre à un profil de mission qui est importante en premier lieu. La seconde raison est que notre approche d'inspire de la méthode développée par Tremblay-Dessaint [Tremblay 2009] pour modéliser la charge et la décharge de batteries. Dans cette approche, il est courant de faire l'identification paramétrique du modèle au cours de décharges. Une identification paramétrique sera tout de même réalisée pour une charge du réservoir pour s'assurer que le modèle arrive bien à prédire le comportement du réservoir en pression dans ces conditions.

Le plan d'expérience du réservoir 1

La réalisation de la base de données se fait donc à différentes températures de consigne et différents débits de consigne. Les décharges doivent être suffisamment longues pour que les courbes de pression offrent des informations exploitables pour paramétrer le modèle. Après plusieurs cycles « charge-décharge » d'exploration, nous avons retenus 9 consignes de décharge qui semblent adaptées pour réaliser notre base de données. Ces consignes sont présentées dans le tableau 4.5. Pour le réservoir 1 dont la capacité de stockage est de 2200 NL d'hydrogène environ, on choisit des débits de consigne de 5, 10 et 20 NL/min sur toute la plage de température admissible. La durée complète des décharges est comprise entre 2h37 et 11h48.

Tableau 4.5 : Consignes de décharges retenues pour réaliser la base de données du réservoir 1

	5NL/min	10NL/min	20NL/min
40°C	X	X	X
60°C	X	X	X
80°C	X	X	X



Figure 4.25 : Photo du réservoir 1

IV.5.4. Identification paramétrique

La suite de la démarche de modélisation consiste à déterminer les paramètres du modèle qui permettent au modèle de coïncider au mieux avec la base de données expérimentales. Le critère d'optimisation qu'on choisit d'utiliser est le même que pour le modèle de l'électrolyseur : l'estimateur des moindres carrés. La fonction objectif f est donc :

$$f = \sum_t (P_{exp}(t) - P_{mod}(t))^2 \quad (4.23)$$

Avec P_{exp} la pression obtenue expérimentalement et P_{mod} la pression modélisée via une tension image. La minimisation de cette fonction objectif va permettre de déterminer le jeu de paramètres le plus adapté à notre problème. Le modèle est codé dans le logiciel MATLAB-Simulink et nous utilisons le même algorithme d'optimisation que pour la correspondance modèle-expérience de l'électrolyseur : CMA-ES.

Nous choisissons de déterminer un jeu de paramètres unique pour chaque courbe de décharge étudiée. Comme cela a été présenté dans le chapitre sur la modélisation de l'électrolyseur PEM, il est nécessaire de définir les limites hautes et basses de l'optimiseur. Les limites sont présentées dans le tableau 4.6. Pour les bornes des paramètres communs aux différentes courbes, nous nous appuyons sur le travail réalisé dans l'article [Zhu 2019] dans lequel les auteurs cherchent à déterminer les paramètres du modèle OD de réservoirs d'hydrures pour une application mobile. Cet article sera une référence pour notre travail car l'approche présentée est similaire à la nôtre à la différence que le modèle utilisé dans l'article en question s'appuie sur des courbes PCT. Les bornes des paramètres de la loi normale et de la capacité du stockage gazeux ont été déterminées après différents essais d'optimisation.

Tableau 4.6 : Limites inférieures et supérieures des différents paramètres à identifier

	lb	ub
E_d	20 000	40 000
ΔH	20 000	40 000
C_d	1	40
A	0	2 500
B	0	10
C	0	10
D	0	1

IV.6. Résultats de simulation

IV.6.1. Résultat de l'identification paramétrique au cours des décharges

Dans cette partie, nous présentons les résultats de modélisation du réservoir en comparant les courbes de pression expérimentales et modélisées. Les tableaux 4.7, 4.8 et 4.9 présentent les valeurs obtenues par optimisation pour les différents paramètres du modèle du réservoir 1. Les écarts relatifs moyens entre l'expérience et le modèle pour les différentes courbes varient entre 2,30% et 7,96%. La moyenne totale des écarts est de 4,58%. Ces écarts peuvent sembler importants, mais la précision des modèles OD des réservoirs d'hydrure est de cet ordre de grandeur dans la littérature. L'article [Zhu 2019] trouve des écarts relatifs moyens de l'ordre de 7,48% pour les courbes de pression en décharge.

Tableau 4.7 : Paramètres obtenus pour le réservoir 1 à une température de consigne de 40°C

40°C			
	5NL	10NL	20NL
C_d	26,44	25,97	16,71
E_d	22896,52	21306,12	20010,82
ΔH	25115,90	20003,94	20000,00
A	2016,30	1183,58	548,13
B	0,23	0,17	0,26
C	0,04	0,07	0,00
D	0,19	0,98	1,00
Écart relatif moyen	4,47%	2,87%	5,84%

Tableau 4.8 : Paramètres obtenus pour le réservoir 1 à une température de consigne de 60°C

60°C			
	5NL	10NL	20NL
C_d	16,13	19,86	32,41
E_d	22708,72	22889,57	23572,96
ΔH	23905,80	20090,48	20000,00
A	210,74	700,36	651,24
B	0,21	0,39	0,37
C	0,61	0,09	0,00
D	0,49	0,43	0,92
Écart relatif moyen	2,30%	3,77%	7,96%

Tableau 4.9 : Paramètres obtenus pour le réservoir 1 à une température de consigne de 80°C

80°C			
	5NL	10NL	20NL
C_d	15,33	23,57	39,92
E_d	23602,45	25583,99	24421,34
ΔH	21813,78	20386,67	24027,76
A	89,46	162,45	500,00
B	0,36	0,57	0,56
C	1,18	0,73	0,00
D	0,24	0,20	0,72
Écart relatif moyen	2,55%	6,51%	4,96%

De manière générale, l'écart modèle-expérience augmente lorsque le débit de consigne est plus élevé. Cela peut s'expliquer par le fait que les courbes de pression à fort débit de consigne contiennent moins de points et que les différentes dynamiques de décharge n'ont lieu que partiellement car le réservoir atteint rapidement sa limite basse en pression (figure 4.22).

La figure 4.27 présente la comparaison entre le modèle et l'expérience pour une courbe de décharge à 80°C de température de consigne et 5NL/min de débit de consigne. Avec ces consignes, les deux dynamiques de décharge sont bien visibles. La partie où la correspondance expérience-modèle semble la moins évidente est le coude de transition entre la chute brutale de pression et le plateau. Cette problématique est aussi présente dans l'article [Zhu 2019], comme le montre la figure 4.28, issue de la publication. Le lecteur pourra consulter l'annexe V pour observer la comparaison expérience-modèle pour les 9 courbes de décharge étudiées.

La figure 4.29, quant à elle, présente une courbe de décharge pour une température de consigne de 80°C et un débit de consigne de 20 NL/min. La courbe ne présente pas le même plateau que pour l'exemple précédent. On remarque que la problématique de modélisation du coude de transition est aussi présente mais, qu'en dehors de cette zone, le modèle semble capable prédire le comportement en pression du réservoir avec une assez bonne précision.

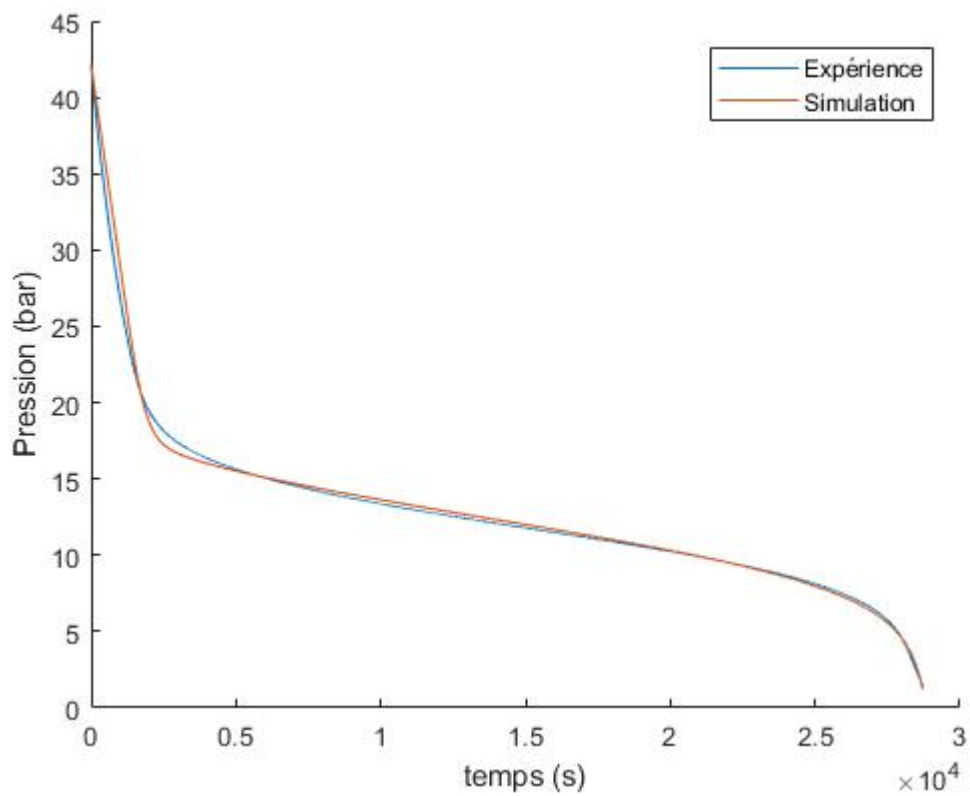


Figure 4.27 : Comparaison expérience (bleu) et simulation (orange) de la courbe de pression lors de la décharge du réservoir 1 pour des consignes de 80°C et 5NL/min

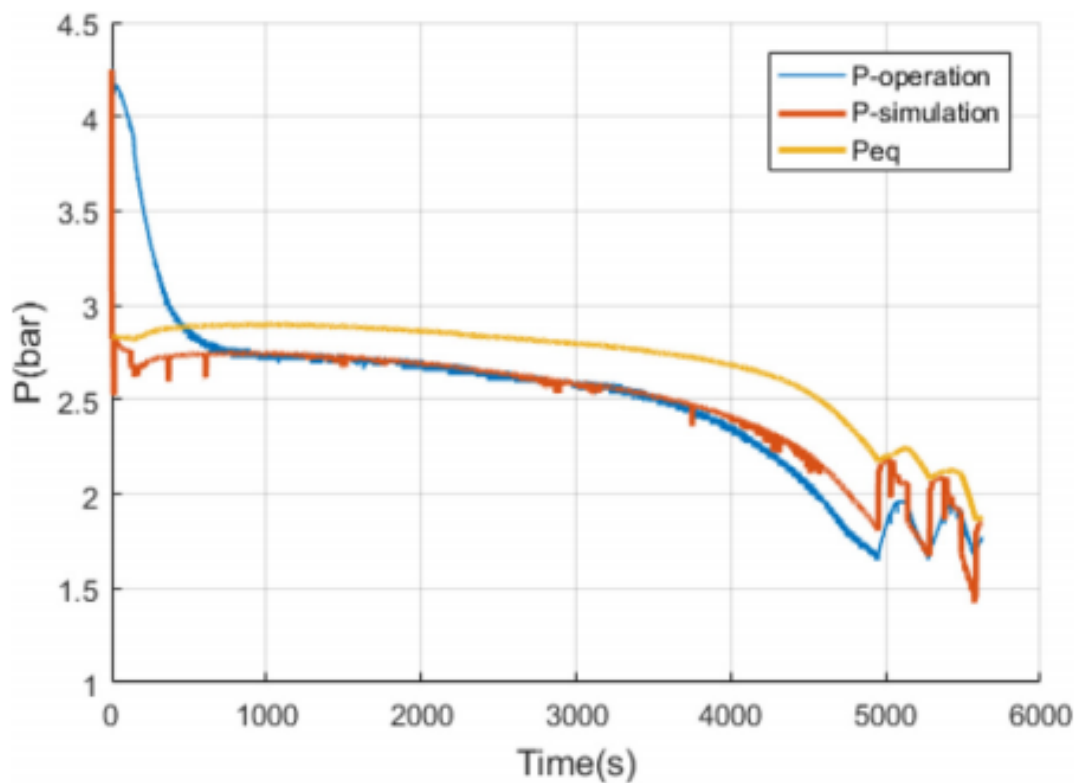


Figure 4.28 : Comparaison entre le modèle OD de la littérature et une courbe expérimentale tiré de l'article [Zhu 2019]

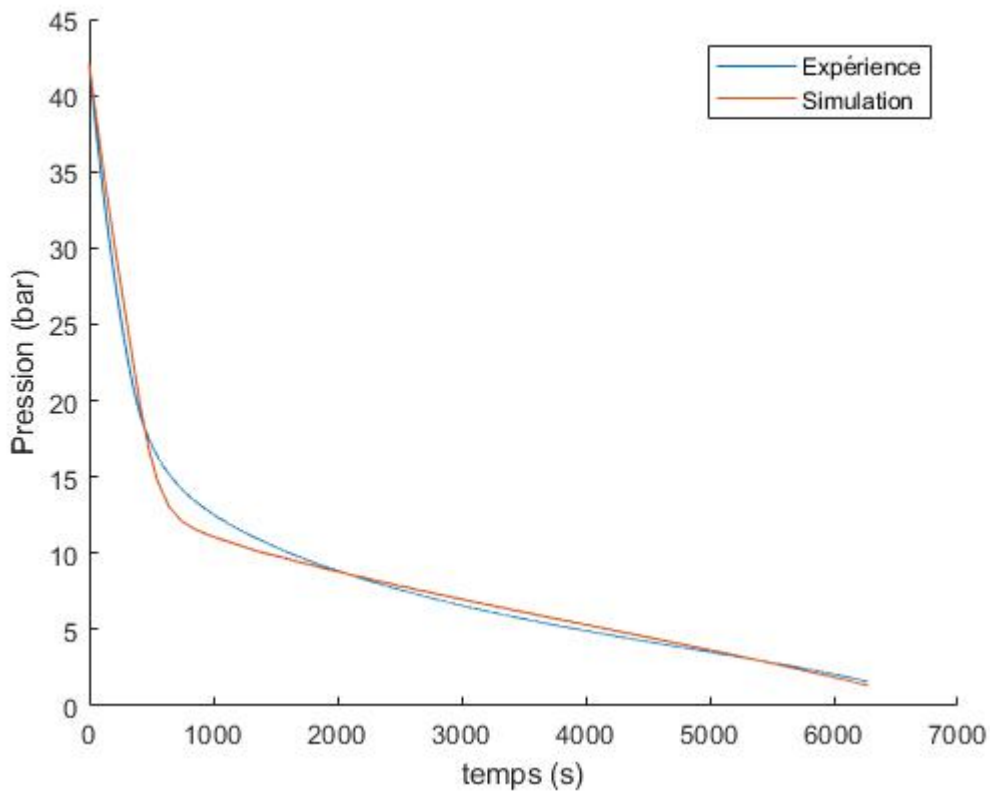


Figure 4.29 : Comparaison expérience (bleu) et simulation (orange) de la courbe de pression lors de la décharge du réservoir 1 pour des consignes de 80°C et 20NL/min

Dans le modèle 0D présenté dans la littérature, les paramètres E_d , ΔH et C_d sont considérés constants quelles que soient les conditions opératoires. On s'attend donc à trouver peu de dispersion dans la valeur de ces paramètres. Pour mesurer cette dispersion, nous calculons le coefficient de variation c_v . Le coefficient de variation est le rapport entre l'écart-type et la moyenne d'une série, plus il est faible, moins la série est dispersée. Le tableau 4.10 présente les valeurs de c_v pour chaque série paramètre.

Tableau 4.10 : Tableau regroupant les valeurs min, moyenne et max des différents paramètres ainsi que l'écart-type et le coefficient de variation c_v de pour chaque série de paramètre.

	Min	Moyenne	Max	Ecart-type	c_v
C_d	15,33	24,04	39,92	8,23	34,23%
E_d	20010,82	22999,16	25583,99	1631,74	7,09%
ΔH	20000,00	21704,92	25115,90	2089,77	9,63%
A	89,46	673,59	2016,30	604,85	89,80%
B	0,17	0,35	0,57	0,14	41,42%
C	0,00	0,30	1,18	0,43	143,28%
D	0,19	0,57	1,00	0,34	58,85%

Les paramètres E_d et ΔH ont un coefficient de variation assez faible : 7,09% et 9,63% respectivement. Les valeurs du paramètre C_d semblent en revanche plus dispersées avec un coefficient de variation de 34,23%. Lorsqu'on trace les valeurs du paramètre C_d en fonction des consignes de décharge (figure 26), on remarque qu'il a tendance à croître avec le débit de consigne. Nous considérons que les résultats obtenus sont satisfaisants au vu des nombreuses hypothèses simplificatrices dont nous avons tenu compte pour conceptualiser le modèle.

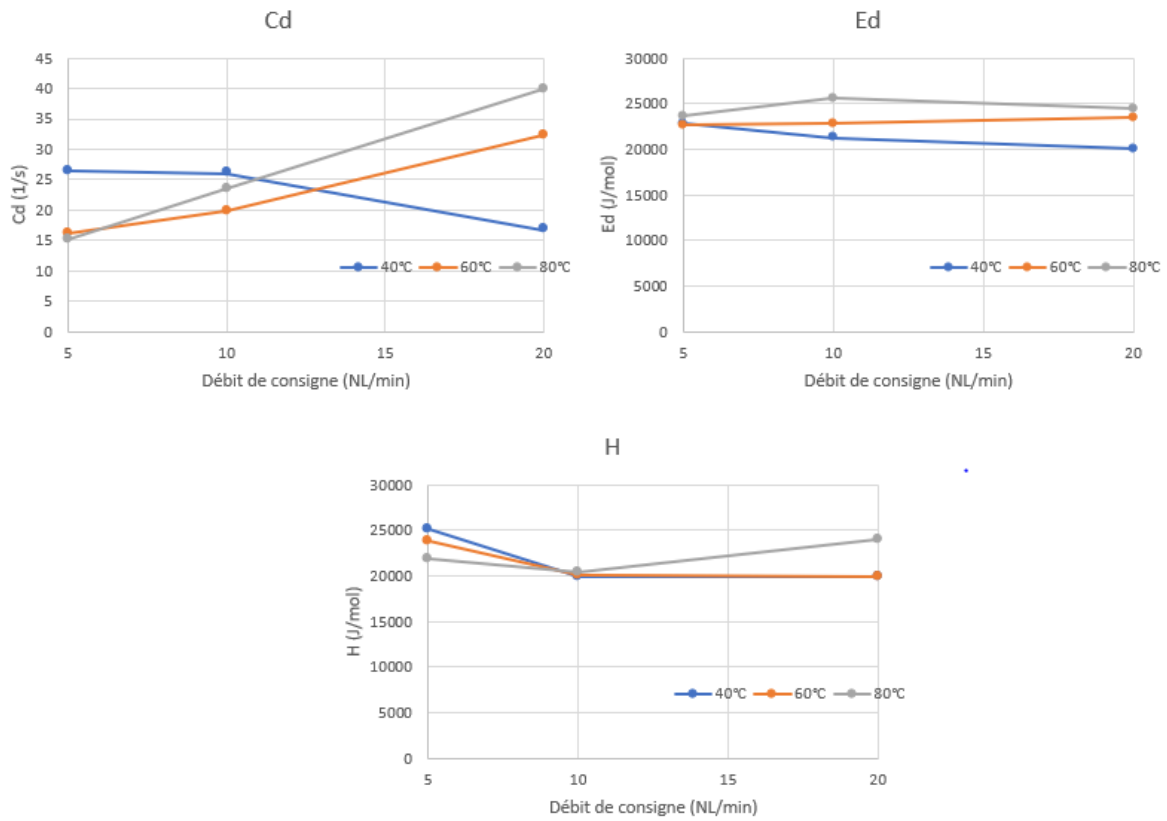


Figure 4.30 : Tracé des valeurs des paramètres C_d , E_d et ΔH en fonction des consignes de décharge

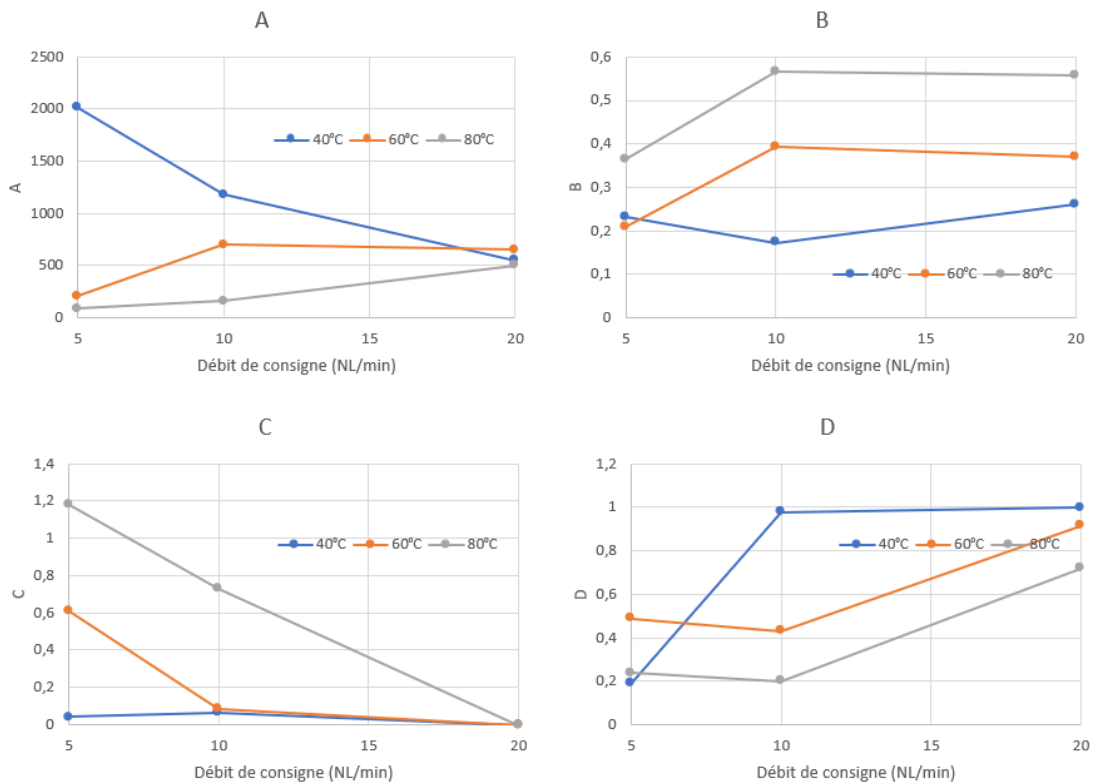


Figure 4.31 : Tracé des valeurs des paramètres A, B, C et D en fonction des consignes de décharge

Les 4 paramètres de la loi normale ont des valeurs qui sont très dispersées. On ne remarque pas de tendance particulière dans leurs évolutions lorsqu'on trace leurs valeurs en fonction des consignes de décharge (figure 4.31). Il est difficile d'interpréter physiquement ces paramètres, mais c'est aussi le cas dans les modèles de courbes PCT qu'on peut trouver dans la littérature (équations (4.14), (4.15) et (4.16)).

IV.6.2. Résultat de l'identification paramétrique au cours d'une charge

Toutes les charges effectuées au cours de nos essais ont été réalisées avec les mêmes consignes : 20°C de température de consigne et 10NL/min de débit de consigne. Pour vérifier la pertinence du modèle par analogie électrique lors d'une charge, nous avons réalisé une identification paramétrique du modèle sur une courbe de pression en charge. Les équations utilisées sont identiques sauf pour le débit d'échange entre l'hydrure et le ciel gazeux du réservoir : nous remplaçons l'équation (4.17) de désorption par l'équation (4.16) d'absorption. Nous suivons la même méthode d'identification que pour le réservoir 1 et les paramètres obtenus sont présentés dans le tableau 4.11.

Tableau 4.11 : Paramètres obtenus pour une charge du réservoir 1 à une température de consigne de 20°C

	20°C -10NL
C_a	14,05
E_a	14361,74
ΔH	29745,11
A	555,39
B	0,44
C	0,81
D	0,78

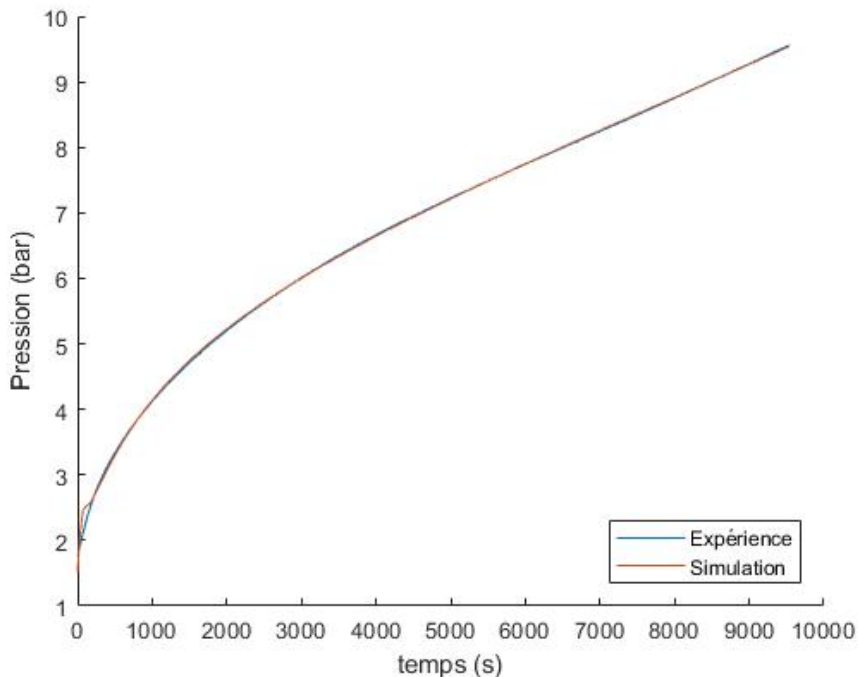


Figure 4.33 : Comparaison expérience (bleu) et simulation (orange) de la courbe de pression lors de la décharge du réservoir 1 pour des consignes de 20°C et 10NL/min

Le modèle arrive à prédire la variation de pression au cours d'une charge avec un écart relatif moyen de 0,22%. Les résultats obtenus nous laissent à penser qu'il sera possible, à l'avenir, de modéliser une succession de charges et de décharges d'hydrure par commutation de modèle. Des essais en charge à différentes consignes sont cependant nécessaires pour confirmer cette intuition.

IV.7. Critique du modèle et perspectives

IV.7.1. Les limites de la fonction normale pour modéliser la capacité non-linéaire : modélisation d'un second réservoir

Pour tester la robustesse de notre modèle, nous étudions un second réservoir qui a été acheté à la société LABTEC dans le cadre d'un partenariat entre le LAPLACE, l'IRT Saint-Exupéry et SAFRAN. Ses caractéristiques sont présentées dans le tableau 4.12. Nous ne connaissons pas la nature exacte du composé métallique présent à l'intérieur du réservoir, mais nous savons qu'il est de type AB5. Comme pour le réservoir 1, nous réalisons des décharges à différentes consignes de débit et de température. Puis, nous cherchons des jeux de paramètres pertinents grâce aux courbes de pression obtenues. Nous utilisons le même modèle que pour le réservoir 1 avec les mêmes bornes inférieures et supérieures pour l'optimiseur.

Tableau 4.12 : Caractéristiques techniques du réservoir 2

Réservoir	Réservoir 2
Hydrure	AB5 (proche LaNi5)
Capacité	1100NL ~ 100g
Nombre de bouteilles	1
Pression max	40 bars
Température charge	20°C
Température décharge	20-40°C
Pression de charge	10 bars



Figure 4.34 : Photo du réservoir 2

L'annexe VI regroupe la comparaison expérience-modèle pour différentes courbes de pression étudiées lors de la décharge du réservoir 2. La figure 4.35 présente une comparaison entre la courbe de pression du modèle et de l'expérience pour une consigne de 40°C et 10 NL/min de débit. L'écart relatif moyen est de 2,45% mais la correspondance modèle-expérience n'est pas parfaite. Cette figure

nous montre que la forme d'onde d'une courbe de pression lors d'une décharge du réservoir 2 n'est pas tout à fait la même que celle du réservoir 1. Le coude de transition est moins marqué et le modèle semble « s'enrouler » autour de la courbe expérimentale, même s'il parvient à suivre les valeurs expérimentales. Il est possible que cette imprécision soit due à un écart entre la forme des courbes PCT du composé du réservoir 1 et celles du réservoir 2.

En effet, comme nous l'avons évoqué dans la partie IV.2.3., les diagrammes PCT peuvent avoir des formes d'ondes différentes et il faut utiliser l'équation la plus adéquat pour les modéliser. Il est possible que l'équation (4.15) qui pilote la valeur de la capacité non linéaire soit adaptée pour suivre la pression d'équilibre du réservoir 1 lors d'une décharge, mais pas parfaitement adaptée pour le réservoir 2. Pour corriger ce problème, nous pourrions essayer de modifier les bornes d'optimisation de la loi normale ou bien modifier légèrement l'équation (4.15). Ce résultat montre que le modèle développé est probablement transposable à d'autres réservoirs hydrures à condition de faire quelques ajustements sur la loi qui pilote la valeur de la capacité variable.

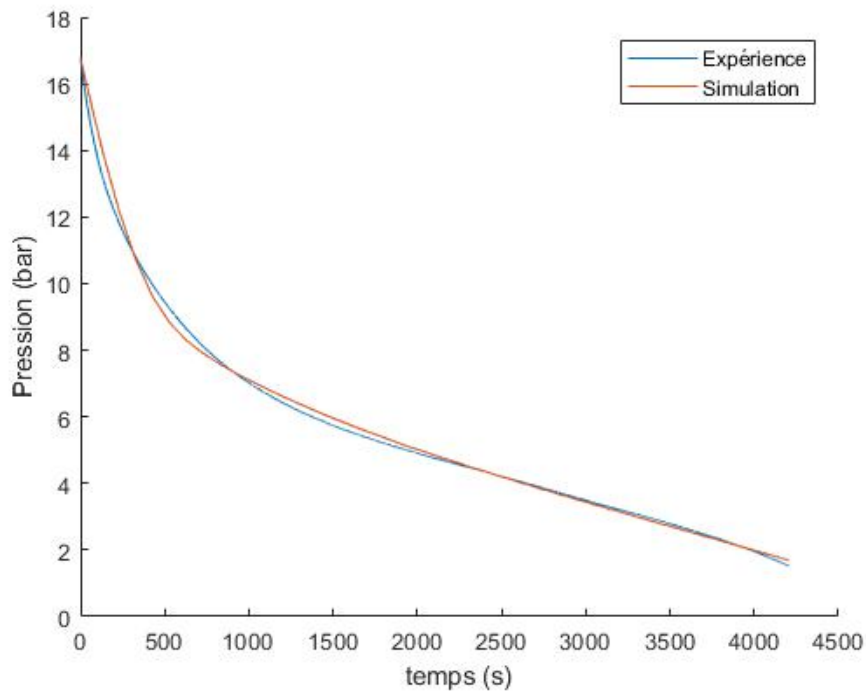


Figure 4.35 : Comparaison expérience (bleu) et simulation (orange) de la courbe de pression lors de la décharge du réservoir 2 pour des consignes de 40°C et 10NL/min

IV.7.2. Perspectives

L'implémentation d'un modèle thermique

Le modèle présenté offre des résultats de modélisation satisfaisants. Cependant, il n'inclue pas de modèle thermique. Or, le contrôle thermodynamique du réservoir est essentiel pour contrôler la charge et la décharge de l'hydrogène. Le choix de la température de consigne envoyée à l'échangeur thermique du réservoir est un point important du pilotage du réservoir. Du point de vue du micro-réseau, ce contrôle thermique est une perte énergétique dont il faut tenir compte à chaque utilisation du réservoir, en charge ou en décharge. L'intégration d'un modèle thermique est essentielle pour valider le modèle et l'utiliser dans un outil de dimensionnement de micro-réseau.

La possibilité de réaliser des courbes PCT

Pour poursuivre les travaux du laboratoire sur les réservoirs hydrure, il serait intéressant de réaliser des courbes PCT. La réalisation de ces courbes par les méthodes « classiques » nécessite cependant la fabrication d'un banc expérimental adapté pour de petits échantillons. Une méthode alternative existe pour les réservoirs de plus grandes tailles et a été développée dans la thèse [Chabane 2017]. Cette méthode se base sur une succession de phases de remplissage et de phases d'attente de stabilisation en restant en permanence autour d'une température fixe. Le banc d'essais à disposition pourrait tout à fait être modifié pour réaliser cette méthode de caractérisation. On pourrait alors comparer le modèle OD qu'on trouve dans la littérature et le modèle par analogie électrique développé dans cette étude avec plus de rigueur.

Conclusion du Chapitre IV

Ce chapitre présente les avantages et inconvénients de différentes technologies de stockage d'hydrogène. Les technologies les plus matures et les plus utilisées sont le stockage sous forme gazeux et dans une moindre mesure le stockage sous forme liquide. Le stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques est de plus en plus étudié, mais le poids des réservoirs hydrures peut être un frein à leur développement dans certaines applications mobiles. Cela ne pose cependant pas de problème pour les applications stationnaires et cette technologie peut offrir des avantages en termes de sécurité et de maintenance en comparaison d'un stockage sous pression.

Parmi les familles d'hydrures métalliques existantes, la famille AB5 est grandement étudiée. La synthèse de ce type d'alliage est maîtrisée et sa plage de fonctionnement en température est proche de l'ambient, ce qui en fait un candidat intéressant pour un micro-réseau isolé. Cela nous a poussés à caractériser et modéliser deux réservoirs hydrures de cette famille. Dans la littérature, la caractérisation d'un hydrure métallique se fait généralement par le tracé expérimental de courbes PCT. Pour réaliser notre modèle sans courbes PCT, nous avons fait le choix de développer un modèle par analogie électrique. Les paramètres du modèle sont obtenus par correspondance modèle – expérience des courbes de pression lors de décharges.

Nous avons choisi de retenir le jeu de paramètres qui minimise au mieux la fonction objectif. Les résultats de modélisation sont satisfaisants et permettent de prédire le comportement en pression de l'hydrure avec une assez bonne précision. Le modèle est cependant incomplet et un modèle thermique doit être ajouté avant que le modèle ne soit utilisable dans un outil de dimensionnement de micro-réseau. Pour dimensionner le micro-réseau énergétique dans les cas d'études explorés dans les chapitres suivants, nous choisissons d'étudier la technologie de stockage gazeux sous pression qui est moins coûteuse et plus mature.

Chapitre V

Dimensionnement d'un micro-réseau
selon des critères économiques et
écologiques

Chapitre V : Dimensionnement d'un micro-réseau selon des critères économiques et écologiques

Le chapitre commence par un rappel de certaines définitions concernant l'énergie qu'il nous a semblé utile de préciser pour éviter les confusions entre énergies primaires, finales et utiles. S'ensuit une présentation des indicateurs de performances sélectionnés et la méthode d'optimisation retenue pour notre cas d'étude. Nous étudions ensuite le dimensionnement du micro-réseau pour un refuge de montagne. Les charges énergétiques du refuge et les différentes données d'entrée du problème sont présentées en détail. Nous discutons des résultats du dimensionnement et réalisons une analyse de cycle de vie sur les différents éléments qui composent notre micro-réseau. Nous finissons le chapitre sur un deuxième cas d'étude, une maison individuelle isolée, en incluant les résultats de l'ACV (Analyse de Cycle de Vie) dans les critères de dimensionnement.

V.1. La chaîne de conversion de l'énergie

« En science physique, l'énergie est une mesure de la capacité d'un système à modifier un état, à produire un travail entraînant un mouvement, un rayonnement électromagnétique ou de la chaleur. » Une source d'énergie primaire est une forme d'énergie qui peut être puisée dans la nature, avant toute transformation. Les sources d'énergie primaire sont multiples : pétrole brut, gaz naturel, combustibles solides (biomasse, charbon, combustibles nucléaires), rayonnement solaire, énergie hydraulique et énergie géothermique pour les plus communes.

Cette énergie primaire peut ensuite être convertie en différentes formes d'énergie. Par exemple, dans les solutions conventionnelles de production d'électricité, un combustible est brûlé pour faire circuler de la vapeur d'eau dans des turbines rattachées à des alternateurs. L'énergie primaire est extraite par combustion, combustion qui entraîne un mouvement, cette énergie mécanique étant ensuite convertie en énergie électrique. Cette énergie électrique doit ensuite être transportée vers le lieu de son utilisation finale par le consommateur. C'est l'énergie finale.

L'énergie finale est l'énergie qui est facturée par le fournisseur d'énergie. Lorsqu'on parle d'€/kWh pour les solutions connectées au réseau, on parle bien du coût de l'énergie finale : électricité à la prise, énergie thermique (PCI) contenue dans le bois ou le gaz acheté. Cette énergie finale est ensuite transformée en énergie utile qui correspond à l'énergie procurée pour réaliser le service recherché et qui dépend du rendement des appareils utilisés. Par exemple, l'énergie lumineuse est l'énergie utile d'un système d'éclairage et la chaleur est l'énergie utile d'un système de chauffage.

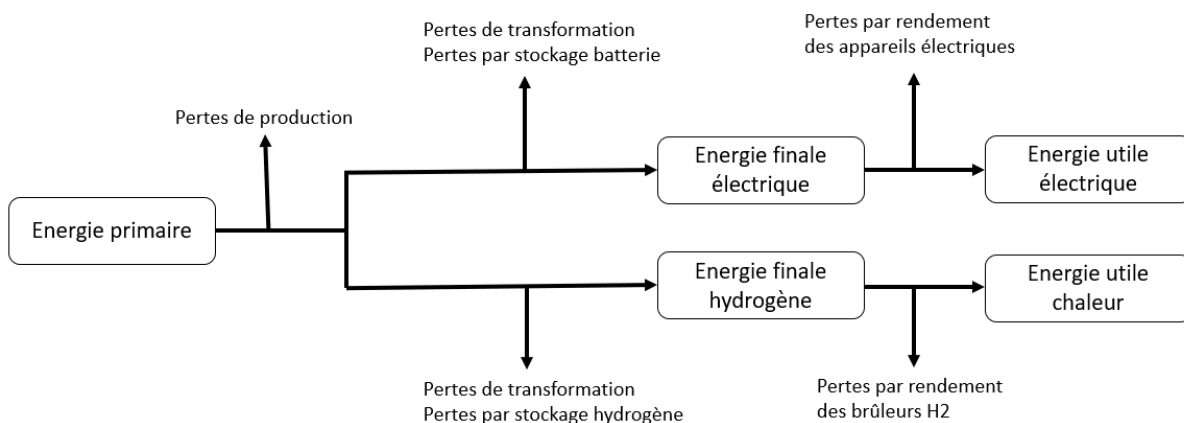


Figure 5.1 : Schéma de la chaîne de conversion de l'énergie primaire de notre système

La figure 5.1 présente un schéma de chaîne de conversion de l'énergie primaire de notre système. Ici, l'énergie finale est présente sous forme de deux vecteurs : énergie électrique et hydrogène. Enfin, l'énergie utile, qui est l'énergie effectivement utilisée, est présente sous deux formes : chaleur et électricité. Dans notre étude, lorsqu'on parle de $\text{gCO}_2\text{éq/kWh}$ et d'€/kWh, l'énergie en question est définie comme étant la somme de l'énergie électrique finale et de l'énergie utile sous forme de chaleur. En effet, l'énergie utile électrique est difficile à estimer au vu de la grande variété de rendements que peuvent avoir les différents appareils électriques. De plus, les pertes des appareils électriques se font principalement sous forme de chaleur, chaleur qui participe indirectement au chauffage de l'espace. Nous considérons que l'énergie électrique finale est un bon estimateur de l'énergie effectivement utilisée. L'énergie utile sous forme de chaleur est quant à elle plus facile à estimer.

V.2. Les critères de performance d'un micro-réseau énergétique

Pour un micro-réseau énergétique, l'optimisation se fait généralement selon au moins deux critères : un critère de fiabilité technique et un critère économique. Dans cette partie, nous présentons les critères retenus pour notre étude.

V.2.1. Le critère de fiabilité

Lors du dimensionnement du micro-réseau, il est possible d'évaluer l'influence du niveau d'autonomie du micro-réseau renouvelable sur le coût de l'énergie pour des charges énergétiques non-criticales. Pour un micro-réseau isolé, deux critères sont généralement utilisés pour décrire la fiabilité du système :

- Le LPSP (Loss of Power Supply Probability) décrit la quantité d'énergie qui n'a pas pu être fournie. C'est le ratio entre l'énergie déficitaire et l'énergie demandée par la charge sur une période donnée :

$$LPSP(t) = \frac{\int E_{déficit} dt}{\int E_{charge} dt} \quad (5.1)$$

- Le niveau d'autonomie décrit la durée pendant laquelle le micro-réseau n'a pas pu fournir l'énergie demandée. C'est le ratio entre le nombre d'heures durant lesquelles le système est déficitaire et le nombre d'heures d'opération total :

$$NA = 1 - \frac{H_{déficit}}{H_{total}} \quad (5.2)$$

Pour notre étude, nous choisissons le LPSP comme critère de fiabilité. Ce critère a par exemple été utilisé pour dimensionner des micro-réseaux dans les articles [Diaf 2008] et [Yang 2009] pour des systèmes couplant productions photovoltaïque et éolienne. Dans notre cas, le LPSP est un peu particulier car nous souhaitons répondre aux besoins en électricité, en chauffage et en cuisson du micro-réseau. Le critère de fiabilité est donc :

$$LPSP = LPSP_{élec} + LPSP_{chaleur} \quad (5.3)$$

V.2.2. Le critère de performance économique

Dans cette sous-partie, nous présentons la modélisation économique utilisée pour réaliser une évaluation technico-économique de notre système. La méthode de modélisation est issue d'un manuel d'économie de référence du laboratoire NREL [Short 95]. L'indicateur économique qu'on retient pour notre système isolé est le LCOE (Levelized cost of energy) qui tient compte d'un taux d'actualisation.

Le taux d'actualisation

La méthode d'actualisation est utilisée pour tenir compte de la valeur temporelle de l'argent. L'idée est que de l'argent dont on dispose aujourd'hui a plus de valeur que l'argent qu'on recevra demain car il peut être utilisé immédiatement ou être investi pour générer des intérêts. Le taux d'actualisation est le taux d'intérêt que nous devrions obtenir sur un certain montant investi aujourd'hui pour finir avec un autre montant d'argent dans le futur. Les taux d'actualisation varient généralement en fonction des secteurs d'activité. Pour des projets liés aux énergies renouvelables, le taux d'intérêt est généralement fixé entre 5% et 10% et peut être considéré comme une « prime à risque » estimée pour un investissement.

Le taux d'actualisation peut inclure l'effet de l'inflation (e), on l'appelle alors taux d'actualisation nominal noté d_n ou l'exclure, on l'appelle alors taux d'actualisation réel noté d_r . Ces deux types de taux d'actualisation sont mis en lien par la formule suivante :

$$d_r = \frac{(1 + d_n)}{(1 + e)} - 1 \quad (5.4)$$

Le coût total sur le cycle de vie : TLCC (Total Life Cycle Cost)

Le coût total d'une installation de production d'énergie tient compte de l'ensemble des coûts annuels nécessaires à son fonctionnement. Cela inclut les coûts d'investissement, les coûts d'opération et de maintenance et les coûts de réparation et de remplacement. Le TLCC actualisé peut être calculé avec la formule :

$$TLCC = \sum_{n=0}^N \frac{C_n}{(1 + d_n)^n} \quad (5.5)$$

avec :

- C_n : le coût de fonctionnement annuel du système
- d_n : le taux d'actualisation nominal
- N : le nombre d'années de fonctionnement

Le coût global actualisé : LCOE (Levelized Cost Of Energy)

Le coût global actualisé ou LCOE en anglais est le prix de revient du kWh d'énergie nécessaire pour amortir le coût d'une installation de production d'énergie au bout de N années. Le LCOE est le coût minimum que devrait avoir l'énergie tout au long du fonctionnement du système pour que le projet soit rentable. On le calcule avec la formule :

$$LCOE = \frac{TLCC}{\sum_{n=0}^N \frac{Q_n}{(1 + d)^n}} \quad (5.6)$$

avec Q_n l'énergie produite au cours de l'année n . L'énergie est pondérée par le taux d'actualisation selon le même raisonnement que l'argent : l'énergie dont on dispose aujourd'hui a plus de valeur que l'énergie qu'on produira demain.

La procédure globale du calcul des coûts

Pour établir le montant total de l'investissement initial, on estime le CAPEX des différents éléments du micro-réseau, en €/kWc pour les panneaux, et en €/kWh pour les moyens de stockage :

$$Inv_{prod} = Coût_{prod} * P_{prod} \quad (5.7)$$

$$Inv_{stock} = Coût_{stock} * Taille_{stock} \quad (5.8)$$

$$Inv_{tot} = Inv_{prod} + Inv_{stock} \quad (5.9)$$

On calcule ensuite les dépenses d'exploitation (OPEX). Nous faisons l'hypothèse que cette dépense correspond à un pourcentage de l'investissement initial de chaque composant du micro-réseau ;

$$coûtOM_{prod} = tauxOM_{prod} * Inv_{prod} \quad (5.10)$$

$$coûtOM_{stock} = tauxOM_{stock} * Inv_{stock} \quad (5.11)$$

$$coûtOM_{tot} = coûtOM_{prod} + coûtOM_{stock} \quad (5.12)$$

Enfin, le calcul des coûts de remplacement des technologies de stockage (batterie et électrolyseur) à l'année m se fait par la formule :

$$coûtRemp_{stock} = \frac{tauxRemp_{stock} * Inv_{stock}}{(1 + d)^m} \quad (5.13)$$

Le critère économique que nous utilisons pour notre étude est le LCOE qui est utilisé par exemple dans [Al-Ghussain 2018]. **Pour dimensionner le réseau pour le refuge de montage, nous n'utiliserons que deux critères de dimensionnement : le LPSP et le LCOE. Nous réaliserons cependant une analyse de cycle de vie du système pour estimer son impact environnemental dans la partie V.6 de ce chapitre.** Les données d'entrée du modèle économique utilisées dans cette étude sont présentées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Données d'entrée du modèle économique pour le cas du refuge de montagne

Élément du micro-réseau	Coût d'investissement	Coûts de maintenance annuelle
Panneaux photovoltaïques	1 000,00 €/kW	2%
Batterie Plomb	135,00 €/kWh	3%
Electrolyseur	2 000,00 €/kW	2%
Stockage H ₂ 200 bars	10€/kWh à 200 bar	2%
Compresseur H ₂	4 900,00 €/kW	2%
Chaudière + plaque de cuisson H ₂	7750,00€	1%

V.3. L'optimisation du dimensionnement par une métaheuristique de nichage : la méthode clearing

V.3.1. La fonction objectif et les techniques d'optimisation

La définition d'un problème d'optimisation se fait en trois étapes :

- La définition de la fonction objectif $f(x)$
- Le choix des variables de décision x
- La formulation mathématique du problème.

Généralement, la formulation mathématique consiste à minimiser ou maximiser $f(x)$ avec x un vecteur de variables appartenant au groupe des nombres réels. Cette formulation peut aussi impliquer un ensemble d'égalités ou d'inégalités qu'on appelle communément contraintes d'optimisation. La fonction objectif que nous utilisons est la minimisation du LCOE avec une contrainte sur le LPSP. La contrainte sur le LPSP peut varier de 0% à 5%, ce qui nous permet d'obtenir différents dimensionnements et de les comparer. Mathématiquement, la fonction objectif s'écrit :

$$f(x) = \min(LCOE) + \lambda * \max(0, k_{LPSP} - LPSP) \quad (5.14)$$

avec :

- k_{LPSP} la valeur maximum imposée pour le LPSP en %
- λ un coefficient multiplicateur de pénalité.

La recherche de la solution optimale par une méthode itérative peut s'avérer extrêmement longue si le nombre de combinaisons de variables de décision est grand. Pour cette raison, des méthodes d'optimisation basées sur des algorithmes ont été développées. Elles sont généralement classées en deux catégories : l'optimisation linéaire (linear programming – LP) et l'optimisation non linéaire (nonlinear programming – NLP).

Optimisation linéaire – Linear Programming LP

Les optimisations linéaires désignent les problèmes d'optimisation dont la fonction objectif et les contraintes sont linéaires (affines) et où les variables sont continues. Cette approche est par exemple utilisée dans [Kimura 2013] pour optimiser le pilotage d'un micro-réseau renouvelable (PV, éolien, batteries) connecté au réseau central. Parmi les méthodes d'optimisation linéaire, il existe une sous-catégorie appelée MILP pour Mixed Integer Linear Programming. Une programmation en MILP fait référence à un problème linéaire dont au moins une variable est un entier. C'est une approche utilisée dans [Nojavan 2020] pour résoudre un problème de pilotage de micro-réseau énergétique sous incertitudes. Le solveur de problèmes d'optimisation linéaires le plus couramment utilisé est le solveur CPLEX, mais des solutions open source existent aussi.

Optimisation non linéaire – Non Linear Programming NLP

Les optimisations non linéaires désignent les problèmes dont la fonction objectif et/ou les contraintes ne sont pas linéaires (affines) et où les variables sont continues. Par exemple, l'optimisation par le critère des moindres carrés est une optimisation non linéaire quadratique. Pour le dimensionnement de micro-réseau, des heuristiques et des métaheuristiques sont souvent utilisées pour trouver des solutions satisfaisantes. Parmi les métaheuristiques utilisées, on trouve par exemple des algorithmes

génétiques [Li 2017] ou des algorithmes d'optimisation par essais particuliers [Mohseni 2020]. **Dans notre étude, nous utilisons une métaheuristique pour résoudre le problème de dimensionnement.**

V.3.2. Optimisation par une métaheuristique de nichage : le clearing

Les méthodes d'optimisation de nichage sont inspirées des écosystèmes naturels dans lesquels les organismes ne peuvent survivre que dans des régions pour lesquelles ils sont spécifiquement adaptés. Chaque espèce évolue de façon à remplir une niche écologique. Par analogie, une niche se réfère à un optimum de la fonction objectif, un individu est une solution de résolution et une espèce est un ensemble de solutions similaires. Le clearing est une méthode d'optimisation de nichage développée par [Petrowski 96] qui consiste à ne retenir que les meilleurs individus d'une niche en rejetant les moins performants. **Nous utiliserons le clearing pour trouver des solutions satisfaisantes à la fonction objectif (5.14).** Le vecteur x est composé des variables d'optimisation suivantes :

- La taille des panneaux photovoltaïques
- La taille des batteries
- La taille de l'électrolyseur
- La taille des réservoirs d'hydrogène.

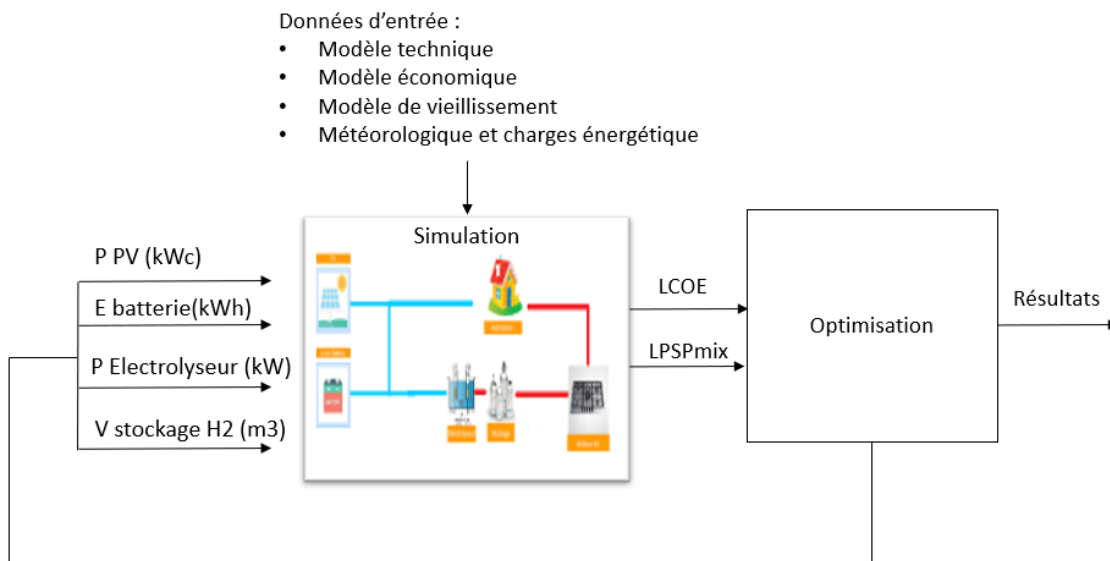


Figure 5.2 : Schéma d'optimisation

V.4. Les données d'entrée

L'alimentation en énergie d'un refuge de montagne constitue un exemple typique de système isolé qui nécessite de l'électricité et de la chaleur. Nous étudions les besoins énergétiques du refuge de Pombie qui se trouve proche du pic de l'Ossau dans les Pyrénées. Le refuge est situé à 2032m d'altitude et est ouvert 6 mois dans l'année, de mai à octobre. Il est capable d'accueillir 45 personnes et un service de restauration est prévu pour les occupants durant leur séjour. Dans cette partie, nous déterminons les différentes données d'entrée qui vont être utilisées dans l'outil de dimensionnement de micro-réseau. Le détail du développement des données d'entrées est disponible en Annexe IX.



Figure 5.3 : Photo et géolocalisation du refuge de Pombie

V.4.1. L'ensoleillement, la température et la pression

Le profil d'ensoleillement

Le profil d'ensoleillement de la région est généré par le logiciel HOMER qui s'appuie sur les travaux [Graham 1990]. Le profil utilisé présente les caractéristiques d'ensoleillement de la région avec un ensoleillement fort en été et moins important en hiver. L'irradiation globale annuelle est de 1368,75 kWh/m², ce qui semble assez cohérent avec les valeurs qu'on trouve dans la littérature pour le sud de la France [Kalyanpur 2015]. Pour le refuge de Pombie, on ne s'intéresse qu'aux mois de mai à octobre.

La température

Pour déterminer la température du refuge de Pombie, nous nous appuyons sur les données disponibles sur le site internet Meteoblue. Meteoblue met à disposition des données tirées d'un modèle météorologique qui offre de bonnes indications des tendances météorologiques typiques pour chaque lieu de la planète. On obtient ainsi la température maximum et minimum aux alentours du refuge pour chaque jour de l'année.

La pression

La pression atmosphérique à 2032 m d'altitude est calculée à partir de la formule internationale du nivellement barométrique :

$$P(z) = 1013,25 \left(1 - \frac{0,0065 * z}{288,15} \right)^{5,255} \quad (5.15)$$

avec z l'altitude en m.

V.4.2. Les besoins énergétiques du refuge

Les besoins électriques

L'électricité dans un refuge isolé sert principalement à assurer le bon fonctionnement du bâtiment : éclairage, circulation et filtrage de l'eau, cuisine, froid et électroménager. Les clients du refuge n'ont pas un accès illimité à des prises électriques pour recharger leurs appareils, seuls les gardiens de refuges, responsables de la gestion énergétique du bâtiment, peuvent s'en servir. Une faible partie de la charge électrique sert à alimenter les appareils de communication : box internet, talkie-walkie, radio et ordinateurs portables des gardiens. Un refuge isolé consomme relativement peu d'électricité en comparaison d'une auberge ou d'un hôtel classique connecté au réseau.

Les besoins en cuisson

Pour définir le besoin en cuisson du refuge, nous estimons la quantité de nuitées quotidienne. Selon un état des lieux des refuges dans les Pyrénées réalisé en 2016 [Web Pyrénées], la quantité de nuitées moyenne dans les refuges pyrénéens est de 3433. Nous choisissons arbitrairement d'affecter un pourcentage de remplissage moyen du refuge pour chaque mois de l'année, les mois de juin, juillet et août étant les plus fréquentés (tableau 5.4). Nous générons ensuite des nombres aléatoires issus d'une loi normale de distribution dont la moyenne est le nombre de nuitées moyen quotidien pour chaque jour de la semaine.

Les besoins en chauffage

L'objectif de cette partie n'est pas de déterminer avec une parfaite précision la quantité d'énergie nécessaire pour chauffer le refuge au cours des 6 mois d'ouverture. L'objectif est simplement d'obtenir un profil saisonnier qui semble cohérent et réaliste pour notre cas d'étude. Pour ce faire, nous nous appuyons sur un modèle de thermique du bâtiment très simplifié 5R1C. Ce modèle a été développé dans le cadre d'une norme standard EN ISO 13790:2008. Il permet de décrire l'enveloppe d'un bâtiment comme un simple circuit électrique dont les paramètres sont relativement peu nombreux pour un problème si complexe.

Tableau 5.2 : Récapitulatif des besoins énergétiques « saisonniers » pour le refuge

Mois	Energie électrique kWh	Energie chauffage kWh	Energie cuisson kWh
Mai	180,53	2822,71	839,26
Juin	180,27	860,06	981,10
Juillet	221,72	52,33	1319,62
Août	220,96	18,08	1393,28
Septembre	200,11	803,39	948,19
Octobre	185,3	2643,45	758,55
Année	1188,89	7200,01	6240

V.5. Les résultats de dimensionnement

Dans cette partie, nous discutons des résultats obtenus pour le dimensionnement technico-économique du micro-réseau pour un refuge de montagne. La simulation se fait sur 3 ans et les résultats de la troisième année de simulation sont répétés sur toutes les années suivantes jusqu'à atteindre 20 ans de fonctionnement. Le pas de temps de la simulation est $\Delta t = 1h$. Nous commençons par présenter les résultats de dimensionnement, puis nous étudions plus en détail les résultats du simulateur pour un dimensionnement spécifique.

V.5.1. Résultats d'optimisation

Les solutions proposées et le front de Pareto

Le micro-réseau est composé de panneaux photovoltaïques, de batteries plomb, d'un électrolyseur, d'un compresseur, d'un réservoir H₂ et d'une chaudière H₂. La batterie au plomb est traditionnellement utilisée dans les refuges de montagne car elle peut fonctionner à de basses températures contrairement à une batterie Lithium Ion par exemple. La batterie au plomb a une profondeur de décharge comprise entre 90% et 40% de sa charge maximale. La batterie est supposée chargée à 90% au début de la simulation. Le réservoir hydrogène peut supporter 200 bars de pression et doit

maintenir une pression supérieure à 5 bars. Le réservoir est supposé chargé à 20 bars au début de la simulation.

La chaudière H₂ a une puissance de 25 kW et son prix est fixe. Le compresseur d'H₂ est dimensionné en fonction de la puissance maximale nécessaire pour compresser l'hydrogène au cours de la simulation. Les 4 éléments que nous cherchons à dimensionner sont les panneaux photovoltaïques, la batterie plomb, l'électrolyseur et le réservoir d'H₂. Nous imposons des contraintes en LPSP de 0% - 0,1% - 0,5% - 1% - 2% - 3% et 5%. Les différents résultats de dimensionnement sont présentés dans le tableau 5.3 et un front de Pareto des solutions proposées est présenté en figure 5.12.

Tableau 5.3 : Résultats de dimensionnement pour le micro-réseau du refuge de montagne

Point	PV(kWc)	Plomb(kWh)	PELYS(kW)	TankH2(kWh)	LPSP	LCOE(€/MWh)
a	66,64	11,86	24	4134	0,00	791,51
b	69,72	7,75	24	3827	0,10	788,25
c	68,32	8,21	23	3953	0,50	778,16
d	68,04	8,21	23	3874	0,94	777,06
e	66,64	7,75	23	3768	1,84	772,49
f	65,52	7,75	23	3651	2,79	769,50
g	66,08	7,75	22	3341	4,83	762,18

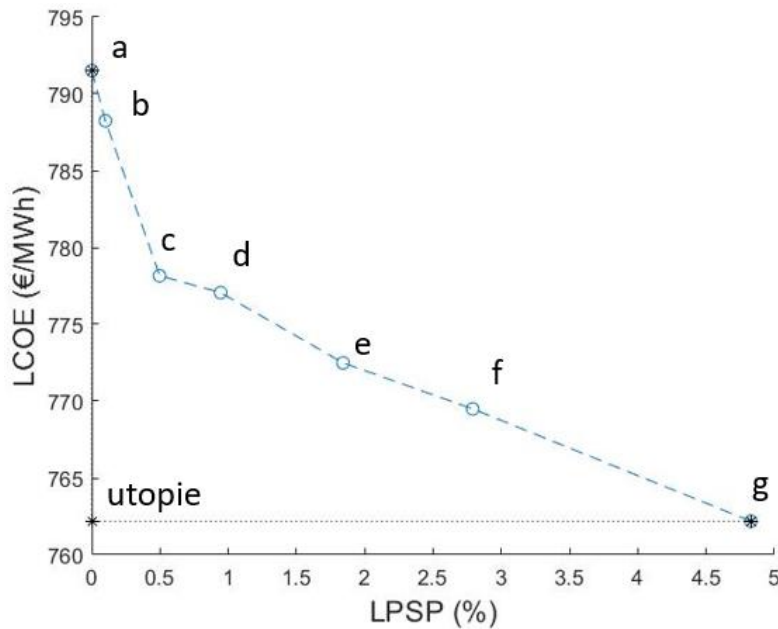


Figure 5.12 : Front de Pareto pour le dimensionnement du micro-réseau pour un refuge de montagne

Dans le cas d'une optimisation où plusieurs critères peuvent être pris en compte, la solution optimale n'est pas nécessairement unique. Le tracé d'un front de Pareto permet de comparer différentes solutions non-dominantes. Si l'on compare 2 de ces solutions, l'une est nécessairement plus performante sur un critère et moins performante sur l'autre. Pour aider à la prise de décision, il est possible de définir un point d'utopie dont les coordonnées correspondent au minimum des deux critères pour tous les points du front de Pareto. Dans notre cas, le point d'utopie a pour coordonnées (0%, 762.18 €/MWh).

On trace ensuite le front de Pareto des indicateurs de performance normalisés (figure 5.4), ce qui permet de calculer la distance des différents points d'optimisation au point d'utopie normalisé (0,0).

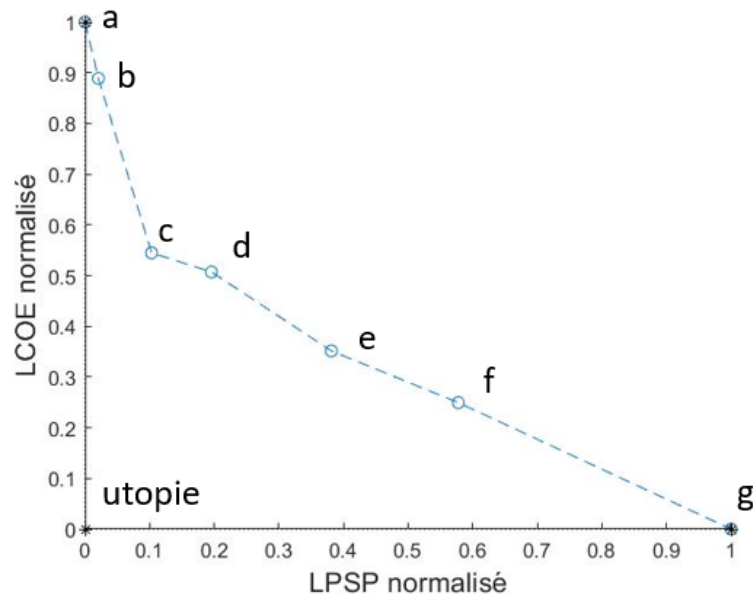


Figure 5.4 : Front de Pareto normalisé pour le dimensionnement du micro-réseau pour un refuge de montagne

Tableau 5.4 : Distance des différents points d'optimisation normalisé par rapport au point d'utopie normalisé

Point d'optimisation	Distance au point d'utopie
a	1,00
b	0,89
c	0,55
d	0,54
e	0,52
f	0,63
g	1,00

Le point le plus rapproché du point d'utopie est le point e dont les coordonnées sont (1.84%, 772.49 €/MWh). Du point de vue du critère économique, cette solution est plus intéressante que le point a qui est l'optimum en termes de fiabilité. Le décideur doit alors se demander si un LPSP théorique de 1.84% est tolérable pour un refuge de montagne. Pour ce faire, on redécompose le LPSP en LPSPchal et LPSPélec. Pour ce dimensionnement, l'électricité est fournie au refuge sans problème, le LPSPélec est égal à 0%. C'est donc la chaleur qui n'est pas pleinement fournie au refuge.

Pour se rendre compte de ce que 1,84% de LPSP signifie, on calcule le niveau d'autonomie annuel du micro-réseau en utilisant l'équation (5.2). Au total, sur les 20 ans d'exploitation, le niveau d'autonomie est de 99,63% soit 324 heures de défaut. Ce nombre d'heures de défaut peut être trop élevé pour un bâtiment de service. Nous remarquons que les points d'optimisation c et d ont des distances au point d'utopie finalement très proches du point e (tableau 5.10). Le point c (0,5%, 778.16 €/MWh) a un niveau d'autonomie de 99,89% avec 96 heures de défaut en hydrogène sur les 20 ans d'exploitation. **Nous retenons ce point c et nous étudions ce dimensionnement plus en détails.**

V.5.2. Etude du point de dimensionnement retenu : 0,5 % de LPSP

L'état de charge des réservoirs au cours d'une année

Le front de Pareto nous permet donc de retenir le point d'optimisation dont le LPSP est de 0,5% et le LCOE est de 778,16 €/MWh. La figure 5.5 présente les états de charge de la batterie et du stockage d'hydrogène de la solution de dimensionnement étudiée au cours de la troisième année de simulation. On voit que la batterie a un temps de cyclage jour-nuit. Le stockage hydrogène quant à lui se vide progressivement au cours des mois de mai, juin et octobre et se remplit au cours des mois de juillet août et septembre au cours desquels le rayonnement solaire est le plus important. Le micro-réseau est dimensionné pour charger pleinement les réservoirs d'hydrogène en été et pour les vider lors des mois où le rayonnement est moins important.

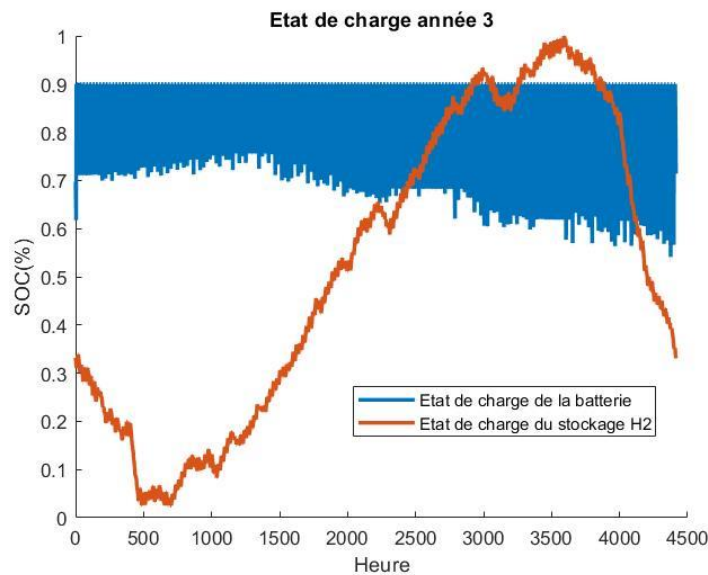


Figure 5.5 : Etat de charge des réservoirs énergétiques au cours de la 3^{ème} année de simulation

Le comportement de la batterie

La figure 5.6 représente l'énergie stockée et restituée par la batterie au cours d'une semaine de simulation. Les valeurs négatives représentent la charge de la batterie et les valeurs positives la décharge. Tout au long de la semaine, la charge se fait rapidement, en 1 à 3 heures. Puis, le rayonnement solaire est suffisant pour subvenir aux besoins du refuge en journée. La nuit, la batterie se décharge pour maintenir les groupes froids et certains éclairages en fonctionnement. Le rendement de la batterie lors de la simulation est de 80,81 % en décharge et de 92,87 % en charge.

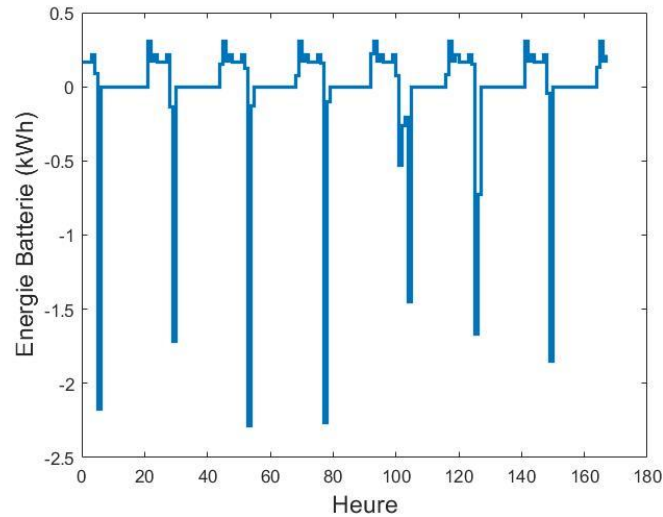


Figure 5.6 : Énergie de la batterie plomb au cours d'une semaine de simulation

Le comportement de la chaîne de conversion hydrogène

La figure 5.7 présente la puissance électrique envoyée à l'électrolyseur au cours d'une semaine de simulation. On remarque que l'électrolyseur est utilisé tous les jours de la semaine. Il est en réalité utilisé tous les jours durant les 6 mois d'ouverture du refuge. L'énergie fournie par les panneaux est très importante par rapport à l'énergie que la batterie peut absorber. Une fois la batterie chargée, l'électrolyseur est sollicité. Les besoins en chaleur, et donc en hydrogène, sont bien plus importants que les besoins purement électriques dans notre cas d'étude.

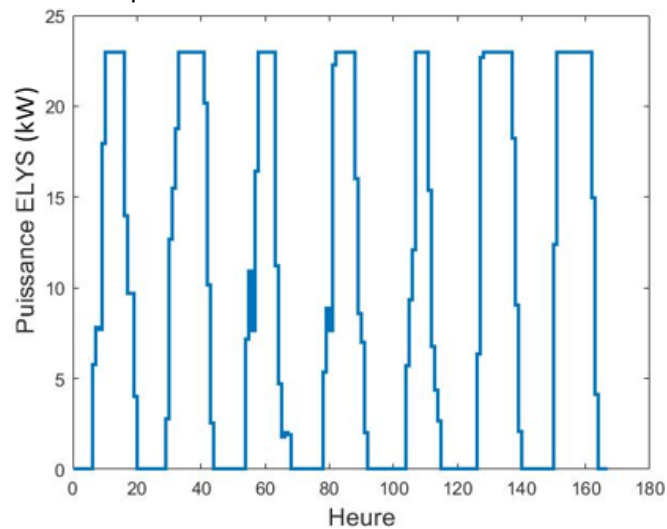


Figure 5.7 : Puissance électrique en kW envoyée à l'électrolyseur sur une semaine de simulation

La figure 5.8 présente le rendement de l'électrolyseur au cours d'une semaine de simulation. Ce rendement est le rapport entre l'énergie électrique envoyée à l'électrolyseur et l'énergie contenue dans l'hydrogène produit. Il inclut donc les pertes par conversion électrochimique, les pertes liées aux auxiliaires et les pertes liées à l'électronique de puissance. L'énergie contenue dans l'hydrogène est calculée à partir de son Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) pris égal à 33,33 kWh/kg.

$$\eta_{ELYS} = \frac{E_{elec}}{E_{H_2}} \quad (5.16)$$

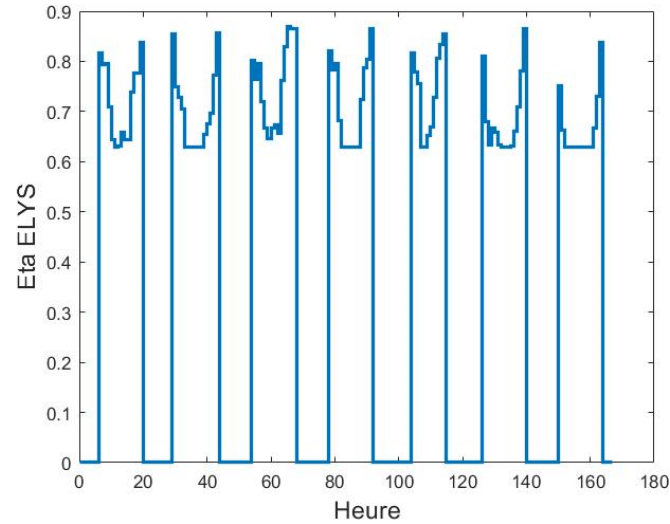


Figure 5.8 : Rendement de l'électrolyseur (rendement de conversion + rendement de l'électronique de puissance + rendements auxiliaires) au cours d'une semaine de simulation

L'électrolyseur est rapidement sollicité au cours de la journée. Il a un rendement de conversion plus élevé en début et en fin de journée, lorsque le rayonnement solaire est moins important et que le courant envoyé par les panneaux photovoltaïques est plus faible. Plus la densité de courant est importante, plus les pertes par activation, par diffusion des espèces et par effet Joule de l'électrolyseur sont importantes (Chapitre III). Ses performances sont donc au plus bas lorsque les rayonnements solaires sont les plus importants.

La figure 5.9 présente l'énergie électrique nécessaire à fournir au compresseur pour stocker l'hydrogène sous pression. Cette énergie est proportionnelle à la quantité d'hydrogène à stocker et à l'écart en pression entre l'électrolyseur et le réservoir. Le rendement du compresseur peut être calculé en faisant le rapport entre l'énergie électrique nécessaire à la compression et l'énergie contenue dans l'hydrogène à stocker (équation 5.21) :

$$\eta_{Comp} = 1 - \frac{E_{elec,comp}}{E_{hydrogène}} \quad (5.17)$$

Le rendement moyen du compresseur sur une année de simulation est de 89,75 %. Quant au rendement moyen de l'électrolyseur, il est égal à 71,08 %. En faisant le produit des deux rendements précédents, on obtient le rendement moyen de la chaîne de production et de stockage d'hydrogène : 63,79 %. Pour obtenir le rendement global de conversion énergétique depuis l'énergie électrique produite par les panneaux jusqu'à la chaleur procurée par l'hydrogène, il faut tenir compte du rendement des brûleurs. Les rendements moyens sur une année de simulation sont présentés dans le tableau 5.5.

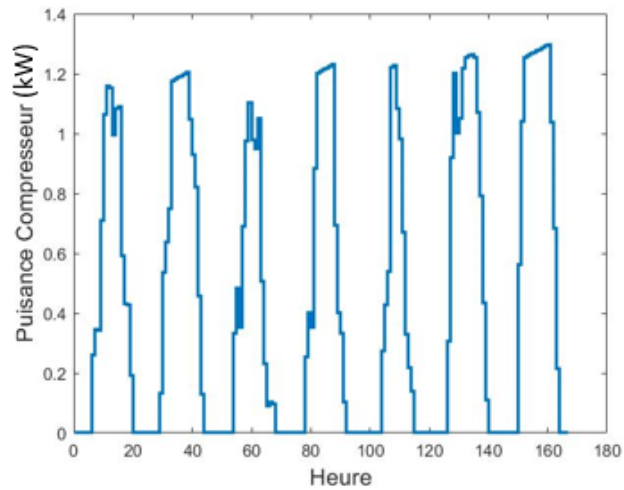


Figure 5.9 : Puissance électrique en kW fournie au compresseur au cours d'une semaine de simulation

Tableau 5.5 : Tableau regroupant le rendement annuel moyen de la chaîne hydrogène

Rendement	Valeur annuelle moyenne
η_{ELYS}	71,08 %
η_{COMP}	89,75 %
η_{H2}	63,79 %
$\eta_{PV-CUISSON}$	38,28 %
$\eta_{PV-Chauffage}$	59,33 %

Exemple de simulation sur un jour « plein soleil »

La figure 5.10 présente la valeur de différentes puissances au cours d'une journée « plein soleil », le 28 Juin de la troisième année de simulation. En vert, l'énergie fournie par les panneaux peut être distribuée à 4 éléments : consommation électrique du bâtiment, batterie, électrolyseur et compresseur. La batterie se charge rapidement le matin au lever du soleil (puissance négative). La consommation électrique du bâtiment, en jaune, est assez faible tout au long de la journée. La nuit, la batterie assure la fourniture de l'électricité nécessaire au refuge. A cette période de l'année, le refuge n'a besoin que de très peu de chauffage. La puissance consommée par hydrogène n'est ici utilisée que pour préparer les repas, il n'y a donc que 2 pics de puissance : un pic le matin et un pic le soir.

L'électrolyseur est grandement sollicité et fonctionne à pleine puissance (23kW) pendant une bonne partie de la journée (de 7h à 18h). Sur cette période, une partie importante de l'énergie produite par les panneaux n'est pas utilisée. Dans le cas d'un micro-réseau connecté au réseau principal, cette énergie aurait pu être revendue. Dans un cas isolé en revanche, il faut en pratique dégrader volontairement les performances des générateurs photovoltaïques et l'énergie potentiellement produite par les panneaux est perdue. Le compresseur d'hydrogène consomme globalement plus d'électricité que le refuge lui-même et les panneaux arrivent à fournir l'énergie nécessaire pour assurer son fonctionnement. Globalement, dans une journée « plein soleil » où il fait chaud, le système charge le réservoir d'hydrogène pour l'hiver.

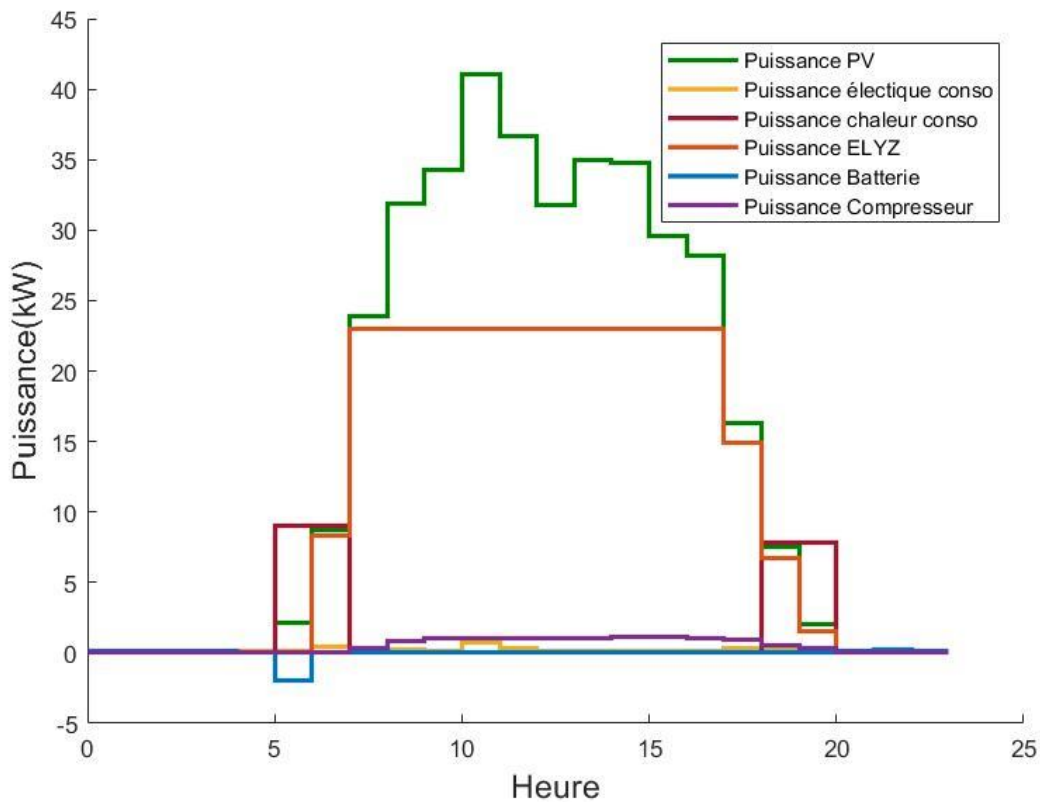


Figure 5.10 : Courbes de puissance de différents éléments du micro-réseau pour un jour « plein soleil »

Exemple de simulation sur un jour « nuageux »

La figure 5.11 présente différentes courbes de puissance pour un jour « nuageux » le 16 septembre de la troisième année de simulation. L'énergie fournie par les panneaux photovoltaïques est beaucoup moins importante que dans l'exemple du jour « plein soleil ». La consommation électrique du bâtiment reste assez faible. Comme dans l'exemple précédent, la batterie se charge rapidement au lever du soleil (en 3 heures). De même, la batterie fournit de l'énergie électrique la nuit lorsque la centrale photovoltaïque est à l'arrêt. La consommation d'hydrogène pour chauffer l'espace est beaucoup plus importante que dans l'exemple précédent, particulièrement lorsque l'irradiation solaire est faible et la température extérieure basse.

L'électrolyseur est tout de même sollicité au cours de la journée, mais ne fonctionne jamais à sa puissance maximale. On ne retrouve pas les pertes énergétiques visibles dans l'exemple du jour plein soleil. En revanche, on remarque une petite perte entre 10h et 11h avec un surplus de production photovoltaïque et l'électrolyseur qui ne s'active pas. Cela est dû au fait que la puissance fournie par les panneaux est inférieure au seuil d'activation de l'électrolyseur. La batterie est, quant à elle, pleine et l'énergie en excès est donc perdue. Au cours d'une journée froide et nuageuse, le réservoir d'hydrogène a tendance à se vider.

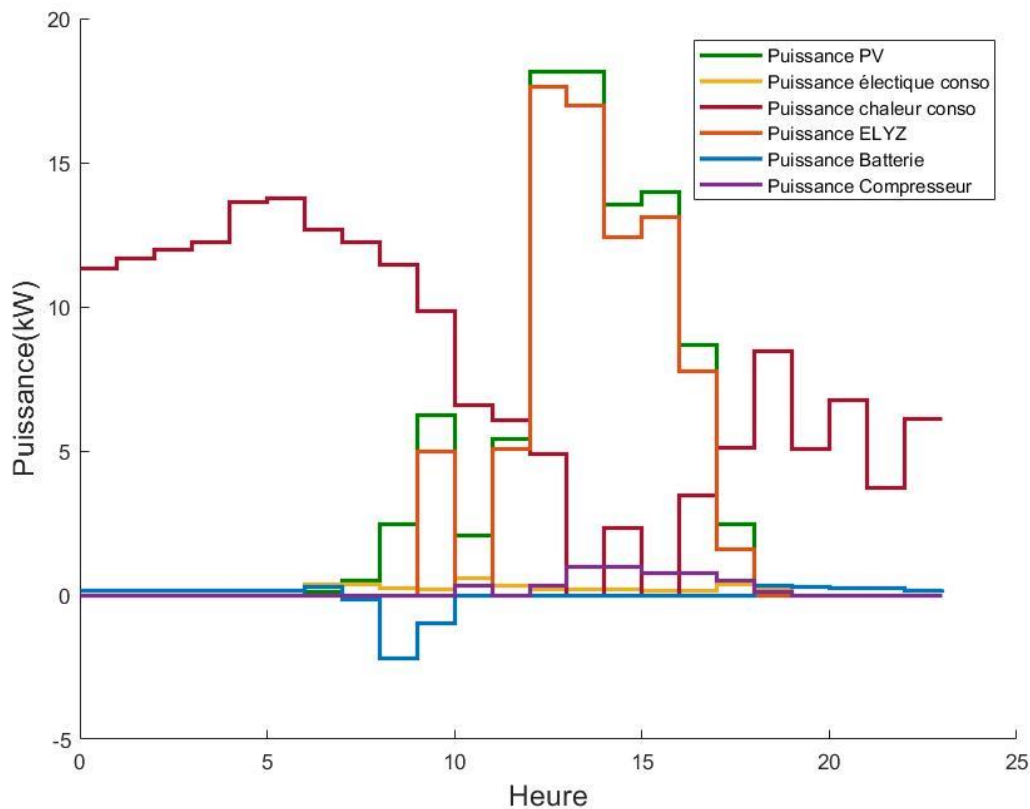


Figure 5.11 : Courbes de puissance de différents éléments du micro-réseau pour un jour « nuageux »

La répartition des coûts du micro-réseau

La figure 5.12 présente le coût actualisé des différents éléments du micro-réseau sur la durée totale de son fonctionnement. Les coûts les plus importants sont ceux des panneaux photovoltaïques et de la chaîne de stockage hydrogène pour le stockage saisonnier. Le coût de l'énergie obtenue est assez élevé. L'alimentation énergétique d'un refuge isolé par des ressources fossiles a un coût d'environ 200 – 400 €/MWh, ce qui est 2 à 4 fois moins cher que le coût de l'énergie fournie par le micro-réseau.

Il n'y a cependant aucune certitude sur la variation du prix des énergies fossiles sur les 20 années à venir et des solutions parfaitement autonomes pourraient être intéressantes pour certains gardiens de refuges. Le prix élevé de l'énergie est cependant un frein important au déploiement de la combustion d'hydrogène dans les refuges.

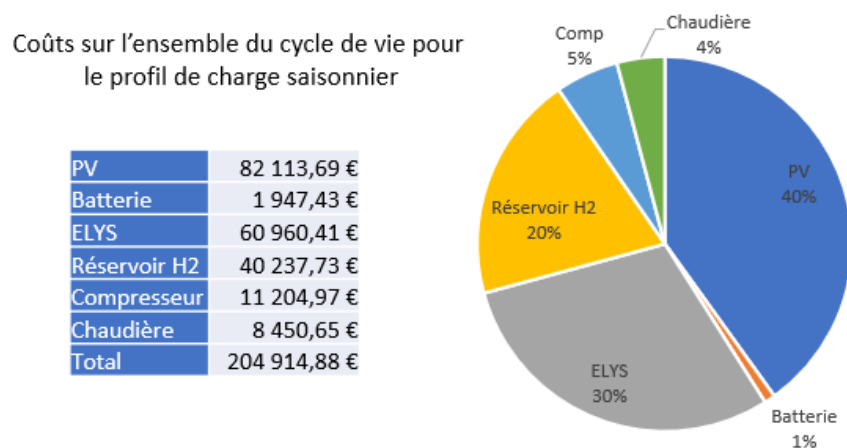


Figure 5.12 : Répartition des coûts sur le cycle de vie du micro-réseau pour le profil de charge saisonnier

L'optimiseur a tendance à surdimensionner l'installation photovoltaïque pour réduire au maximum la taille des technologies de stockage qui sont plus coûteuses. Malgré ce surdimensionnement, c'est bien la chaîne de conversion hydrogène qui pèse le plus dans le prix puisque l'électrolyseur, les réservoirs H₂ et le compresseur représentent 55% du coût total de l'installation. Le tableau 5.12 présente le dimensionnement du micro-réseau à un LPSP=0% pour différents coûts d'électrolyseur et de réservoirs H₂.

Tableau 5.6 : Dimensionnement et coût de l'énergie fournie par le micro-réseau pour différents prix d'électrolyseur et de réservoir H₂

	PV(kWc)	Plomb(kWh)	PELYS(kW)	TankH2(kWh)	LCOE(€/MWh)
Coûts H2/1	66,64	11,86	24,00	4134,77	791,51
Coûts H2/2	67,2	10,94	24,00	4255,66	595,66
Coûts H2/4	65,8	10,03	24,00	4153,37	486,31
Coûts H2/6	54,04	9,12	35,00	6554,70	443,39

La production d'électrolyseurs PEM et de réservoirs H₂ n'étant pas encore industrialisée à très grande échelle, leurs coûts de production pourraient fortement diminuer dans un avenir proche. Une diminution des coûts par un facteur 4 ferait passer le coût de l'énergie du micro-réseau en dessous des 500€/MWh, ce qui rendrait la solution plus intéressante d'un point de vue économique. L'amélioration du rendement de la chaîne de conversion peut aussi réduire fortement le coût du système.

En particulier, le rendement de conversion de l'énergie photovoltaïque en chaleur pour la cuisson est de l'ordre de 40% de moyenne sur une année simulée (tableau 5.5). Pour le refuge de montagne étudié, les besoins en cuisson représentent 42,6% du total des besoins énergétiques. Ce faible rendement de conversion augmente la taille et le coût global du système et une amélioration dans la chaîne de conversion énergétique pourrait rendre le micro-réseau bien plus compétitif.

Dans la partie suivante, nous nous intéressons à l'impact écologique du micro-réseau.

V.6. L'analyse de cycle de vie du micro-réseau

V.6.1. L'analyse de cycle de vie

L'analyse de cycle de vie (ACV) est l'outil le plus abouti en matière d'évaluation globale des impacts environnementaux d'un système sur l'ensemble de son cycle de vie. Elle peut être réalisée pour un produit, un service, une entreprise ou encore un procédé. L'ACV peut permettre de quantifier les contributions aux impacts environnementaux d'un système afin de dégager des pistes d'amélioration de bilan environnemental global. Elle permet aussi de comparer deux systèmes qui remplissent la même fonction. Dans notre cas, l'ACV est utilisée pour comparer l'alimentation énergétique d'un refuge par ressources conventionnelles (bois, propane, diesel) avec une alimentation par le micro-réseau étudié. Nous étudions donc un ensemble de produits dont le cycle de vie peut être décomposé en 5 grandes phases : l'extraction, la fabrication, la distribution, l'usage et la fin de vie.

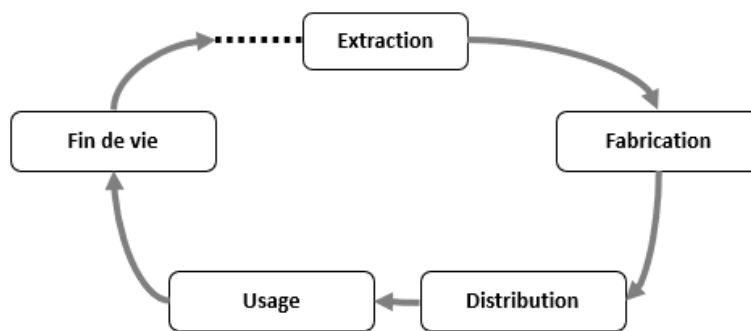


Figure 5.13 : Schéma des phases de cycle de vie d'un produit

L'ACV est un outil normalisé (ISO 14040 et ISO 14044) dont la méthodologie s'articule autour de 4 étapes distinctes et interdépendantes présentées en figure 5.23. Dans cette partie, nous passons en revue chaque étape.

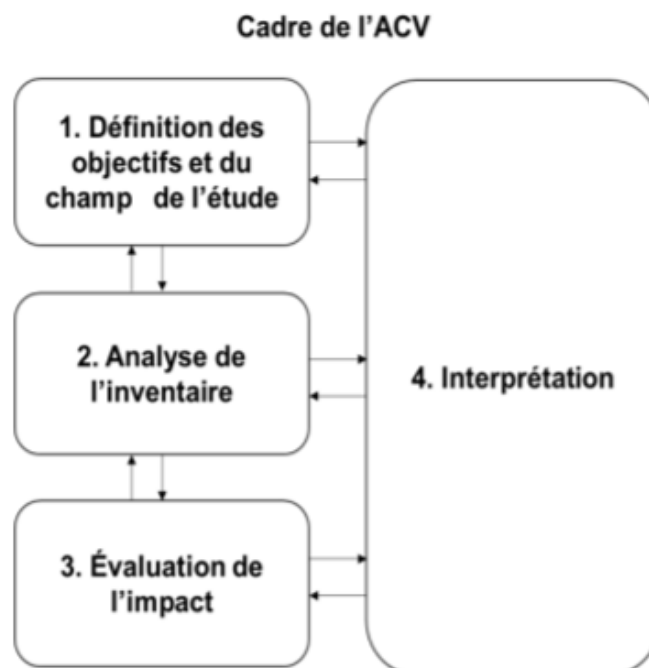


Figure 5.14 : Schéma des différentes étapes de l'ACV [web ADEME]

V.6.2. Etape 1 : définition des objectifs et du champ d'étude, une ACV pour comparer deux solutions pour fournir de l'énergie à un refuge isolé

Cette étape permet de définir les objectifs précis de l'ACV. Dans notre cas d'étude, l'objectif est la comparaison de deux technologies pour fournir de l'énergie à un refuge. Le critère écologique qui nous intéresse est la quantité de gaz à effet de serre (GES) émise dans l'atmosphère que nous exprimerons en kgCO₂éq. L'équivalent CO₂ est une unité créée par le GIEC pour comparer l'impact des différents GES sur le phénomène de réchauffement climatique et pouvoir cumuler leurs émissions. « L'émission en équivalent CO₂ est la concentration de dioxyde de carbone (CO₂) qui provoquerait le même forçage radiatif qu'un mix de gaz à effet de serre quelconque » [IPCC 2014]. L'équivalent CO₂ permet d'attribuer un potentiel de réchauffement global (PRG) à un gaz sur un horizon de temps donné, généralement 100 ans [IPCC 2018]. Le CO₂ a un PRG de 1 (étalon) et le méthane a, par exemple, un PRG de 28.

Pour comparer les différentes solutions, nous parlerons aussi de gCO₂éq/kWh d'énergie, en tenant compte de l'énergie électrique finale et de la chaleur utile. Une fois l'objectif explicité, il est important de définir le champ de l'étude. Nous nous intéressons à l'impact environnemental du micro-réseau dans sa globalité, mais nous choisissons de faire quelques hypothèses simplificatrices :

- Nous négligeons l'impact écologique du brûleur et du compresseur d'hydrogène car nous pensons, étant donné leurs tailles, que leur impact sera mineur en comparaison des autres éléments du micro-réseau.
- Nous supposons que les NO_x émis lors de la combustion d'hydrogène sont négligeables.
- Nous négligeons l'impact du transport des produits finis.

Nous nous intéressons donc à l'impact écologique de 4 éléments du micro-réseau :

- Les panneaux photovoltaïques
- L'électrolyseur
- Les réservoirs d'hydrogène
- La batterie au plomb.

Nous réalisons donc un inventaire de cycle de vie pour chacun de ces éléments en nous appuyant sur la base de données Ecoinvent 3 et sur le logiciel Simapro.

V.6.3. Etape 2 : analyse de l'inventaire de cycle de vie des différents éléments du micro-réseau

Les panneaux photovoltaïques

Les ACV sur les panneaux photovoltaïques font l'objet de nombreux articles scientifiques. Certaines études ont pour objectif de quantifier l'impact des panneaux sur la couche d'ozone, la toxicité humaine ou l'épuisement des ressources, mais la majorité des études sont réalisées pour déterminer leur impact carbone et leur demande d'énergie cumulée. Trois unités fonctionnelles peuvent être utilisées : la quantité d'énergie produite par les panneaux sur leur durée de vie en kWh produit, la puissance crête des panneaux en kWc et la surface des panneaux en m². Un kWc est une unité de mesure utilisée pour évaluer la puissance atteinte par un panneau solaire lorsqu'il est exposé à un rayonnement solaire maximal.

Le choix de l'unité fonctionnelle dépend grandement de l'objectif de l'étude, la quantité d'énergie produite permet de comparer différentes sources d'énergie, la puissance crête permet de comparer différents types de panneaux et la surface des modules est intéressante pour des applications où la surface est un facteur clé. Les articles que nous citons dans cette partie utilisent la quantité d'énergie électrique produite sur 20 ans comme unité fonctionnelle. Les résultats obtenus dans les différents articles peuvent varier assez fortement pour trois principales raisons :

- (1) **La méthode de réalisation d'ACV peut varier.** L'ACV d'un panneau peut inclure la fabrication du panneau, le transport, l'installation et le recyclage. En fonction des objectifs de l'étude, la frontière peut varier, ce qui peut avoir un impact sur le résultat final de l'ACV. Par exemple, l'article [Raugei 2006] estime l'impact carbone d'un panneau photovoltaïque polycristallin situé dans le sud de l'Europe à 52 gCO₂éq/kWh sur 20 ans de production. Cette valeur passe à 72 gCO₂éq/kWh en tenant compte de l'ensemble des composants d'un système photovoltaïque autre que les panneaux eux-mêmes (câbles, système de montage, etc.).
- (2) **La performance et la localisation des panneaux peuvent varier.** Le rendement global du système photovoltaïque peut varier en fonction de la technologie des panneaux et d'autres facteurs tels que les convertisseurs de puissance et la température. La localisation des panneaux et la valeur de l'irradiation a aussi un impact important sur la quantité d'énergie produite par un panneau et donc sur l'estimation de son impact écologique. La durée de vie des panneaux peut aussi varier en fonction des cas d'étude. L'IEA semble fixer une valeur référence de 30 ans pour les technologies matures [IEA 2016], mais certaines études estiment cette valeur à 25 ans par exemple [Pacca 2007].
- (3) **Les procédés de fabrication peuvent varier.** La phase de fabrication des panneaux représente environ 70% de l'impact environnemental global du système photovoltaïque [Raugei 2006]. La fabrication des systèmes photovoltaïques est complexe et nécessite de maîtriser beaucoup de données. L'épaisseur des wafers (lingots de silicium) peut, par exemple, varier en fonction des processus de fabrication [GAZBOUR 2019]. De même, le mix énergétique utilisé à la fabrication des panneaux est un paramètre important dans les résultats d'ACV. L'étude [Wild-Scholten 2013] fait par exemple la comparaison entre un panneau fabriqué avec un mix européen et un mix chinois. Pour un panneau polycristallin d'une durée de vie de 30 ans avec une irradiation horizontale de 1700 kWh/m², le système PV émet 50 gCO₂/kWh lorsqu'il est fabriqué avec le mix chinois alors que le mix européen offre un résultat d'environ 30 gCO₂/kWh.

Pour plus d'informations sur les analyses de cycle de vie de systèmes photovoltaïques, le lecteur peut se référer au premier chapitre de la thèse [GAZBOUR 2019] qui contient une analyse détaillée de 30 analyses de cycle de vie parues depuis 2005. Dans notre cas d'étude, nous utilisons un inventaire de cycle de vie intégré dans Ecoinvent 3.0 qui inclut la fabrication, l'installation et la gestion de fin de vie du système photovoltaïque. Le mix énergétique de fabrication est un mix d'Asie du sud-est et cet inventaire de cycle de vie estime l'impact des panneaux à 2188 kgCO₂éq/kWc. L'unité fonctionnelle est ici le kWc, pour comparer ce résultat à la littérature, il est possible de changer d'unité fonctionnelle. Si ces panneaux sont installés dans le sud de la France et que l'unité fonctionnelle de l'étude est l'énergie électrique utile produite pendant 20 ans, on obtiendrait environ 91 gCO₂/kWh.

La batterie plomb

L'inventaire de cycle de vie de la batterie plomb est réalisé à partir de l'article [Kim 2019] qui compile lui-même les données issues de 4 articles réalisant des ACV sur les batteries. Les matériaux qui composent la batterie sont présentés dans le tableau 5.7. La base de données Ecoinvent permet de tenir compte des étapes d'extraction des matières premières et de production de chacun des

matériaux. L'énergie nécessaire pour l'assemblage de la batterie est présentée dans le tableau 5.8 et est tirée de l'article [Spanos 2015].

Tableau 5.7 : Energie nécessaire à la fabrication et à l'installation d'une batterie plomb

Source	Quantité d'énergie (MJ/kg)
Electricité	4,59
Gaz naturel	6,31
Pétrole	0,65

Tableau 5.8 : Composition des matériaux d'une batterie plomb-acide

Matériau	Pourcentage de masse
Plomb	66,09
Acide sulfurique	9,2
Eau (déionisée)	14,86
Polypropylène	7,15
Fibre de verre	2,3
Etain	0,4

La conception et la fabrication de batteries plomb est très mature et la filière du recyclage du plomb est maîtrisée avec environ 60-80 % du plomb utilisé dans les nouvelles batteries qui est issu du recyclage [Sullivan 2012]. L'unité fonctionnelle qu'on utilise dans notre étude est la quantité d'énergie stockable dans la batterie en kWh. L'inventaire de cycle de vie nous permet d'estimer l'impact écologique de la batterie plomb de notre à environ 95 kgCO₂éq/kWh.

L'électrolyseur PEM

Un stack d'électrolyseur PEM est composé d'un empilement de cellules individuelles séparées par des plaques en titane. Contrairement à la batterie plomb, l'électrolyseur PEM n'est pas encore produit en grandes quantités industrielles. En matière de conception, des recherches sont menées pour minimiser la consommation de matériaux à la production de l'électrolyseur en agissant sur 3 points :

- La réduction de la quantité de catalyseur dans les couches actives.
- La réduction de l'épaisseur de la membrane
- La réduction de l'épaisseur des plaques collectrices de courant et des plaques bipolaires

L'inventaire de cycle de vie utilisé est directement issu de l'article [Barei 2019] où une ACV est réalisé sur un électrolyseur d'1MW de puissance. L'ensemble des matériaux utilisés pour le stack sont présentés dans le tableau 5.9. L'inventaire de cycle de vie du titane n'est pas présent dans la base de données Ecoinvent. Nous nous appuyons donc sur l'article [Gao 2018] qui étudie l'impact environnemental du titane produit par le procédé Kroll en Chine.

La base de données Ecoinvent ne contient pas non plus d'inventaire de cycle de vie pour l'extraction et le traitement de l'iridium. L'iridium fait partie du même groupe de métal que le palladium : les platinoïdes. Leur extraction est faite à partir des mêmes minerais. Leur impact environnemental varie en fonction de leur concentration respective dans les différents minerais et des techniques de traitement nécessaires à leur purification. Nous remplaçons donc l'iridium par du palladium dans notre inventaire de cycle de vie en faisant l'hypothèse que l'impact environnemental de l'extraction de l'iridium est environ 2,4 fois plus important que le palladium [Nuss 2014].

Tableau 5.9 : Matériaux pour un électrolyseur PEM de 1MW

Matériau	Masse (kg)
Titane	528
Aluminium	27
Acier inox	100
Cuivre	4,5
Nafion	16
Charbon activé	9
Iridium	0,75
Platine	0,075

Le tableau 5.10 présente les matériaux nécessaires à l'installation d'un électrolyseur d'1 MW. L'énergie nécessaire au processus de fabrication est estimée à 5360 kWh d'électricité. Le mix énergétique utilisé est le mix chinois. L'unité fonctionnelle qu'on utilise pour l'électrolyseur est sa puissance nominale de fonctionnement en kW. L'inventaire de cycle de vie nous permet d'estimer l'impact écologique de l'électrolyseur PEM à environ 109,57 kgCO₂éq/kW.

Tableau 5.10 : Matériaux nécessaires à l'installation de l'électrolyseur

Matériau	Masse (t)
Acier faiblement allié	4,8
Acier fortement allié	1,9
Aluminium	0,1
Cuivre	0,1
Plastique	0,3
Matériau électronique	1,1
Matériau de procédé (adsorbant, lubrifiant)	0,2
Béton	5,6

Le stockage hydrogène sous pression

Pour le stockage d'hydrogène sous pression, nous avons réalisé l'inventaire de cycle de vie de deux technologies : un réservoir de type I et un réservoir de type IV. Un réservoir B50 (50L) de type I standard pouvant supporter 200 bars de pression pèse environ 68 kg [Web AFHYPAC]. Le tableau 5.11 présente les matériaux qui composent le réservoir et son matériel de support. Le tableau 5.12 présente les matériaux qui composent un réservoir de type IV d'une capacité de 258 L à 350 bars [Elgowainy 2013].

Tableau 5.11 : Matériaux nécessaires à la fabrication et à l'installation d'un réservoir B50 (50 L à 200 bars) de type I

Matériau	Masse (kg)
Acier Inox (liner)	68
Acier (valves, support et autres)	4,4
Isolant	1
Matériau électronique	1

Tableau 5.12 : Matériaux nécessaires à la fabrication et à l'installation d'un réservoir de 258 L à 350 bars de type IV

Matériau	Masse (kg)
HPDE (Liner)	11,4
Fibre de carbone	53
Fibre de verre	6,1
Isolant	5,2
Acier (valves, support et autres)	8,6
Matériau électronique	1

L'unité fonctionnelle qu'on utilise pour le stockage hydrogène est la quantité d'énergie stockable sous forme d'hydrogène en kWh. L'inventaire de cycle de vie du réservoir de type I nous permet d'estimer l'impact écologique du stockage d'hydrogène à environ 14,61 kgCO₂éq/kWh. Pour le réservoir de type IV, on trouve environ 15,63 kgCO₂éq/kWh, ce qui est un résultat assez proche. **Pour la suite de cette étude, nous utilisons l'inventaire de cycle de vie du réservoir de type I.**

Inventaire de cycle de vie de la solution conventionnelle

Pour réaliser l'inventaire de cycle de vie de la solution conventionnelle, nous estimons la quantité de propane, de diesel et de bois nécessaire pour fournir de l'énergie au refuge pendant 20 ans. Nous faisons l'hypothèse d'un rendement de 0,6 pour la cuisinière à gaz, de 0,8 pour le poêle à bois et de 0,3 pour le générateur diesel. Le PCI du diesel est estimé à 12 kWh/kg, celui du bois à 4,6 kWh/kg et celui du propane à 13 kWh/kg. Pour les applications conventionnelles, on néglige l'impact écologique de la fabrication du poêle à bois, du générateur diesel et des brûleurs de propane. En effet, c'est la combustion des ressources qui a un fort impact environnemental. Nous tenons tout de même compte de l'impact écologique de la cuve de propane et nous tenons aussi compte du transport par hélicoptère estimé à environ 100 h. Les matériaux et les processus utilisés pour réaliser l'inventaire de cycle de vie de la solution conventionnelle sont présentés dans les tableaux 5.13 et 5.14.

Tableau 5.13 : Matériaux listés dans l'inventaire de cycle de vie de la solution conventionnelle

Matériau	Masse sur 20 ans (t)
Diesel (Europe)	6,605
Bois (copeaux Europe)	39,31
Propane	16
Cuve 1t propane (Acier inox)	0,550

Tableau 5.14 : Sources d'énergie listées dans l'inventaire de cycle de vie de la solution conventionnelle

Energie	Energie utile sur 20 ans (MJ)
Combustion diesel	85 600
Combustion bois	518 400
Combustion propane	449 280

V.6.4. Etape 3 : évaluation de l'impact

A partir des inventaires de cycle de vie réalisés, différentes méthodes de caractérisation peuvent permettre d'évaluer l'impact environnemental potentiel du micro-réseau. Notre objectif étant d'analyser les émissions de gaz à effet de serre, les méthodes Impact2002+, ReciPe2008 et ILCD offrent des résultats très proches [Owsianiak 2014]. **Dans notre cas d'étude, nous utilisons Impact2002+.** Pour

comparer le micro-réseau et la solution conventionnelle, l'unité fonctionnelle de l'étude sera le potentiel de réchauffement global divisé par la somme de l'énergie électrique finale et de la chaleur utile qu'on exprimera en $\text{gCO}_2\text{éq/kWh}$. Les résultats comparatifs sont présentés en figure 5.15 et dans le tableau 5.15. Le lecteur peut référer à l'annexe VII s'il souhaite avoir le détail des résultats de l'ACV.

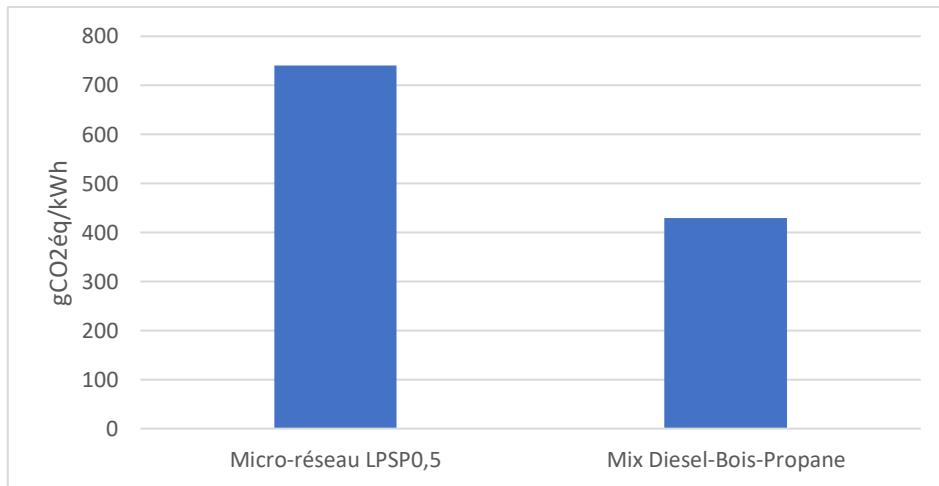


Figure 5.15 : Comparaison des émissions de gaz à effet de serre entre les deux solutions sur 20 ans

Tableau 5.15 : Tableau des valeurs d'émission de gaz à effet de serre des deux solutions sur 20 ans

	Micro-réseau LPSP = 0,5	Mix Diesel-Bois-Propane
kgCO₂-éq	209 535	125 450
gCO₂éq/kWh	740	429

V.6.5. Etape 4 : interprétation des résultats d'évaluation

Les résultats d'évaluation montrent que le micro-réseau à l'étude émettrait plus de gaz à effet de serre que la solution conventionnelle « diesel-bois-propane ». Cela peut paraître surprenant mais lorsqu'on s'intéresse à la répartition des émissions de gaz à effet de serre pour chaque élément du micro-réseau (figure 5.16), on remarque que ce sont les panneaux photovoltaïques qui sont les plus émetteurs. Dans la littérature, on trouve généralement des émissions de gaz à effet de serre de l'ordre de 30 à 100 $\text{gCO}_2\text{éq/kWh}$, ce qui est très inférieur au résultat que nous obtenons (740 $\text{gCO}_2\text{éq/kWh}$) pour l'ensemble du micro-réseau isolé. Plusieurs éléments permettent d'expliquer cela :

- Les analyses de cycles de vie qui utilisent l'unité fonctionnelle $\text{gCO}_2\text{éq/kWh}$ comparent la production d'énergie électrique des panneaux avec d'autres technologies de production électrique. Les études prennent donc en considération l'énergie finale injectée dans le réseau via des convertisseurs à très haut rendement. Dans notre cas d'étude, nous prenons la chaleur utile comme unité fonctionnelle. La grande majorité de l'énergie photovoltaïque est transformée en hydrogène pour faire de la chaleur avec toutes les pertes associées à la conversion.
- Les panneaux photovoltaïques sont installés pour ne fonctionner que 6 mois dans l'année, une partie de l'énergie qui pourrait être produite pour une application annuelle est perdue.
- Les panneaux photovoltaïques sont surdimensionnés pour pallier les intermittences journalières et saisonnières. Les stockages d'énergie, plus coûteux, sont quant à eux sous-dimensionnés et pour le dimensionnement LPSP = 0,5%, environ 60,67% de l'énergie potentiellement produite par les panneaux n'est pas utilisée.

- Comme cela a été évoqué précédemment, les analyses de cycle de vie des panneaux photovoltaïques disponibles dans la littérature ont une très grande variabilité. Un changement dans l'inventaire de cycle de vie des panneaux peut avoir une grande influence sur le résultat de notre étude.
- L'impact écologique des moyens de stockage, notamment des réservoirs d'hydrogène, n'est pas négligeable dans le bilan des émissions de gaz à effet de serre du système.

Ce résultat est assez similaire à celui trouvé dans l'article [Dufo-López 2011] où les auteurs prennent en compte des résultats d'analyse de cycle de vie de panneaux PV et d'éoliennes pour dimensionner un micro-réseau. Les résultats obtenus montrent que, pour fournir de l'électricité à un site isolé du réseau, les solutions qui minimisent l'impact écologique du micro-réseau intègrent pratiquement toujours une source pilotable diesel.

Les résultats obtenus sont très sensibles aux données d'entrée et doivent être considérés avec précaution. Ce qui est cependant certain, c'est que l'estimation de l'impact écologique d'un micro-réseau offre des informations intéressantes d'aide à la prise de décision. Une ACV complète sur toute nouvelle solution énergétique permet d'éviter de se faire surprendre par des résultats contre-intuitifs. Il serait aussi intéressant d'étudier d'autres indicateurs de performances écologiques tels que l'écotoxicité, le danger sur la vie humaine ou l'impact sur la déplétion des métaux.

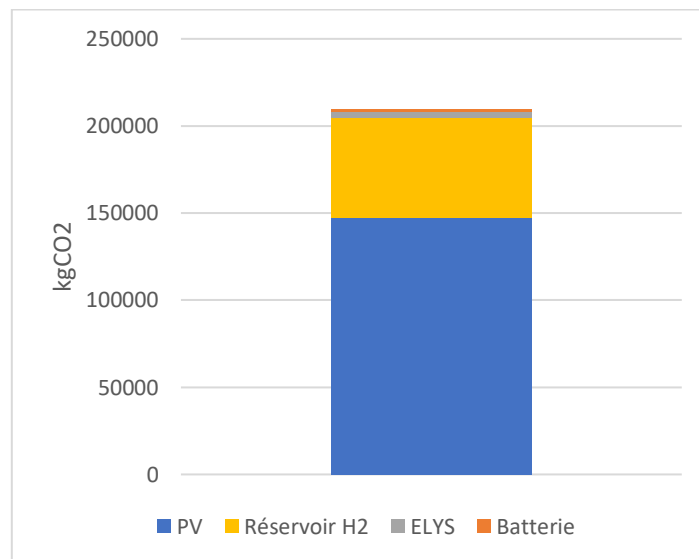


Figure 5.16 : Répartition des émissions de gaz à effet de serre pour les différents éléments du micro-réseau

V.7. Le dimensionnement du micro-réseau pour une maison isolée en Occitanie

Forts de cette première expérience et de nos premières conclusions, nous avons voulu traiter un problème qui soit moins contraint et exploite au mieux notre solution hybride. Nous intégrerons aussi l'impact écologique du micro-réseau comme critère de dimensionnement.

Nous avons choisi de dimensionner un micro-réseau pour fournir de l'électricité et de la chaleur à une maison familiale supposée isolée en Occitanie. A la différence du refuge de montagne, les besoins de consommation sont annuels et les besoins énergétiques pour la cuisson sont relativement faibles. Enfin, nous avons opté pour des panneaux à méthode de fabrication moins émettrice de CO₂.

V.7.1. Les critères de dimensionnement

Le critère de fiabilité

Le critère de fiabilité utilisé pour ce cas d'étude est le LPSP comme pour le cas d'étude précédent.

Le critère économique

Le critère économique utilisé est le LCOE. Les données d'entrée du modèle économique sont légèrement modifiées car nous faisons l'hypothèse que les panneaux photovoltaïques sont produits en Europe et qu'ils sont donc plus chers. Nous étudions aussi la possibilité d'utiliser des batteries Li-ion. Les batteries Li-ion sont plus coûteuses et plus émettrices que les batteries plomb à l'achat, mais elles supportent un plus grand nombre de cyclages et ont besoin de moins de remplacement.

Tableau 5.16 : Données d'entrée du modèle économique pour le cas de la maison de campagne isolée

Élément du micro-réseau	Coût d'investissement	Coûts de maintenance annuelle
Panneau photovoltaïque (EU)	1 300,00 €/kW	2%
Batterie Li-ion	500,00 €/kWh	3%
Electrolyseur	2 000,00 €/kW	2%
Stockage H ₂ 200 bars	10€/kWh à 200 bar	2%
Compresseur H ₂	4 900,00 €/kW	2%
Chaudière + plaque de cuisson H ₂	7750,00€	1%

Le critère écologique

Nous introduisons les résultats d'ACV dans nos critères de dimensionnement. Les émissions de gaz à effet de serre produites par chacun des éléments du micro-réseau sont présentées dans le tableau 5.17. Nous utilisons un inventaire de cycle de vie issu de [Wild-Scholten 2005] pour les panneaux photovoltaïques fabriqués en Europe, qui sont beaucoup moins émetteurs que les panneaux utilisés précédemment. L'inventaire de cycle de vie de la batterie Li-ion est tiré des articles [Romare 2017] et [Ellingsen 2014].

Tableau 5.17 : Emissions de gaz à effet de serre pour les différents éléments du micro-réseau

Élément du micro-réseau	Emissions de GES
Panneau photovoltaïque (EU)	941 kgCO ₂ éq/kWc
Batterie Li-ion	175 kgCO ₂ éq/kWh
Electrolyseur	109 kgCO ₂ éq/kW
Stockage H ₂ 200 bars	14 kgCO ₂ éq/kWh

V.7.2. La fonction objectif et les variables d'optimisation

La fonction objectif utilisée est une fonction qui vise à minimiser le LCOE avec une contrainte sur le LPSP et une contrainte sur les émissions de CO₂éq.

$$f(x) = \min(LCOE) + \lambda_1 * \max(0, k_{LPSP} - LPSP) + \lambda_2 * \max(k_{CO_2} - CO_2) \quad (5.18)$$

Avec :

- k_{LPSP} la valeur maximum imposée pour le LPSP en %
- λ_1 un coefficient multiplicateur de pénalité pour le LPSP
- k_{CO_2} la valeur maximum imposée pour les émissions de GES en gCO₂éq/kWh
- λ_2 un coefficient multiplicateur de pénalité pour les émissions de GES.

La métaheuristique utilisée est le clearing. Les variables d'optimisation sont les mêmes que pour le refuge de montagne, à savoir :

- La taille des panneaux photovoltaïques
- La taille des batteries
- La taille de l'électrolyseur
- La taille des réservoirs d'hydrogène.

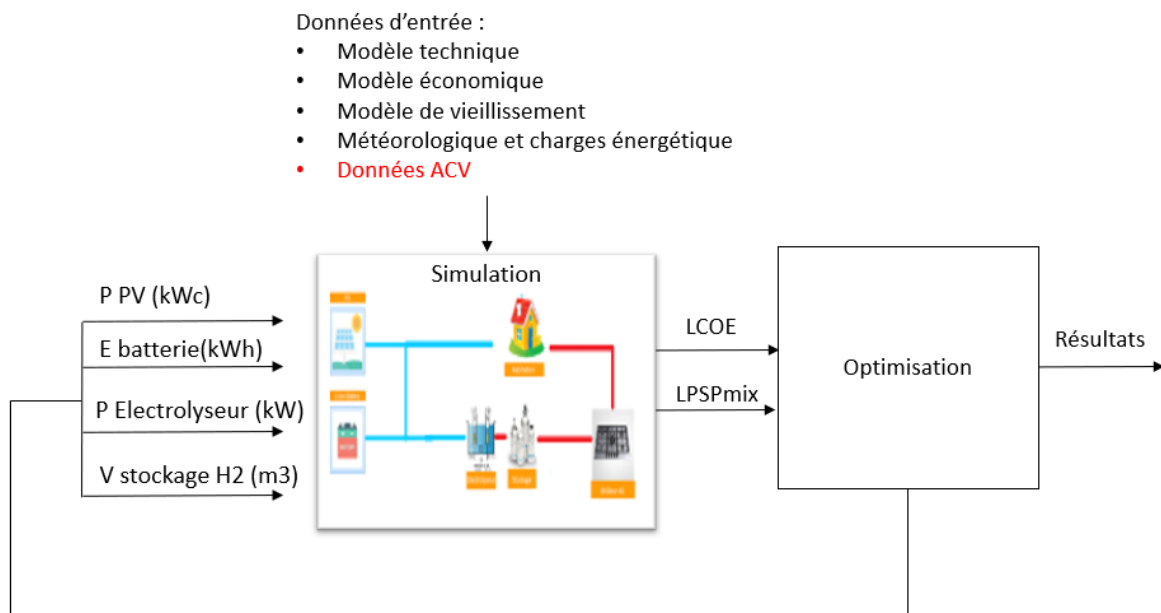


Figure 5.17 : Schéma d'optimisation de la maison familiale isolée

V.7.3. Les données d'entrée du problème

Les données en ensoleillement, en température et en pression sont extraites du logiciel HOMER pour le site de Toulouse. De même, les profils de charge en chaleur et en électricité sont extraits de HOMER et les charges en cuisson sont réalisées en supposant que la cuisine est faite 3 fois par jour. Les besoins annuels en énergie pour une famille de 4 personnes sont estimés à :

- 5,11 MWh électrique
- 16,5 MWh de chauffage et eau chaude sanitaire
- 0,96 MWh de cuisson.

V.7.4. Les résultats et interprétation

La diminution des émissions de GES par différentes solutions de dimensionnement

Les résultats d'optimisation offrent donc des solutions non dominantes selon 3 critères de qualité. Dans un premier temps, on s'intéresse aux résultats obtenus pour un LPSP fixe de 0,5%. Le tableau 5.18 présente les différentes solutions de dimensionnement proposées par l'optimiseur. On trace le coût de l'énergie en fonction des émissions de GES (figure 5.18).

Tableau 5.18 : Résultats de dimensionnement pour le micro-réseau de la maison familiale isolée à un LPSP de 0,5%

Point	PV(kWc)	Li-ion(kWh)	PELYS(kW)	TankH ₂ (kWh)	LCOE(€/MWh)	GES(gCO ₂ éq/kWh)
a	44,24	19,71	14	3989	513	245
b	53,20	17,57	23	2233	580	206
c	53,20	18,00	25	1882	589	195
d	56,00	18,57	27	1438	607	187
e	57,40	18,00	31	1062	639	178

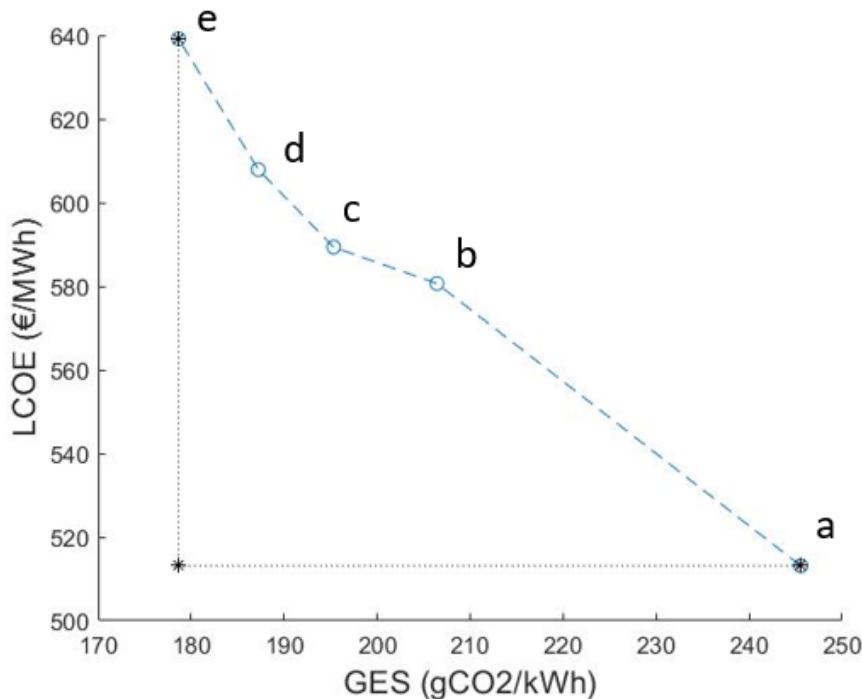


Figure 5.18 : Front de Pareto à un LPSP fixé à 0,5%. LCOE en fonction des émissions de GES dans la de la maison familiale isolée en Occitanie

Sans contrainte sur les émissions de GES, l'optimiseur propose le point **a** (513 €/MWh, 245 gCO₂éq/kWh, 0,4%) comme optimum technico-économique de dimensionnement.

Nous imposons ensuite à l'optimiseur différentes contraintes d'émission de GES et on obtient les points de dimensionnement **b**, **c**, **d** et **e**. La quantité émise par les panneaux photovoltaïques est beaucoup moins importante que dans le premier cas d'étude. Pour répondre aux contraintes en émissions, l'optimiseur augmente la taille des panneaux et de l'électrolyseur et réduit la taille des réservoirs d'hydrogène.

Le stockage de l'énergie sous forme d'hydrogène est moins émetteur de gaz à effet de serre que le stockage batterie lorsqu'on raisonne en énergie stockable (gCO₂éq/kWh). Cependant, le rôle de l'hydrogène dans notre micro-réseau nous oblige à installer une grande quantité de réservoirs, ce qui contribue fortement aux émissions globales du micro-réseau. Il sera important de travailler sur l'écoconception de ces réservoirs et des électrolyseurs au moment de leur industrialisation à grande échelle pour minimiser leur impact respectif. La répartition des émissions de gaz à effet de serre des éléments du micro-réseau pour les différents dimensionnements proposés est présentée sur la figure 5.19.

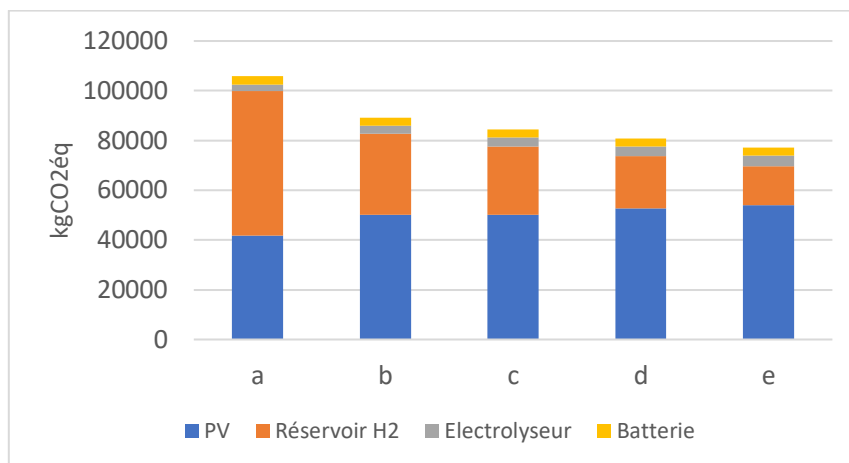


Figure 5.19 : Répartition des émissions de gaz à effet de serre des différents éléments du micro-réseau pour les différents points de dimensionnement à 0,5% LPSP

La prise de décision selon 3 critères de qualité

Pour aider à la prise de décision selon 3 critères de qualité, il est possible de tracer une surface de Pareto sur un graphique en trois dimensions. Mais ces graphiques étant difficilement lisibles, nous choisissons de présenter 5 fronts de Pareto à différents LPSP sur la figure 5.29. Le LPSP varie de 0,5 à 5 %, les émissions de CO₂ de 146 à 246 gCO₂/kWh et le LCOE de 467 à 654 €/kWh. Le point d'utopie a donc pour coordonnées (0.5%, 146 gCO₂/kWh, 467 €/kWh) et le point de dimensionnement le plus proche est présenté dans le tableau 5.19. Le lecteur peut référer à l'annexe VII s'il souhaite avoir le détail des résultats de l'ACV.

Tableau 5.19 : Dimensionnement le plus proche du point d'utopie pour la maison individuelle isolée étudiée

PV(kWc)	Liion(kWh)	PELYS(kW)	TankH ₂ (kWh)*	LCOE(€/MWh)	GES(gCO ₂ éq/kWh)	LPSP (%)
45	16	23	2096	543	186	0,90

*soit en environ 63kg d'H₂ repartis dans environ 80B50.

Nous rappelons que ce dimensionnement est obtenu dans un cadre déterministe, ce qui permet d'obtenir une idée de l'ordre de grandeur du coût de l'énergie et des émissions sans tenir compte de toutes les incertitudes qui entourent ce problème. Nous supposons que ce dimensionnement est acceptable. Le coût de l'énergie d'environ 55 centimes d'euro du kWh est assez élevé en comparaison d'une solution connectée au réseau qui est d'environ 15-20 centimes d'euros du kWh. Les émissions de gaz à effet de serre, de l'ordre de 200 gCO₂éq/kWh, sont proches de ce qu'on trouve dans la littérature pour des micro-réseaux électriques PV/éolienne/batterie dans le sud de l'Europe [Dufol-López 2011].

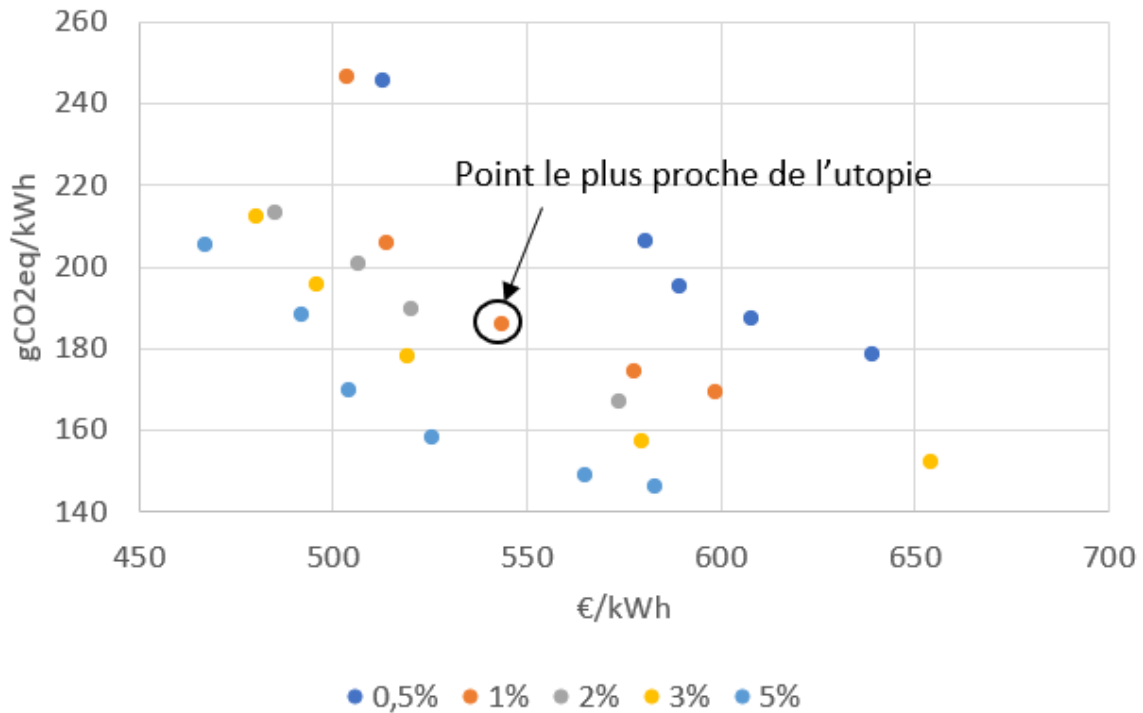


Figure 5.20 : Fronts de Pareto des solutions de dimensionnement proposées par l'optimiseur pour la maison individuelle isolée pour 5 valeurs de LPSP (0,5%, 1%, 2%, 3%, 5%)

La comparaison des émissions de GES avec des solutions énergétiques connectées au réseau

Dans la littérature, l'unité fonctionnelle utilisée est l'énergie électrique finale produite par le système. Ici, l'unité fonctionnelle est la somme de l'énergie électrique finale et de la chaleur utile produite par le système. Pour nous faire une idée de ce que 186 gCO₂/kWh représentent, nous comparons l'impact écologique de notre solution avec l'impact écologique d'habitations connectées au réseau centralisé d'électricité et de gaz qui ont les mêmes besoins énergétiques. Nous faisons l'hypothèse que la chaleur est fournie par du gaz naturel et l'électricité par le mix énergétique moyen du pays concerné dont l'inventaire de cycle de vie est disponible dans la base de données Ecoinvent.

Nous faisons l'hypothèse que le chauffage et la cuisson sont réalisés avec des rendements de 0.8 et 0.6 respectivement. Les résultats sont présentés sur la figure 5.21. La France a la particularité d'utiliser le chauffage électrique dans une partie des habitations. Dans le cas tout électrique en France, l'habitation connectée au réseau émet moins de GES que le micro-réseau grâce à la forte proportion d'énergie nucléaire dans le mix français. En dehors de ce cas particulier, le micro-réseau offre de meilleures performances en termes d'émissions de GES que les différents exemples présentés. Ce résultat permet une comparaison avec les mix énergétiques actuels qui sont cependant amenés à changer dans les 20 prochaines années.

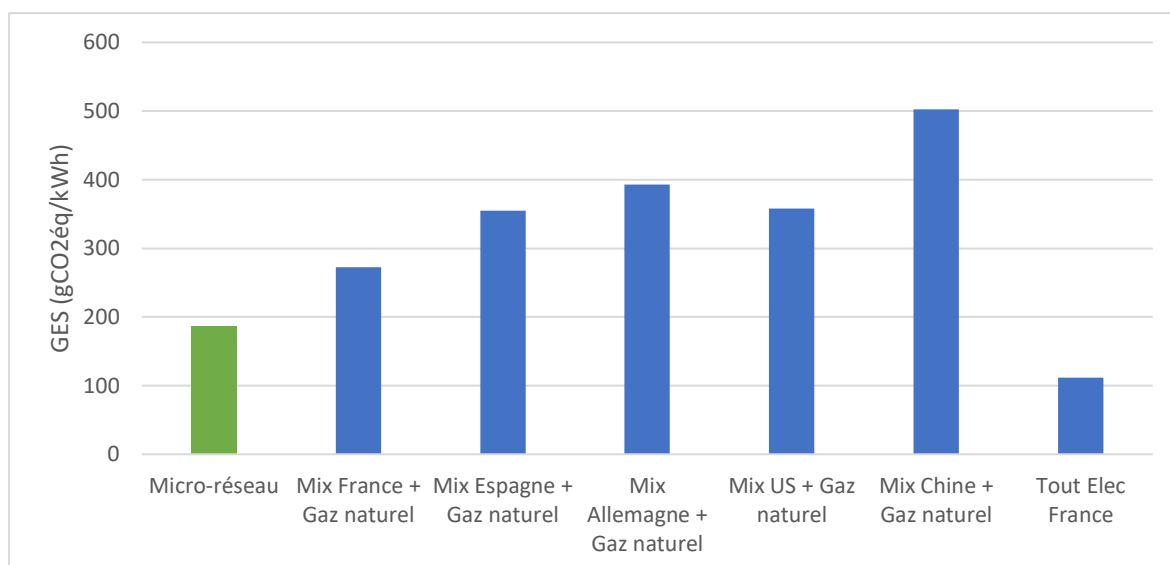


Figure 5.21 : Graphique comparant les émissions de GES du micro-réseau que nous avons dimensionné pour une application isolée avec une habitation connectée au réseau centralisé pour différents pays ayant les mêmes besoins énergétiques. Mix correspond au mix énergétique pour la production d'électricité.

Le raccordement à un réseau centralisé

Il est aussi possible d'imaginer que la maison, bien qu'autonome en énergie, soit connectée au réseau centralisé. Par exemple, nous avons estimé le revenu qui serait généré par la vente de l'énergie excédentaire produite par les panneaux dans le cadre du dimensionnement présenté dans le tableau 5.18.

A supposer que l'énergie excédentaire soit revendue 100 €/MWh sur le réseau pendant les 20 ans d'exploitation, le LCOE passerait alors à 387 €/MWh (au lieu des 543 €/MWh) et les émissions de GES seraient de 72 gCO₂/kWh (au lieu des 186 gCO₂/kWh) si l'on suppose que l'énergie vendue est utilisée en totalité. Ce résultat est extrêmement intéressant du point de vue économique et surtout écologique. Il suppose cependant le raccordement à un réseau capable d'absorber l'énergie produite en excès par les panneaux en tout temps sans savoir comment l'énergie sera utilisée une fois vendue. La façon dont l'énergie est utilisée une fois dans le réseau peut avoir un impact sur les émissions de gaz à effet de serre réelles du système.

Tableau 5.18 : Dimensionnement le plus proche du point d'utopie pour la maison individuelle considérée en faisant l'hypothèse de revendre l'énergie excédentaire produite par les panneaux à un réseau centralisé

PV(kWc)	Liion(kWh)	PELYS(kW)	TankH ₂ (kWh)*	LCOE(€/MWh)	GES(gCO ₂ éq/kWh)	LPSP(%)
45	16	23	2096	387	72	0,90

*soit en environ 63kg d'H₂ repartis dans environ 80B50.

Conclusion du Chapitre V

Cette partie nous a permis d'explorer la possibilité d'inclure de la combustion hydrogène dans un micro-réseau énergétique à source renouvelable afin de couvrir les besoins en chaleur. Pour ce faire, nous avons estimé le coût de l'énergie et les émissions de gaz à effet de serre du système pour deux applications. Le dimensionnement du micro-réseau a été réalisé à partir d'un outil développé sur Matlab et l'ensemble des modèles utilisés ont été présentés dans les chapitres II et III de ce travail. Les critères de dimensionnement considérés dans cette étude ont été le LPSP et le LCOE. L'optimisation du dimensionnement a été réalisée avec la métaheuristique clearing.

L'ACV permet d'offrir des informations d'aide à la décision intéressantes et de se rendre compte de certains résultats contre-intuitifs. Les estimations d'émission de gaz à effet de serre peuvent alimenter l'outil de dimensionnement de micro-réseau comme contrainte de dimensionnement. Le découplage puissance-énergie de la chaîne hydrogène offre un degré de liberté dans le dimensionnement qui n'existe pas pour d'autres technologies de stockage et qui peut avoir un impact positif sur les émissions de gaz à effet de serre.

L'intégration de la combustion de l'hydrogène dans des micro-réseaux renouvelables est potentiellement intéressante pour remplacer des modes d'alimentation conventionnels. Des recherches doivent cependant encore être menées pour rendre la solution compétitive : amélioration des rendements, réduction des coûts de fabrication et écoconception pour limiter les impacts écologiques. En perspective, il sera intéressant d'étudier des micro-réseaux plus complexes avec différentes sources d'énergie et en interaction avec d'autres micro-réseaux.

Conclusion générale

La volonté de réduire l'impact environnemental de notre système énergétique a entraîné, ces deux dernières décennies, le déploiement de générateurs photovoltaïques et éoliens. Mais ces technologies restent minoritaires dans un mix énergétique principalement alimenté par des ressources fossiles. L'installation de générateurs renouvelables à grande échelle est un défi immense car il implique une refonte de nos modes de gestion des matières premières (de métaux notamment) et une restructuration de nos réseaux énergétiques. En effet, les ressources renouvelables sont par nature dispersées, fluctuantes et intermittentes. Des technologies de stockage doivent y être associées pour mettre en adéquation la production et la consommation énergétique.

Parmi les technologies de stockage en développement, l'hydrogène est pressenti comme un des vecteurs énergétiques majeurs des décennies à venir. Il est souvent étudié comme moyen de stockage d'énergie électrique à travers l'étude de la « batterie hydrogène » qui résulte de l'association entre un électrolyseur, un stockage d'hydrogène et une pile à combustible. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à une autre utilisation possible de l'hydrogène : sa combustion pour fournir de la chaleur à un bâtiment. La chaleur est la forme d'énergie finale la plus utilisée dans les foyers et la combustion de l'hydrogène, qui n'émet pas de gaz à effet de serre, pourrait être une alternative intéressante aux méthodes de chauffage conventionnelles.

L'idée d'étudier à la fois un système de production et un système de stockage d'hydrogène permet une meilleure compréhension de deux composants qui peuvent être associés dans une application de stockage énergétique. Elle permet de mettre en lumière les spécificités de chacun et de développer des modèles comportementaux qui peuvent être intégrés à un outil de simulation de micro-réseau plus global. La démarche de modélisation par circuits électriques équivalents est une méthode qui consiste à modéliser un problème multiphysique par un ensemble de composants électriques en ramenant les différents phénomènes dans le domaine électrique. Elle offre un bon compromis entre compréhension de phénomènes physiques et rapidité de calcul. Elle s'inscrit dans la lignée des travaux de caractérisation et de modélisation précédemment réalisés au LAPLACE sur les piles à combustible.

Une partie importante de cette étude a été consacrée à la réalisation de travaux expérimentaux. Les outils de caractérisation employés pour l'électrolyseur sont des courbes de polarisation et des spectroscopies d'impédance électrochimique à hautes fréquences. Pour le réservoir hydrure, nous nous sommes inspirés des modèles de batteries qui s'appuient sur des courbes de tension en décharge. Par analogie, nous nous sommes appuyés sur des courbes de pression en décharge. Des campagnes d'essais ont été menées sur les deux technologies. Pour l'électrolyseur, nous avons fait varier les conditions en température et en pression et pour le réservoir hydrure, nous avons fait varier la consigne en température et la consigne de débit de sortie d'hydrogène. L'analyse et l'exploitation des résultats expérimentaux se sont faites en trois étapes :

- Etude de l'impact des conditions opératoires sur les courbes caractéristiques
- Modélisation des courbes caractéristiques avec identification paramétrique par correspondance modèle-expérience
- Evaluation du caractère prédictif des modèles et interprétation de la valeur des paramètres obtenus.

Le modèle proposé pour l'électrolyseur PEM s'est avéré concluant. Il prédit avec une grande précision le comportement des courbes de polarisation à l'intérieur du domaine expérimental exploré. Les paramètres obtenus sont proches de ceux qu'on trouve dans la littérature pour des technologies similaires, ce qui nous laisse à penser que la méthode de modélisation est cohérente. Le modèle a pu être simplifié pour faciliter son intégration dans notre simulateur de micro-réseau énergétique. La linéarisation réalisée du modèle permet une bonne estimation des performances du composant aux moyennes et hautes densités de courant. Le modèle permet de simuler le rendement global de conversion de l'électrolyseur couplé au profil de production de panneaux photovoltaïques.

La méthodologie développée dans la modélisation de l'électrolyseur a nourri directement celle du réservoir hydrure. La volonté de caractériser le réservoir sans nous appuyer sur les courbes PCT du composé intermétallique est une approche peu explorée dans la littérature. Nous pensons qu'elle pourrait être utile pour caractériser le réservoir in situ, sans avoir besoin d'en extraire un échantillon de métal. Le suivi de la pression au cours d'une décharge pour différentes consignes permet l'obtention d'une base de données riche en informations. Le modèle arrive à prédire l'allure des courbes de pression de manière satisfaisante bien que les écarts expérience-modèle soient plus importants que pour le modèle électrolyseur. Les modèles 0D qu'on trouve dans la littérature ont une précision assez similaire à notre modèle, ce qui nous rassure sur le caractère prédictif de notre modèle qui s'avère au final très original. Un travail doit encore être mené pour inclure un modèle thermique. Une fois le modèle complet, une étude sur le caractère unique du jeu de paramètres obtenu devra être réalisée à travers, par exemple, une analyse de sensibilité détaillée.

Le second grand objectif de ce manuscrit concerne le dimensionnement d'un micro-réseau énergétique qui inclut la combustion d'hydrogène. Nous avons présenté un cas d'étude classique de bâtiment isolé qui a des besoins importants en chaleur : un refuge de montagne. Nous avons détaillé les profils de consommation du refuge, les modèles technico-économiques ainsi que la méthode de dimensionnement utilisée. Nous avons fait le choix de travailler sur un problème déterministe pour minimiser les temps de calculs et obtenir un ordre de grandeur du coût et de l'impact écologique du micro-réseau. Le but ici était en effet d'évaluer l'intérêt de la combustion d'hydrogène dans un micro-réseau en comparaison de solutions énergétiques existantes. Ainsi, les hypothèses simplificatrices que nous avons posées pour simplifier le problème nous semblent cohérentes.

Le micro-réseau étudié est composé de panneaux photovoltaïques, de batteries, d'un électrolyseur, d'un réservoir hydrogène et de brûleurs d'hydrogène. Pour le refuge de montagne, les résultats de dimensionnement montrent qu'une solution conventionnelle est plus performante économiquement que le micro-réseau que nous avons proposé pour le même service. Le coût des énergies conventionnelles est aujourd'hui très bas même en tenant compte de l'acheminement des ressources par hélicoptère. Mais d'énormes incertitudes existent sur le prix de ces ressources dans les 20 années à venir et la volonté d'être autonome énergétiquement peut intéresser certains gardiens de refuges.

Ne perdant pas de vue que l'objectif principal de notre étude était de proposer des alternatives moins émettrices aux solutions de production énergétique existantes, nous avons attaché de l'importance à évaluer l'impact écologique du micro-réseau à travers des analyses de cycle de vie. Les résultats montrent que le micro-réseau est moins performant que la solution conventionnelle en termes d'émission de gaz à effet de serre. Nous tirons plusieurs conclusions de ce résultat :

- L'impact écologique des panneaux photovoltaïques dans le micro-réseau renouvelable est important pour deux raisons : le faible coût des panneaux pousse l'optimiseur à surdimensionner leur installation et la production de panneaux peut être très émettrice de CO₂.

- L'impact écologique du stockage hydrogène n'est pas négligeable.
- Une partie de l'énergie potentiellement produite par les panneaux est perdue pour deux raisons : le refuge n'est ouvert que 6 mois dans l'année et le surdimensionnement des panneaux entraîne des heures durant lesquels le micro-réseau ne peut pas absorber toute la puissance potentiellement produite.
- Le rendement global de la chaîne de conversion énergétique a un impact important sur la taille des composants du micro-réseau et donc sur leurs émissions de GES.

Nous avons utilisé une méthodologie de dimensionnement similaire pour une maison individuelle isolée, mais nous avons inclus, pour cette seconde étude, les émissions de gaz à effet de serre dans les contraintes de dimensionnement. A l'issue de la phase de dimensionnement, nous avons retenu une solution de dimensionnement proposée par l'optimiseur à l'aide de l'analyse d'un front de Pareto et avons comparé son impact écologique avec une maison individuelle connectée réseau pour différents pays. Les résultats semblent montrer que le micro-réseau renouvelable incluant de la combustion hydrogène peut permettre une réduction des émissions de GES pour les applications domestiques. Les pertes énergétiques restent cependant importantes et la connexion avec un réseau central capable d'absorber l'énergie excédentaire serait bénéfique économiquement et en termes d'émissions. En perspective, il sera intéressant d'inclure d'autres indicateurs environnementaux à nos études.

Au final, nos travaux se sont placés à l'interface entre la caractérisation de solutions de production et de stockage d'hydrogène et le dimensionnement de micro-réseaux énergétiques. Le développement des modèles par analogies électriques de l'électrolyseur et du réservoir hydrure a permis une compréhension globale des systèmes étudiés. Ces modèles viennent compléter la bibliothèque de modèles utilisés au sein du laboratoire LAPLACE pour réaliser des simulations de systèmes énergétiques. Les analyses de cycles de vie nous ont permis de nous rendre compte de l'importance de l'estimation de l'impact écologique des solutions que nous avons proposées. Cela nous a confortés dans l'idée que la combustion de l'hydrogène pourrait, dans certaines applications, aider à réduire les émissions de gaz à effet de serre provoquées par nos systèmes de chauffage. Les nombreux cas de figure envisageables offrent de belles perspectives en termes de nouvelles études et de valorisation des modèles et approches méthodologiques que nous avons proposés dans cette thèse.

Références

Références Introduction générale

- [Bardi 2009] Bardi, Ugo, et Alessandro Lavacchi. « A Simple Interpretation of Hubbert's Model of Resource Exploitation ». *Energies* 2, n° 3 (13 août 2009): 646-61. <https://doi.org/10.3390/en20300646>.
- [Campbell 1998] Campbell, Colin J, et Jean H Laherrère. « Global Production of Conventional Oil Will Begin to Decline Sooner than Most People Think, Probably within 10 Years », *Scientific American*, Mars 1998, 9.
- [Cho 2015] Cho, Jaephil, Sookyung Jeong, et Youngsik Kim. « Commercial and Research Battery Technologies for Electrical Energy Storage Applications ». *Progress in Energy and Combustion Science* 48 (juin 2015): 84-101. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.01.002>.
- [Deschamps 2019] Deschamps Johnny, « Filière hydrogène : principaux verrous et intérêt du Power to Gas ». *Techniques de l'ingénieur*, Juin 2019, 13.
- [Gür 2018] Gür Turgut M., « Review of Electrical Energy Storage Technologies, Materials and Systems: *Challenges and Prospects for Large-Scale Grid Storage* ». *Energy & Environmental Science*, 2018
- [Hvelplund 2017] Hvelplund, Frede, Poul Alberg Østergaard, et Niels I. Meyer. « Incentives and Barriers for Wind Power Expansion and System Integration in Denmark ». *Energy Policy* 107 (août 2017): 573-84. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2017.05.009>.
- [IPCC 2018] IPCC, Global Warming of 1.5°C, 2018, <https://www.ipcc.ch/sr15/>
- [de Koning 2013] Koning, Arjan de, René Kleijn, Gjalt Huppes, Benjamin Sprecher, Guus van Engelen, et Arnold Tukker. « Metal Supply Constraints for a Low-Carbon Economy? » *Resources, Conservation and Recycling* 129 (février 2018): 202-8. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.10.040>.
- [Moreau 2019] Moreau, Vincent, Piero Dos Reis, et François Vuille. « Enough Metals? Resource Constraints to Supply a Fully Renewable Energy System ». *Resources* 8, n° 1 (31 janvier 2019): 29. <https://doi.org/10.3390/resources8010029>.
- [SEI 2020] SEI et OXFAM, The Carbon Inequality Era, Joint Research Paper, September 2020, lien url : <https://www.sei.org/publications/the-carbon-inequality-era/>
- [Sverdrup 2017] Sverdrup, Harald U., Kristin Vala Ragnarsdottir, et Deniz Koca. « An Assessment of Metal Supply Sustainability as an Input to Policy: Security of Supply Extraction Rates, Stocks-in-Use, Recycling, and Risk of Scarcity ». *Journal of Cleaner Production* 140 (janvier 2017): 359-72. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.06.085>.

[Turconi 2013] Turconi, Roberto, Alessio Boldrin, et Thomas Astrup. « Life Cycle Assessment (LCA) of Electricity Generation Technologies: Overview, Comparability and Limitations ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 28 (décembre 2013): 555-65. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.013>.

Ressources Web

[Web DATA] <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption>

[Web GOUV] <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lempreinte-carbone-des-francais-reste-stable>

[Web IEA] <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>

[Web IEA2] <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/world-gross-electricity-production-by-source-2018>

[Web LEXPRESS] https://www.lexpress.fr/actualite/societe/environnement/2019-l-annee-de-la-prise-de-conscience-climatique_2112440.html

Références Chapitre I

- [Alavi 17] Alavi, Farid, et al. « Fuel Cell Cars in a Microgrid for Synergies between Hydrogen and Electricity Networks ». *Applied Energy*, vol. 192, avril 2017, p. 296-304. DOI.org (Crossref), doi:[10.1016/j.apenergy.2016.10.084](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.10.084).
- [Alipour 15] Alipour, Manijeh, et al. « Stochastic Scheduling of Renewable and CHP-Based Microgrids ». *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, vol. 11, n° 5, octobre 2015, p. 1049-58. DOI.org (Crossref), doi:[10.1109/TII.2015.2462296](https://doi.org/10.1109/TII.2015.2462296).
- [Arlt 17] Arlt, Marie-Louise, et al. « Hydrogen Storage Applications in Industrial Microgrids ». 2017 IEEE Green Energy and Smart Systems Conference (IGESSC), IEEE, 2017, p. 1-6. DOI.org (Crossref), doi:[10.1109/IGESC.2017.8283465](https://doi.org/10.1109/IGESC.2017.8283465).
- [Beshr 18] Beshr, Eman Hassan, et al. « Novel Optimization Technique of Isolated Microgrid with Hydrogen Energy Storage ». *PLoS ONE* 13, 2018, DOI.org (Crossref), doi:<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0193224>
- [Bolívar 16] Bolívar Jaramillo, Lucas, et Anke Weidlich. « Optimal Microgrid Scheduling with Peak Load Reduction Involving an Electrolyzer and Flexible Loads ». *Applied Energy*, vol. 169, mai 2016, p. 857-65. DOI.org (Crossref), doi:[10.1016/j.apenergy.2016.02.096](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.02.096).
- [Cecilia 20] Cecilia, Andreu, et al. « Optimal Energy Management in a Standalone Microgrid, with Photovoltaic Generation, Short-Term Storage, and Hydrogen Production ». *Energies*, vol. 13, n° 6, mars 2020, p. 1454. DOI.org (Crossref), doi:[10.3390/en13061454](https://doi.org/10.3390/en13061454).
- [Chen 16] Chen, Tsai-Yi, Der-Ray Huang, et Albert Ying-Je Huang. « An Empirical Study on the Public Perception and Acceptance of Hydrogen Energy in Taiwan ». *International Journal of Green Energy* 13, n° 15 (7 décembre 2016): 1579-84. <https://doi.org/10.1080/15435075.2016.1206010>.
- [Clegg 15] Clegg, Stephen, et Pierluigi Mancarella. « Integrated Modeling and Assessment of the Operational Impact of Power-to-Gas (P2G) on Electrical and Gas Transmission Networks ». *IEEE Transactions on Sustainable Energy*, vol. 6, n° 4, octobre 2015, p. 1234-44. DOI.org (Crossref), doi:[10.1109/TSTE.2015.2424885](https://doi.org/10.1109/TSTE.2015.2424885).
- [Khan 15] Khan, Ayesha et Khan Rabia, « Cost Optimization of Hybrid Microgrid Using Solar PV, Fuel Cell and Diesel Generator in HOMER». 2018 International Conference on Energy Conservation and Efficiency (ICECE), p. 5.
- [Dagdougui 16] Dagdougui, Hanane, et al. « Modeling and Optimal Operation of a University Campus Microgrid ». 2016 IEEE Power and Energy Society General Meeting (PESGM), IEEE, 2016, p. 1-5. DOI.org (Crossref), doi:[10.1109/PESGM.2016.7741207](https://doi.org/10.1109/PESGM.2016.7741207).
- [Dawood 20] Dawood, Furat, et al. « Stand-Alone Microgrid with 100% Renewable Energy: A Case Study with Hybrid Solar PV-Battery-Hydrogen ». *Sustainability*, vol. 12, n° 5, mars 2020, p. 2047. DOI.org (Crossref), doi:[10.3390/su12052047](https://doi.org/10.3390/su12052047).
- [Dufo 08] Dufo-López, Rodolfo, et José L. Bernal-Agustín. « Multi-Objective Design of PV–Wind–Diesel–Hydrogen–Battery Systems ». *Renewable Energy*, vol. 33, n° 12, décembre 2008, p. 2559-72. DOI.org (Crossref), doi:[10.1016/j.renene.2008.02.027](https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.02.027).

- [Fumey 16] Fumey, B., S. Stoller, R. Fricker, R. Weber, V. Dorer, et U.F. Vogt. « Development of a Novel Cooking Stove Based on Catalytic Hydrogen Combustion ». *International Journal of Hydrogen Energy* 41, n° 18 (mai 2016): 7494-99. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.134>.
- [Gabrielli 18] Gabrielli, Paolo. « Optimal Design of Multi-Energy Systems with Seasonal Storage ». *Applied Energy*, 2018, p. 17.
- [Garcia 15] Garcia-Torres, Felix, et Carlos Bordons. « Optimal Economical Schedule of Hydrogen-Based Microgrids With Hybrid Storage Using Model Predictive Control ». *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 62, n° 8, août 2015, p. 5195-207. DOI.org (Crossref), doi:[10.1109/TIE.2015.2412524](https://doi.org/10.1109/TIE.2015.2412524).
- [Gersen 20] Gersen S, Darmeveil H. « Domestic hydrogen boilers in practice: enabling the use of hydrogen in the built environment». IGRC2020 MUSCAT, 2020;8.
- [Giannakoudis 10] Giannakoudis, Garyfallos, et al. « Optimum Design and Operation under Uncertainty of Power Systems Using Renewable Energy Sources and Hydrogen Storage ». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, n° 3, février 2010, p. 872-91. DOI.org (Crossref), doi:[10.1016/j.ijhydene.2009.11.044](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.044).
- [Gray 20] H21, Exploring the evidence on potential issues associated with trialling hydrogen heating in communities, 2020, lien web : https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/945286/potential-issues-associated-with-trialling-hydrogen-heating-in-communities.pdf
- [Haghi 17] Haghi, Ehsan, et al. « Economic Analysis of Hydrogen Production in Context of a Microgrid ». 2017 IEEE International Conference on Smart Energy Grid Engineering (SEGE), IEEE, 2017, p. 79-84. DOI.org (Crossref), doi:[10.1109/SEGE.2017.8052780](https://doi.org/10.1109/SEGE.2017.8052780).
- [Han 19] Han, Ying, et al. « Hierarchical Energy Management for PV/Hydrogen/Battery Island DC Microgrid ». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n° 11, février 2019, p. 5507-16. DOI.org (Crossref), doi:[10.1016/j.ijhydene.2018.08.135](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.135).
- [Huijts 18] Huijts, Nicole M.A. « The Emotional Dimensions of Energy Projects: Anger, Fear, Joy and Pride about the First Hydrogen Fuel Station in the Netherlands ». *Energy Research & Social Science* 44 (octobre 2018): 138-45. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2018.04.042>.
- [Hussain 16] Hussain, Akhtar, et al. « Robust Optimization-Based Scheduling of Multi-Microgrids Considering Uncertainties ». *Energies*, vol. 9, n° 4, avril 2016, p. 278. DOI.org (Crossref), doi:[10.3390/en9040278](https://doi.org/10.3390/en9040278).
- [Konstantinopoulos 18] Konstantinopoulos, Stavros A., et al. « Optimal Management of Hydrogen Storage in Stochastic Smart Microgrid Operation ». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, n° 1, janvier 2018, p. 490-99. DOI.org (Crossref), doi:[10.1016/j.ijhydene.2017.06.116](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.116).

- [Li 17] Li, Bei, et al. « Sizing of a Stand-Alone Microgrid Considering Electric Power, Cooling/Heating, Hydrogen Loads and Hydrogen Storage Degradation ». *Applied Energy*, vol. 205, novembre 2017, p. 1244-59. DOI.org (Crossref), doi:[10.1016/j.apenergy.2017.08.142](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.142).
- [Liang 18] Zhirui Liang et al. « Design and Comparison of Scheduling Schemes for Grid-Connected Hybrid PV-Hydrogen-Battery Microgrid». 2018 the 6th IEEE International Conference on Smart Energy Grid Engineering.
- [Luo 19] Luo, Qing-he, et al. « Experimental Investigation of Combustion Characteristics and NOx Emission of a Turbocharged Hydrogen Internal Combustion Engine ». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n° 11, février 2019, p. 5573-84.
- [Macedo 15] Macedo, M. N. Q., et al. « Demand Side Management Using Artificial Neural Networks in a Smart Grid Environment ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 41, janvier 2015, p. 128-33. DOI.org (Crossref), doi:[10.1016/j.rser.2014.08.035](https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.035).
- [Melaina 15] Melaina et Eichman. *Hydrogen Energy Storage: Grid and Transportation Services*, NREL, février 2015 p. 66.
- [Mendes 16] Mendes, Paulo R. C., et al. « Energy Management of an Experimental Microgrid Coupled to a V2G System ». *Journal of Power Sources*, vol. 327, septembre 2016, p. 702-13. DOI.org (Crossref), doi:[10.1016/j.jpowsour.2016.07.076](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.076).
- [Monforti 20] Monforti Ferrario, Andrea, et al. « Hydrogen vs. Battery in the Long-Term Operation. A Comparative Between Energy Management Strategies for Hybrid Renewable Microgrids ». *Electronics*, vol. 9, n° 4, avril 2020, p. 698. DOI.org (Crossref), doi:[10.3390/electronics9040698](https://doi.org/10.3390/electronics9040698).
- [Niknam 15] Niknam, Taher, et al. « Impact of Hydrogen Production and Thermal Energy Recovery of PEMFCPPs on Optimal Management of Renewable Microgrids ». *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, vol. 11, n° 5, octobre 2015, p. 1190-97. DOI.org (Crossref), doi:[10.1109/TII.2015.2475715](https://doi.org/10.1109/TII.2015.2475715).
- [Nojavan 20] Nojavan, Sayyad. « Risk-Constrained Scheduling of a CHP-Based Microgrid Including Hydrogen Energy Storage Using Robust Optimization Approach». *International Journal of Hydrogen Energy*, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.227>
- [Scott 19] Scott, Matthew, et Gareth Powells. « Sensing Hydrogen Transitions in Homes through Social Practices: Cooking, Heating, and the Decomposition of Demand ». *International Journal of Hydrogen Energy* 45, n° 7 (février 2020): 3870-82. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.025>.
- [Scott 20] Scott, Matthew, et Gareth Powells. « Towards a New Social Science Research Agenda for Hydrogen Transitions: Social Practices, Energy Justice, and Place Attachment ». *Energy Research & Social Science* 61 (mars 2020): 101346. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2019.101346>.
- [Serra 20] Serra, Fabio, et al. « Optimal Integration of Hydrogen-Based Energy Storage Systems in Photovoltaic Microgrids: A Techno-Economic Assessment ». *Energies*, vol. 13, n° 16, août 2020, p. 4149. DOI.org (Crossref), doi:[10.3390/en13164149](https://doi.org/10.3390/en13164149).

- [Singh 20] Singh, Shailendra, et al. « Operation and Control of a Hybrid Photovoltaic-Diesel-Fuel Cell System Connected to Micro-Grid ». 2012 IEEE Fifth Power India Conference, IEEE, 2012, p. 1-6. DOI.org (Crossref), doi:[10.1109/PowerI.2012.6479550](https://doi.org/10.1109/PowerI.2012.6479550).
- [Topriska 16] Topriska Evangelia Vasiliki, Experimental and computational study of a solar powered hydrogen production system for domestic cooking applications in developing economies, Thèse, College of Engineering, Design, and Physical Sciences, Brunel University London 2016.
- [Vidyanandan 12] Vidyanandan, K. V. « Frequency Regulation in Microgrid Using Wind; Fuel Cell; Diesel Generator ». 2012 IEEE Power and Energy Society General Meeting, IEEE, 2012, p. 1-8. DOI.org (Crossref), doi:[10.1109/PESGM.2012.6344703](https://doi.org/10.1109/PESGM.2012.6344703).
- [Zhang 14] Zhang, Linfeng, et al. « Energy Management in a Microgrid with Distributed Energy Resources ». Energy Conversion and Management, vol. 78, février 2014, p. 297-305. DOI.org (Crossref), doi:[10.1016/j.enconman.2013.10.065](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.10.065).
- [Zhang 20] Zhang, Yong. « Decentralized Coordination Control of PV Generators, Storage Battery, Hydrogen Production Unit and Fuel Cell in Islanded DC Microgrid ». International Journal of Hydrogen Energy, Janvier 2020 p. 14.
- [Zhu 20] Zhu, Dafeng, et al. « Energy Trading in Microgrids for Synergies among Electricity, Hydrogen and Heat Networks ». Applied Energy, vol. 272, août 2020, p. 115225. DOI.org (Crossref), doi:[10.1016/j.apenergy.2020.115225](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115225).
- [H21 16] Northern Gas Network, H21 project : Leeds City Gate report, 2016, 371 p., lien web : <https://www.h21.green/wp-content/uploads/2019/01/H21-Leeds-City-Gate-Report.pdf>
- [H21 18] Northern Gas Network, H21 project : North of England report, 2018, 544p., lien web : <https://www.h21.green/wp-content/uploads/2019/01/H21-NoE-PRINT-PDF-FINAL-1.pdf>
- [DNVGL 20] Development of domestic hydrogen boilers

Resources Web

- [Web IEA] <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>
- [Web Moniteur] <https://www.lemoniteur.fr/article/la-premiere-chaudiere-a-hydrogene-domestique-est-en-service-depuis-le-25-juin.2049290>
- [Web GOUV] www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr
- [Web ProBui] [UK's first hydrogen heating demonstration takes place - Professional Builder \(probuildermag.co.uk\)](http://probuildermag.co.uk)
- [Web DNVGL] <https://www.dnvgl.com/oilgas/perspectives/heating-dutch-homes-with-hydrogen.html#:~:text=Homes%20in%20the%20Netherlands%20are,could%20help%20to%20decarbonize%20heating>.

[Web Kiwa] <https://www.kiwa.com/en/media/news/2019/study-by-kiwa-and-stedin-dutch-village-stad-aan-t-haringvliet-can-switch-to-green-hydrogen/>

[Web EMPA] <https://www.empa.ch/web/self/hydrogen-cooker>

[Web WHO] <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/household-air-pollution-and-health>

Références Chapitre II

- [Deshmukh 08] Deshmukh, Sachin S., et Robert F. Boehm. « Review of Modeling Details Related to Renewably Powered Hydrogen Systems ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, n° 9, décembre 2008, p. 2301-30. DOI.org (Crossref), doi:[10.1016/j.rser.2007.06.008](https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.06.008).
- [Guinot 13] Guinot, B., Y. Bultel, F. Montignac, D. Riu, E. Pinton, et I. Noirot-Le Borgne. « Economic Impact of Performances Degradation on the Competitiveness of Energy Storage Technologies – Part 1: Introduction to the Simulation-Optimization Platform ODYSSEY and Elements of Validation on a PV-Hydrogen Hybrid System ». *International Journal of Hydrogen Energy* 38, n° 35 (novembre 2013): 15219-32. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.125>.
- [Ipsakis 09] Ipsakis, Dimitris, et al. « Power Management Strategies for a Stand-Alone Power System Using Renewable Energy Sources and Hydrogen Storage ». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n° 16, août 2009, p. 7081-95. DOI.org (Crossref), doi:[10.1016/j.ijhydene.2008.06.051](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.06.051).
- [Lorenz 11] Lorenz, Elke, et al. « Regional PV Power Prediction for Improved Grid Integration ». *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 19, n° 7, novembre 2011, p. 757-71. DOI.org (Crossref), doi:[10.1002/pip.1033](https://doi.org/10.1002/pip.1033).
- [Loutzenhiser 07] Loutzenhiser, P. G., et al. « Empirical Validation of Models to Compute Solar Irradiance on Inclined Surfaces for Building Energy Simulation ». *Solar Energy*, 2007, p. 14.
- [Maxwell 87] Maxwell Eugene, *A quasi-Physical Model for Converting Hourly Global Horizontal to Direct Normal Insolation*, Solar Energy Research Institute, 1987
- [Reindl 90] Reindl, Beckman et Duffie « Evaluation of Hourly Tilted Surface Radiation Models ». *Solar Energy*, vol.45, No1, pp 9-17, 1990
- [Reda 08] Reda, I., et A. Andreas. *Solar Position Algorithm for Solar Radiation Applications (Revised)*. NREL/TP-560-34302, 15003974, 1 janvier 2008, p. NREL/TP-560-34302, 15003974. DOI.org (Crossref), doi:[10.2172/15003974](https://doi.org/10.2172/15003974).
- [Tremblay 09] Tremblay, Olivier, et Louis-A. Dessaint. « Experimental Validation of a Battery Dynamic Model for EV Applications ». *World Electric Vehicle Journal*, vol. 3, n° 2, juin 2009, p. 289-98. DOI.org (Crossref), doi:[10.3390/wevj3020289](https://doi.org/10.3390/wevj3020289).
- [Topriska 16] Topriska Evangelia Vasiliki, *Experimental and computational study of a solar powered hydrogen production system for domestic cooking applications in developing economies*, Thèse, College of Engineering, Design, and Physical Sciences, Brunel University London 2016

Références Chapitre III

- [Abdin 2015] Abdin, Z., C.J. Webb, et E. MacA. Gray. « Modelling and Simulation of a Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyser Cell ». *International Journal of Hydrogen Energy* 40, n° 39 (octobre 2015): 13243-57. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.129>.
- [Agbli 2011] Agbli, K.S., M.C. Péra, D. Hissel, O. Rallières, C. Turpin, et I. Doumbia. « Multiphysics Simulation of a PEM Electrolyser: Energetic Macroscopic Representation Approach ». *International Journal of Hydrogen Energy* 36, n° 2 (janvier 2011): 1382-98. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.10.069>.
- [Awasthi 2011] Awasthi, A., Keith Scott, et S. Basu. « Dynamic Modeling and Simulation of a Proton Exchange Membrane Electrolyzer for Hydrogen Production ». *International Journal of Hydrogen Energy* 36, n° 22 (novembre 2011): 14779-86. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.045>.
- [Brown 2008] Brown, Tim M., Jacob Brouwer, G. Scott Samuelsen, Franklin H. Holcomb, et Joel King. « Dynamic First Principles Model of a Complete Reversible Fuel Cell System ». *Journal of Power Sources* 182, n° 1 (juillet 2008): 240-53. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.03.077>.
- [Carmo 2013] Carmo, Marcelo, et al. « A Comprehensive Review on PEM Water Electrolysis ». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no 12, avril 2013, p. 4901-34. DOI.org (Crossref), doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
- [Choi 2004] Choi, P. « A Simple Model for Solid Polymer Electrolyte (SPE) Water Electrolysis ». *Solid State Ionics* 175, n° 1-4 (novembre 2004): 535-39. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.01.076>.
- [Costa 2009] Costa Lopes, Francisco da, et Edson H. Watanabe. « Experimental and Theoretical Development of a PEM Electrolyzer Model Applied to Energy Storage Systems ». In *2009 Brazilian Power Electronics Conference*, 775-82. Bonito-Mato Grosso do Sul, Brazil: IEEE, 2009. <https://doi.org/10.1109/COBEP.2009.5347619>.
- [Dale 2008] Dale, N.V., M.D. Mann, et H. Salehfar. « Semiempirical Model Based on Thermodynamic Principles for Determining 6kW Proton Exchange Membrane Electrolyzer Stack Characteristics ». *Journal of Power Sources* 185, n° 2 (décembre 2008): 1348-53. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.054>.
- [David 2019] David, Martín, et al. « Advances in Alkaline Water Electrolyzers: A Review ». *Journal of Energy Storage*, vol. 23, juin 2019, p. 392-403. DOI.org (Crossref), doi:[10.1016/j.est.2019.03.001](https://doi.org/10.1016/j.est.2019.03.001).
- [Espinosa 2018] Espinosa-López, Manuel, et al. « Modelling and Experimental Validation of a 46 KW PEM High Pressure Water Electrolyzer ». *Renewable Energy*, vol. 119, avril 2018, p. 160-73. DOI.org (Crossref), doi:[10.1016/j.renene.2017.11.081](https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.11.081).

- [Fontes 2005] Fontes, Guillaume. « Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l'étude des interactions avec les convertisseurs statiques. » Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2005, p. 219, disponible sur <https://oatao.univ-toulouse.fr/7271/1/fontes.pdf>
- [García 2012] García-Valverde, R., et al. « Simple PEM Water Electrolyser Model and Experimental Validation ». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no 2, janvier 2012, p. 1927-38. DOI.org (Crossref), doi:10.1016/j.ijhydene.2011.09.027.
- [Gorgun 2006] Gorgun, H. « Dynamic Modelling of a Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyzer ». *International Journal of Hydrogen Energy* 31, n° 1 (janvier 2006): 29-38. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.04.001>.
- [Grigoriev 2010] Grigoriev, S. A., A. A. Kalinnikov, P. Millet, V. I. Poremsky, et V. N. Fateev. « Mathematical Modeling of High-Pressure PEM Water Electrolysis ». *Journal of Applied Electrochemistry* 40, n° 5 (mai 2010): 921-32. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-0031-z>.
- [Hammoudi 2012] Hammoudi, M., C. Henao, K. Agbossou, Y. Dubé, et M.L. Doumbia. « New Multi-Physics Approach for Modelling and Design of Alkaline Electrolyzers ». *International Journal of Hydrogen Energy* 37, n° 19 (octobre 2012): 13895-913. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.015>.
- [Han 2015] Han, Bo, Stuart M. Steen, Jingke Mo, et Feng-Yuan Zhang. « Electrochemical Performance Modeling of a Proton Exchange Membrane Electrolyzer Cell for Hydrogen Energy ». *International Journal of Hydrogen Energy* 40, n° 22 (juin 2015): 7006-16. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.164>.
- [Henao 2014] Henao, Christian, Kodjo Agbossou, Mhamed Hammoudi, Yves Dubé, et Alben Cardenas. « Simulation Tool Based on a Physics Model and an Electrical Analogy for an Alkaline Electrolyser ». *Journal of Power Sources* 250 (mars 2014): 58-67. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.086>.
- [Ito 2011] Ito, Hiroshi, et al. « Properties of Nafion Membranes under PEM Water Electrolysis Conditions ». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, n° 17, août 2011, p. 10527-40. DOI.org (Crossref), doi:10.1016/j.ijhydene.2011.05.127.
- [Kim 2013] Kim, Huiyong, Mikyoung Park, et Kwang Soon Lee. « One-Dimensional Dynamic Modeling of a High-Pressure Water Electrolysis System for Hydrogen Production ». *International Journal of Hydrogen Energy* 38, n° 6 (février 2013): 2596-2609. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.006>.
- [Labach 2017] Labach, I., et al. « Steady-State Semi-Empirical Model of a Single Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) at Varying Operating Conditions ». *Fuel Cells*, vol. 17, n° 2, avril 2017, p. 166-77. DOI.org (Crossref), doi:10.1002/fuce.201600074.

- [Lebbal 2009] Lebbal, M. E., et S. Lecœuche. « Identification and Monitoring of a PEM Electrolyser Based on Dynamical Modelling ». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n° 14, juillet 2009, p. 5992-99. DOI.org (Crossref), doi:[10.1016/j.ijhydene.2009.02.003](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.02.003).
- [Marangio 2009] Marangio, F., et al. « Theoretical Model and Experimental Analysis of a High Pressure PEM Water Electrolyser for Hydrogen Production ». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n° 3, février 2009, p. 1143-58. DOI.org (Crossref), doi:[10.1016/j.ijhydene.2008.11.083](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.083).
- [Martinson 2014] Martinson, C.A., van Schoor G., Uren K.R., Bessarabov D., « Characterisation of a PEM Electrolyser Using the Current Interrupt Method ». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, avril 2014, p.20865-20878. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.09.153.
- [Millet 2007] P. Millet. Electrolyseurs de l'eau à membrane acide. Technique de l'ingénieur J4810. 2007.
- [Neyerlin 2006] Neyerlin, K. C., Wenbin Gu, et al. « Determination of Catalyst Unique Parameters for the Oxygen Reduction Reaction in a PEMFC ». *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, n° 10, 2006, p. A1955. DOI.org (Crossref), doi:[10.1149/1.2266294](https://doi.org/10.1149/1.2266294).
- [Neyerlin 2005] Neyerlin, K. C., Hubert A. Gasteiger, et al. « Effect of Relative Humidity on Oxygen Reduction Kinetics in a PEMFC ». *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, n° 6, 2005, p. A1073. DOI.org (Crossref), doi:[10.1149/1.1897368](https://doi.org/10.1149/1.1897368).
- [Ni 2008] Ni, Meng, Michael K.H. Leung, et Dennis Y.C. Leung. « Energy and Exergy Analysis of Hydrogen Production by a Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyzer Plant ». *Energy Conversion and Management* 49, n° 10 (octobre 2008): 2748-56. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.03.018>.
- [Rabih 2008] Rabih, Samer. « Contribution à la modélisation de systèmes réversibles de types électrolyseur et pile à hydrogène en vue de leur couplage aux générateurs photovoltaïques », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 183 p.
- [Rallières 2011] Rallières, Olivier. « Modélisation et caractérisation de Piles A Combustible et Electrolyseurs PEM ». Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2011, 279p., disponible sur <https://oatao.univ-toulouse.fr/8582/>
- [Roy 2006] Roy, A, S Watson, et D Infield. « Comparison of Electrical Energy Efficiency of Atmospheric and High-Pressure Electrolysers ». *International Journal of Hydrogen Energy* 31, n° 14 (novembre 2006): 1964-79. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.01.018>.
- [Sawada 2008] Sawada, S., T. Yamaki, T. Maeno, M. Asano, A. Suzuki, T. Terai, et Y. Maekawa. « Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis Systems for Hydrogen Production Based on Our Newly Developed Membranes, Part I: Analysis of Voltage–Current Characteristics ». *Progress in Nuclear Energy* 50, n° 2-6 (mars 2008): 443-48. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2007.11.029>.

- [Shen 2011] Shen, Muzhong, Nick Bennett, Yulong Ding, et Keith Scott. « A Concise Model for Evaluating Water Electrolysis ». *International Journal of Hydrogen Energy* 36, n° 22 (novembre 2011): 14335-41. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.029>.
- [Shiva 2019] Shiva Kumar, S., et V. Himabindu. « Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis – A Review ». *Materials Science for Energy Technologies*, vol. 2, n° 3, décembre 2019, p. 442-54. *DOI.org (Crossref)*, doi:[10.1016/j.mset.2019.03.002](https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002).
- [Springer 1991] Springer, T. E., T. A. Zawodzinski, et S. Gottesfeld. « Polymer Electrolyte Fuel Cell Model ». *Journal of The Electrochemical Society* 138, n° 8 (1 août 1991): 2334-42. <https://doi.org/10.1149/1.2085971>.
- [Vincent 2018] Vincent, Immanuel, et Dmitri Bessarabov. « Low Cost Hydrogen Production by Anion Exchange Membrane Electrolysis: A Review ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, janvier 2018, p. 1690-704. *DOI.org (Crossref)*, doi:[10.1016/j.rser.2017.05.258](https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.258).
- [Wang 2020] Wang, Yi, et al. « Degradation of Solid Oxide Electrolysis Cells: Phenomena, Mechanisms, and Emerging Mitigation Strategies—A Review ». *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 55, octobre 2020, p. 35-55. *DOI.org (Crossref)*, doi:[10.1016/j.jmst.2019.07.026](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.026).
- [Ursúa 2012] Ursúa, Alfredo, et Pablo Sanchis. « Static–Dynamic Modelling of the Electrical Behaviour of a Commercial Advanced Alkaline Water Electrolyser ». *International Journal of Hydrogen Energy* 37, n° 24 (décembre 2012): 18598-614. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.125>.
- [Zhang 2012] Zhang, Houcheng, Shanhe Su, Guoxing Lin, et Jincan Chen. « Efficiency Calculation and Configuration Design of a PEM Electrolyzer System for Hydrogen Production ». *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012): 16.

Ressources Web

- [Web CMA-ES] <http://www.cmap.polytechnique.fr/~nikolaus.hansen/cmaapplications.pdf>
- [Hansen CMA-ES] Hansen Nikolaus, « The CMA Evolution Strategy: A Tutorial », Inria, Research centre Saclay-Ile-de-France, Université Paris-Saclay, LRI, disponible sur <https://hal.inria.fr/hal-01297037/document>
- [Web HYDRO] https://hydrogeneurope.eu/sites/default/files/2019-09/2019Q3_HYDROGENICS_Renewable%20Hydrogen-compressed.pdf
- [Web H2PEM2GAS] <https://hpem2gas.eu/wp-content/uploads/2019/02/1-Antonino-s.-Arico-Workshop-in-Emden-FCH-JU-HPem2GAS-Antonino-Arico-final.pdf>.

Références Chapitre IV

- [Aceves 2010] Aceves, Salvador M., Francisco Espinosa-Loza, Elias Ledesma-Orozco, Timothy O. Ross, Andrew H. Weisberg, Tobias C. Brunner, et Oliver Kircher. « High-Density Automotive Hydrogen Storage with Cryogenic Capable Pressure Vessels ». *International Journal of Hydrogen Energy* 35, n° 3 (février 2010): 1219-26. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.069>.
- [Ahluwalia 2018] Ahluwalia, R.K., J.K. Peng, H.S. Roh, T.Q. Hua, C. Houchins, et B.D. James. « Supercritical Cryo-Compressed Hydrogen Storage for Fuel Cell Electric Buses ». *International Journal of Hydrogen Energy* 43, n° 22 (mai 2018): 10215-31. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.113>.
- [Barthelemy 2017] Barthelemy, H., M. Weber, et F. Barbier. « Hydrogen Storage: Recent Improvements and Industrial Perspectives ». *International Journal of Hydrogen Energy* 42, n° 11 (mars 2017): 7254-62. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.178>.
- [Bellosta 2019] Bellosta von Colbe, Jose, Jose-Ramón Ares, Jussara Barale, Marcello Baricco, Craig Buckley, Giovanni Capurso, Noris Gallandat, et al. « Application of Hydrides in Hydrogen Storage and Compression: Achievements, Outlook and Perspectives ». *International Journal of Hydrogen Energy* 44, n° 15 (mars 2019): 7780-7808. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.104>.
- [Bielmann 2011] Bielmann, M. « Seasonal Energy Storage System Based on Hydrogen for Self Sufficient Living ». *Journal of Power Sources*, 2011, 7.
- [Blach 2007] Blach, T.P., et E.MacA. Gray. « Sieverts Apparatus and Methodology for Accurate Determination of Hydrogen Uptake by Light-Atom Hosts ». *Journal of Alloys and Compounds* 446-447 (octobre 2007): 692-97. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.061>.
- [Bogdanovic 2009] Bogdanovic, Borislav, Michael Felderhoff, et Guido Streukens. « Hydrogen Storage in Complex Metal Hydrides ». *Journal of the Serbian Chemical Society* 74, n° 2 (2009): 183-96. <https://doi.org/10.2298/JSC0902183B>.
- [Botzung 2008] Botzung Maxime. Conception et Intégration d'un stockage d'Hydrogène sur Hydrures Métalliques. Université Joseph Fourier – Grenoble 1, 2008. Français.
- [Broom 2008] European Commission. Joint Research Centre. Institute for Energy, et D.P. Broom. *Hydrogen Sorption Measurements on Potential Storage Materials : Experimental Methods and Measurement Accuracy*. LU: Publications Office, 2008. <https://data.europa.eu/doi/10.2790/86100>.
- [Cecere 2014] Cecere, D., E. Giacomazzi, et A. Ingenito. « A Review on Hydrogen Industrial Aerospace Applications ». *International Journal of Hydrogen Energy* 39, n° 20 (juillet 2014): 10731-47. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.126>.
- [Chabane 2018] Djafar Chabane. Gestion énergétique d'un ensemble réservoir d'hydrogène à hydrure et une pile à combustible PEM. Autre. Université Bourgogne Franche-Comté, 2017. Français. ffNNT : 2017UBFCA010ff. fftel-01870157f

- [Cho 2013] Cho, Ju-Hyeong, Sang-Seok Yu, Man-Young Kim, Sang-Gyu Kang, Young-Duk Lee, Kook-Young Ahn, et Hyun-Jin Ji. « Dynamic Modeling and Simulation of Hydrogen Supply Capacity from a Metal Hydride Tank ». *International Journal of Hydrogen Energy* 38, n° 21 (juillet 2013): 8813-28.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.142>.
- [Darkrim 2013] Darkrim-Lamari, Farida, et Pierre Malbrunot. « Combustible hydrogène », Dossier Techniques de l'ingénieur, 2013, 14p.
- [DOE 2017] US Department of Energy. « Hydrogen and Fuel Cell Activities, Progress, and Plans: September 2013 to August 2016 », 2017, 38.
- [Dornheim 2007] Dornheim, M, S Doppiu, G Barkhordarian, U Boesenberg, T Klassen, O Gutfleisch, et R Bormann. « Hydrogen Storage in Magnesium-Based Hydrides and Hydride Composites ». *Scripta Materialia*, 2007, 6.
- [Felderhoff 2007] Felderhoff M, Weidenthaler C., von Helmolt R. et Eberle U. « Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges ». *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, DOI: 10.1039/b701563c
- [Gondor 2008] Germain Gondor. Pour le stockage de l'hydrogène : Analyse thermodynamique de la formation d'hydrures métalliques et optimisation du remplissage d'un réservoir. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Franche-Comté, 2008. Français. fftel-00782271f
- [Guo 2008] Guo, Z.X., C. Shang, et K.F. Aguey-Zinsou. « Materials Challenges for Hydrogen Storage ». *Journal of the European Ceramic Society* 28, n° 7 (janvier 2008): 1467-73.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.019>.
- [Hyakudome 2019] Hyakudome, Tadahiro, Hiroshi Yoshida, Satoshi Tsukioka, Takao Sawa, Shojiro Ishibashi, Taro Aoki, Takashi Iwamoto, et al. « High Efficiency Hydrogen and Oxygen Storage System Development for Underwater Platforms Powered by Fuel Cell ». *ECS Transactions* 26, n° 1 (17 décembre 2019): 465-74.
<https://doi.org/10.1149/1.3429019>.
- [Jain 2010] Jain, I.P., Pragya Jain, et Ankur Jain. « Novel Hydrogen Storage Materials: A Review of Lightweight Complex Hydrides ». *Journal of Alloys and Compounds* 503, n° 2 (août 2010): 303-39. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.250>.
- [Jemni 1999] Jemni, Abdelmajid, Sassi Ben Nasrallah, et Jilani Lamloumi. « Experimental and Theoretical Study of a Metal-Hydrogen Reactor ». *International Journal of Hydrogen Energy*, s. d., 14.
- [Lemort 2011] Lucille Lemort. Élaboration et caractérisation d'alliages hydrurables de type AB_x (A=Pr, Nd, La, Mg ; B=Ni; x=3, 3.5, 3.8, 5) en vue de leur utilisation comme matière active pour électrode négative d'accumulateurs NiMH. Autre. Université Paris-Est, 2010. Français. ffNNT : 2010PEST1072ff. fftel00599399

- [Mohammadshahi 2016] Mohammadshahi, S.S., E.MacA. Gray, et C.J. Webb. « A Review of Mathematical Modelling of Metal-Hydride Systems for Hydrogen Storage Applications ». *International Journal of Hydrogen Energy* 41, n° 5 (février 2016): 3470-84. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.079>.
- [Mohan 2018] Mohan, Man, Vinod Kumar Sharma, E Anil Kumar, et V Gayathri. « Hydrogen Storage in Carbon Materials - A Review ». *Energy Storage – Wiley Online Library*, 2018, DOI: 10.1002/est2.35, 26p.
- [Mori 2009] Mori, D., et K. Hirose. « Recent Challenges of Hydrogen Storage Technologies for Fuel Cell Vehicles ». *International Journal of Hydrogen Energy* 34, n° 10 (mai 2009): 4569-74. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.115>.
- [Müller 2008] MULLER C., FURST S., VON KLITZING W., « Hydrogen safety : New challenges based on BMW Hydrogen7 », Conference ing unipi, (page consultee le 14/12/2019), adresse URL : http://conference.ing.unipi.it/ichs2007/fileadmin/user_upload/PAP_ICHS_2nd_BMW_Paper_final.pdf
- [Nasrallah 1996] Nasrallah, S Ben, et A Jemni. « HEAT AND MASS TRANSFER MODELS IN METAL-HYDROGEN REACTOR », *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 22, pp.67-76, 1997
- [Niaz 2015] Niaz, Saba. « Hydrogen Storage_ Materials, Methods and Perspectives ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 13.
- [Nishizaki 1983] Nishizaki, T., K. Miyamoto, et K. Yoshida. « Coefficients of Performance of Hydride Heat Pumps ». *Journal of the Less Common Metals* 89, n° 2 (février 1983): 559-66. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90372-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90372-7).
- [Pepin 2018] Pepin, Julie, Eric Lainé, Jean-Claude Grandidier, Sylvie Castagnet, Pierre Blanc-vannet, Philippe Papin, et Mathilde Weber. « Determination of Key Parameters Responsible for Polymeric Liner Collapse in Hyperbaric Type IV Hydrogen Storage Vessels ». *International Journal of Hydrogen Energy* 43, n° 33 (août 2018): 16386-99. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.177>.
- [Pons 1994] Pons, M., et P. Dantzer. « Heat Transfer in Hydride Packed Beds. II. A New Experimental Technique and Results on LaNi₅ Powder* ». *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* 183, n° Part_1_2 (janvier 1994): 213-23. https://doi.org/10.1524/zpch.1994.183.Part_1_2.213.
- [Sahlberg 2009] Sahlberg, M. « Light-Metal Hydrides for Hydrogen Storage ». *Acta Universtatis Upsaliensis*, 2009, 56pp. Uppsala
- [Sandrock 1999] Sandrock, Gary. « A Panoramic Overview of Hydrogen Storage Alloys from a Gas Reaction Point of View ». *Journal of Alloys and Compounds* 293-295 (décembre 1999): 877-88. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00384-9).
- [Stolten 2016] Stolten, Detlef, et Bernd Emonts. « Hydrogen and Fuel Cells in Submarines », *Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology*, 20.

- [Zhu 2019] Zhu, D., Y. Ait-Amirat, A. N'Diaye, et A. Djerdir. « New Dynamic Modeling of a Real Embedded Metal Hydride Hydrogen Storage System ». *International Journal of Hydrogen Energy* 44, n° 55 (novembre 2019): 29203-11.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.087>.
- [Züttel 2004] Züttel, Andreas. « Hydrogen Storage Methods ». *Naturwissenschaften* 91, n° 4 (1 avril 2004): 157-72. <https://doi.org/10.1007/s00114-004-0516-x>.

Ressources Web

- [Web Air Liquide] AIR LIQUIDE, *Liquéfacteurs d'hydrogène HYLIAL*, (page consultée le 14/12/2019), adresse URL : <https://advancedtech.airliquide.com/fr/liquefacteurs-hydrogene-hylial>
- [Web AFHYPAC] AFHYPAC, *L'hydrogène liquide*, (page consultée le 14/12/2019), adresse URL : http://www.afhypac.org/documents/tout-savoir/Fiche%20%204.3%20-%20Liqu%C3%A9faction%20de%20l%27hydrog%C3%A8ne%20r%C3%A9v.%20P.M.%20janv2019%20%20v.%20St_.pdf
- [Web BMW] BMW, *BMW 7 series Hydrogen*, (page consultée le 14/12/2019), adresse URL : sine.ni.com/cms/images/casestudies/bmwcar.jpg
- [Web Mcphy] MCPHY, *Nos produits et solutions de stockage*, (page consultée le 14/12/2019), Adresse URL : <https://mcphy.com/fr/nos-produits-et-solutions/solution-de-stockage/>
- [Web SELF] EMPA, *Storage*, (page consultée le 14/12/2019), adresse URL : <https://www.empa.ch/web/self/storage>
- [Web TOYOTA] TOYOTA, *Mirai Specs*, (page consultée le 14/12/2019), adresse URL : <https://ssl.toyota.com/mirai/assets/core/Docs/Mirai%20Specs.pdf>

Références Chapitre V

- [Al-Ghussain 2018] Al-Ghussain, Loiy, Onur Taylan, Remember Samu, et Murat Fahrioglu. « Techno-Economic Analysis of Photovoltaic-Hydrogen Fuel Cell/Pumped Hydro Storage System for Micro Grid Applications: Case Study in Cyprus ». In *2018 International Conference on Photovoltaic Science and Technologies (PVCon)*, 1-6. Ankara: IEEE, 2018.
<https://doi.org/10.1109/PVCon.2018.8523976>.
- [Barei 2019] Barei, Kay, Cristina de la Rua, Maximilian Mckl, et Thomas Hamacher. « Life Cycle Assessment of Hydrogen from Proton Exchange Membrane Water Electrolysis in Future Energy Systems ». *Applied Energy* 237 (mars 2019): 862-72.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.001>.
- [Bolívar 2016] Bolívar Jaramillo, Lucas, et Anke Weidlich. « Optimal Microgrid Scheduling with Peak Load Reduction Involving an Electrolyzer and Flexible Loads ». *Applied Energy* 169 (mai 2016): 857-65. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.02.096>.
- [Bruno 2016] Bruno, Roberto, Gianluca Pizzuti, et Natale Arcuri. « The Prediction of Thermal Loads in Building by Means of the EN ISO 13790 Dynamic Model: A Comparison with TRNSYS ». *Energy Procedia* 101 (novembre 2016): 192-99.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.11.025>.
- [Chow 2007] Chow, D.H.C., et Geoff J. Levermore. « New Algorithm for Generating Hourly Temperature Values Using Daily Maximum, Minimum and Average Values from Climate Models ». *Building Services Engineering Research and Technology* 28, n 3 (aot 2007): 237-48. <https://doi.org/10.1177/0143624407078642>.
- [Diaf 2008] Diaf, S., G. Notton, M. Belhamel, M. Haddadi, et A. Louche. « Design and Techno-Economical Optimization for Hybrid PV/Wind System under Various Meteorological Conditions ». *Applied Energy* 85, n 10 (octobre 2008): 968-87.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.02.012>.
- [Dufo-López 2011] Dufo-López, Rodolfo, José L. Bernal-Agustín, José M. Yusta-Loyo, José A. Domínguez-Navarro, Ignacio J. Ramírez-Rosado, Juan Lujano, et Ismael Aso. « Multi-Objective Optimization Minimizing Cost and Life Cycle Emissions of Stand-Alone PV-Wind-Diesel Systems with Batteries Storage ». *Applied Energy* 88, n 11 (novembre 2011): 4033-41. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.04.019>.
- [Elgowainy 2013] Amgad Elgowainy et Al., 2013 DOE Fuel Cell Technologies Program Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting, « Life-Cycle Analysis of Hydrogen On-Board Storage Options »
- [Fischer 2016] Fischer, David, Tobias Wolf, Johannes Scherer, et Bernhard Wille-Hausmann. « A Stochastic Bottom-up Model for Space Heating and Domestic Hot Water Load Profiles for German Households ». *Energy and Buildings* 124 (juillet 2016): 120-28.
<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2016.04.069>.
- [Gao 2018] Gao, Feng, Zuoren Nie, Danpin Yang, Boxue Sun, Yu Liu, Xianzheng Gong, et Zhihong Wang. « Environmental Impacts Analysis of Titanium Sponge Production Using Kroll Process in China ». *Journal of Cleaner Production* 174 (février 2018): 771-79.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.240>.

- [Gazbour 2019] Gazbour, Nouha. « Intégration systémique de l'éco-conception dès la phase de R&D des technologies photovoltaïques », s. d., 215.
- [Graham 1990] Graham, V.A., et K.G.T. Hollands. « A Method to Generate Synthetic Hourly Solar Radiation Globally ». *Solar Energy* 44, n° 6 (1990): 333-41.
[https://doi.org/10.1016/0038-092X\(90\)90137-2](https://doi.org/10.1016/0038-092X(90)90137-2).
- [IEA 2016] IEA, Methodology Guidelines on Life Cycle Assessment of Photovoltaic Electricity, 2016
- [IPCC 2014] Changements climatiques 2014. Rapport de synthèse : Contribution des Groupes de travail I, II et III au cinquième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, 2014, 161 p. Glossaire (Annexe 2) lien : <https://archive.ipcc.ch/report/ar5/syr/>
- [IPCC 2018] IPCC, Global Warming of 1.5°C, 2018, Glossaire lien : https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/06/SR15_AnnexI_Glossary.pdf
- [Kalyanpur 2015] Kalyanpur, Anil, Marc-Etienne Mercadier, et Philippe Blanc. « Gisement solaire en France: caractérisation de la ressource énergétique, profil de répartition et volatilité », s. d., 13.
- [Kalyanpur 2019] Kim, Bunthern, Catherine Azzaro-Pantel, Maria David, et Pascal Maussion. « Life Cycle Assessment for a Solar Energy System Based on Reuse Components for Developing Countries », s. d., 20.
- [Kimura 2015] Kimura, K., et T. Kimura. « Neural Networks Approach for Wind-Solar Energy System with Complex Networks ». In *2013 IEEE 10th International Conference on Power Electronics and Drive Systems (PEDS)*, 1-5. Kitakyushu: IEEE, 2013.
<https://doi.org/10.1109/PEDS.2013.6526978>.
- [Kuster 2016] Kuster, Corentin, Michele De Carli, Giuseppe Emmi, et Giulia Alessio. « A Simplified Calculation Method to Evaluate Heating and Cooling Loads of Buildings », s. d., 11.
- [Li 2017] Li, Bei, Robin Roche, Damien Paire, et Abdellatif Miraoui. « Sizing of a Stand-Alone Microgrid Considering Electric Power, Cooling/Heating, Hydrogen Loads and Hydrogen Storage Degradation ». *Applied Energy* 205 (novembre 2017): 1244-59.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.142>.
- [Wild-Scholten 2013] Mariska de Wild-Scholten, M.J. « Energy Payback Time and Carbon Footprint of Commercial Photovoltaic Systems ». *Solar Energy Materials and Solar Cells* 119 (décembre 2013): 296-305. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.08.037>.
- [Mohseni 2020] Mohseni, Soheil, Alan C. Brent, et Daniel Burmester. « A Comparison of Metaheuristics for the Optimal Capacity Planning of an Isolated, Battery-Less, Hydrogen-Based Micro-Grid ». *Applied Energy* 259 (février 2020): 114224.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114224>.

- [Nojavan 2020] Nojavan, Sayyad, Alireza Akbari-Dibavar, Amir Farahmand-Zahed, et Kazem Zare. « Risk-Constrained Scheduling of a CHP-Based Microgrid Including Hydrogen Energy Storage Using Robust Optimization Approach ». *International Journal of Hydrogen Energy* 45, n° 56 (novembre 2020): 32269-84. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.227>.
- [Nuss 2014] Nuss, Philip, et Matthew J Eckelman. « Life Cycle Assessment of Metals: A Scientific Synthesis ». *PLOS ONE* 9, n° 7 (2014): 12.
- [Owsianiak 2014] Owsianiak, Mikołaj, Alexis Laurent, Anders Bjørn, et Michael Z. Hauschild. « IMPACT 2002+, ReCiPe 2008 and ILCD's Recommended Practice for Characterization Modelling in Life Cycle Impact Assessment: A Case Study-Based Comparison ». *The International Journal of Life Cycle Assessment* 19, n° 5 (mai 2014): 1007-21. <https://doi.org/10.1007/s11367-014-0708-3>.
- [Pacca 2007] Pacca, Sergio, Deepak Sivaraman, et Gregory A. Keoleian. « Parameters Affecting the Life Cycle Performance of PV Technologies and Systems ». *Energy Policy* 35, n° 6 (juin 2007): 3316-26. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2006.10.003>.
- [Petrowski 1996] Petrowski, A. « A Clearing Procedure as a Niching Method for Genetic Algorithms ». In *Proceedings of IEEE International Conference on Evolutionary Computation ICEC-96*, 798-803. Nagoya, Japan: IEEE, 1996. <https://doi.org/10.1109/ICEC.1996.542703>.
- [Raugei 2007] Raugei, Marco, Silvia Bargigli, et Sergio Ulgiati. « Life Cycle Assessment and Energy Pay-Back Time of Advanced Photovoltaic Modules: CdTe and CIS Compared to Poly-Si ». *Energy* 32, n° 8 (août 2007): 1310-18. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.10.003>.
- [Serra 2020] Serra, Fabio, Marialaura Lucariello, Mario Petrollese, et Giorgio Cau. « Optimal Integration of Hydrogen-Based Energy Storage Systems in Photovoltaic Microgrids: A Techno-Economic Assessment ». *Energies* 13, n° 16 (11 août 2020): 4149. <https://doi.org/10.3390/en13164149>.
- [Short 1995] Short, W., D.J. Packey, et T. Holt. « A Manual for the Economic Evaluation of Energy Efficiency and Renewable Energy Technologies », 1 mars 1995. <https://doi.org/10.2172/35391>.
- [Spanos 2015] Spanos, Constantine. « Life-Cycle Analysis of Flow-Assisted Nickel Zinc-, Manganese Dioxide-, and Valve-Regulated Lead-Acid Batteries Designed for Demand-Charge Reduction ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 17.
- [Sullivan 2012] Sullivan, J.L., et L. Gaines. « Status of Life Cycle Inventories for Batteries ». *Energy Conversion and Management* 58 (juin 2012): 134-48. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.01.001>.
- [Yang 2009] Yang, Hongxing, Zhou Wei, et Lou Chengzhi. « Optimal Design and Techno-Economic Analysis of a Hybrid Solar-Wind Power Generation System ». *Applied Energy* 86, n° 2 (février 2009): 163-69. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.03.008>.

Ressources Web

- [Web Pyrénées] <https://colloquepyrenees.refuges-montagnes.fr>
- [Web ADEME] <https://www.ademe.fr/expertises/consommer-autrement/passer-a-laction/dossier/lanalyse-cycle-vie/comment-realise-t-acv>
- [Web AFHYPAC] http://www.afhypac.org/documents/tout-savoir/Fiche%204.2%20-%20Stockage%20hydrog%C3%A8ne%20comprim%C3%A9_rev%20sept%202019%20T-A-PM.pdf

Annexes

Annexe I : Données d'entrée des modèles techniques

Tableau Annexe 1 : Données d'entrée des modèles de panneaux photovoltaïques

Paramètre	Panneaux PV AS	Panneaux PV EU
a_1	0,58	0,57
a_2	$-6,17 * 10^{-5}$	$-6,3110 * 10^{-5}$
a_3	$7.04 * 10^{-2}$	0,1639
η_{STC}	14,78 %	17,20 %
P_{nom}	285 W	280 W
α	$4.6 * 10^{-3}/^{\circ}C$	$4.6 * 10^{-3}/^{\circ}C$
γ	$2 * 10^{-2}C.m^2/W$	$2 * 10^{-2}C.m^2/W$

Tableau Annexe 2 : Données d'entrée des modèles de batteries

Paramètre	Batterie Plomb	Batterie Lilon
V_{nom}	12 V	3,6 V
Q_{nom}	$38 * 10^{-4}$	39 Ah
V_{chlim}	12,63 V	4 V
V_{dchlim}	10,2 V	2,7 V
I_{lim}	100 A	100 A
DOD_{max}	50 %	60 %
E_0	2,8976 V	3,1236 V
A	9,7352 V	0,8681 V
B	$0,0042 Ah^{-1}$	$0,0284 Ah^{-1}$
K	$1,003 * 10^{-4} V/Ah$	$8,414 * 10^{-5} V/Ah$
R	$2,01362 * 10^{-3}$	$1,9715 * 10^{-3}$
SOC_{min}	40 %	20 %
SOC_{max}	90 %	80 %
Nbre Cycles	1000	13487

Tableau Annexe 3 : Données d'entrée du modèle d'électrolyseur PEM

Paramètre	Electrolyseur PEM
p_{max}	2,5 W/cm ² /cell
p_{min}	0,17 W/cm ² /cell
E_{cell}	1,5209 V
R_{cell}	0,248 Ω
S_{cell}	300 cm ²
k_{aux}	5 %

Tableau Annexe 4 : Données d'entrée du modèle de compresseur

Paramètre	Compresseur H2
η_{comp}	80%
γ	1,41

Annexe II : Spectroscopies d'impédance électrolyseur PEM

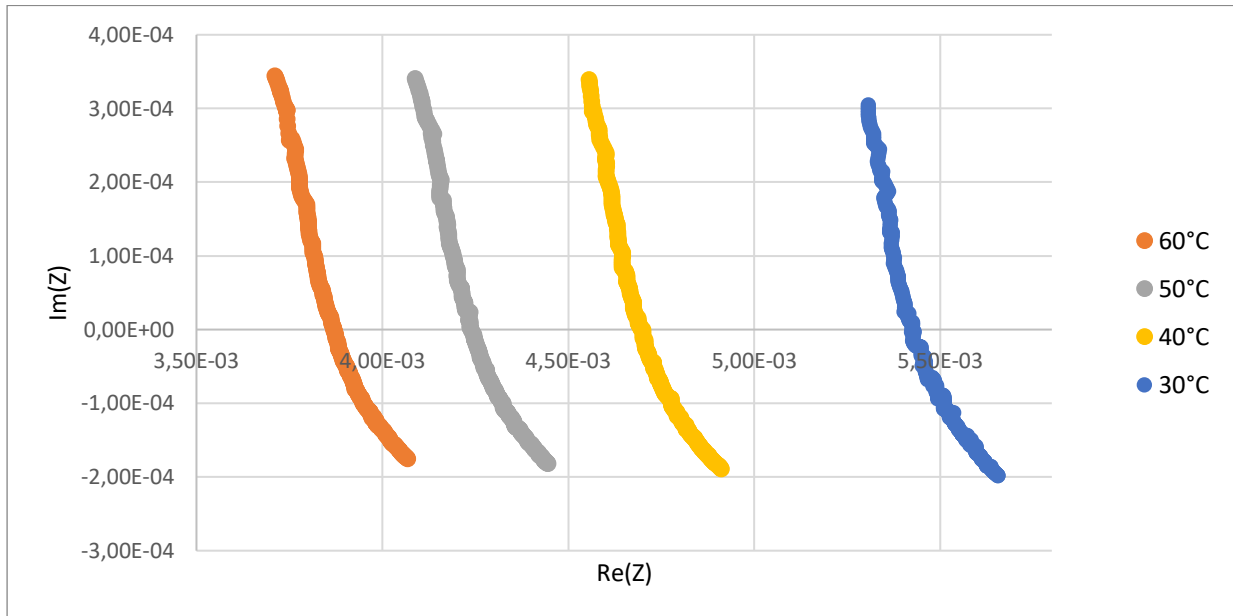


Figure Annexe 1 : Spectroscopies d'impédance à hautes fréquences de l'électrolyseur PEM à différentes températures

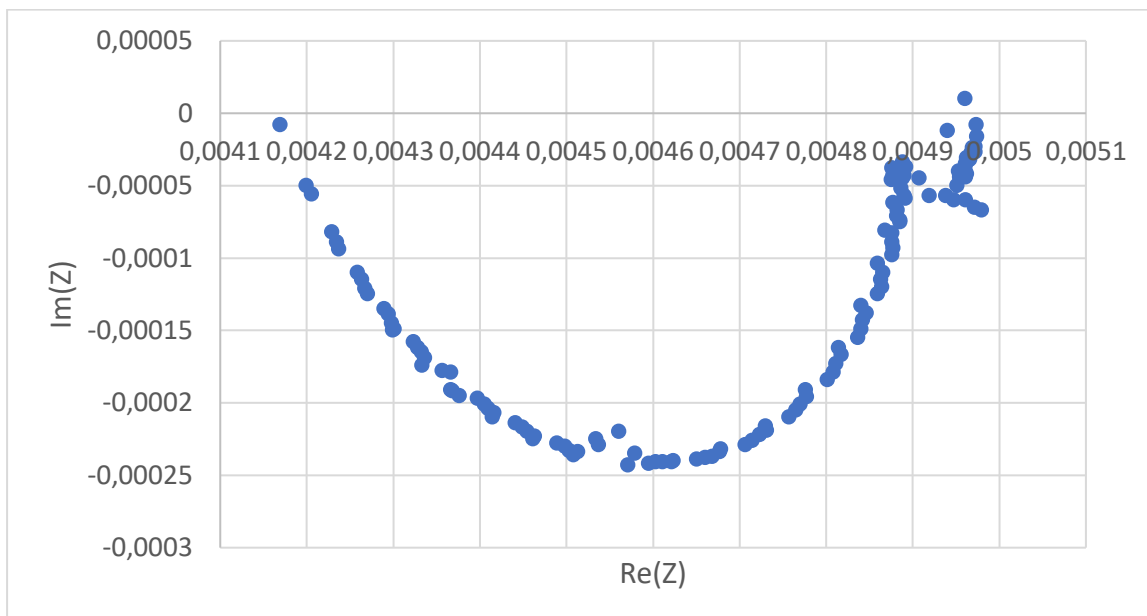
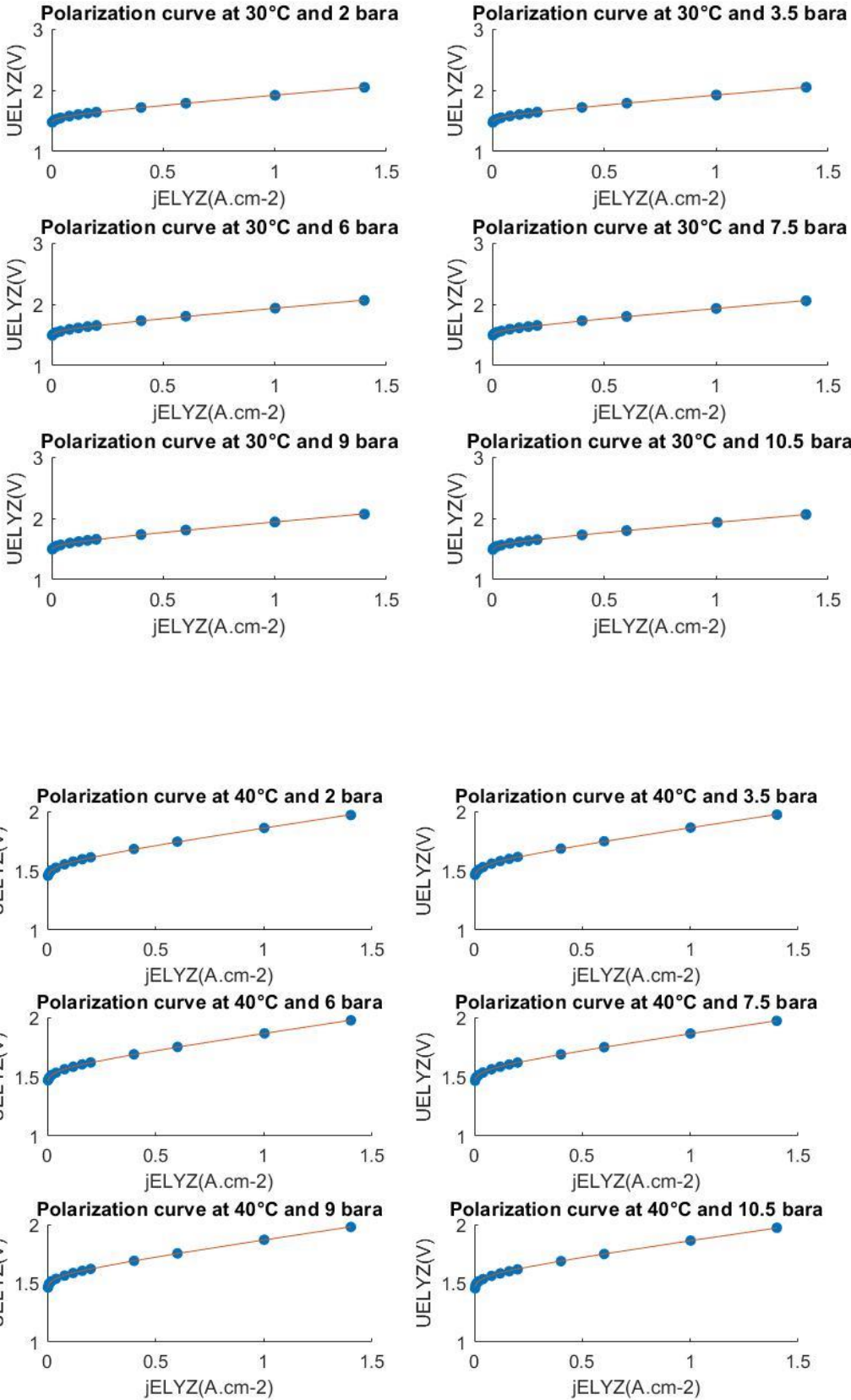


Figure Annexe 2 : Spectroscopie d'impédance entrelacée de l'électrolyseur PEM qui fait apparaître une boucle inductive aux basses fréquences

Annexe III : Comparaison Modèle Expérience des courbes de polarisation



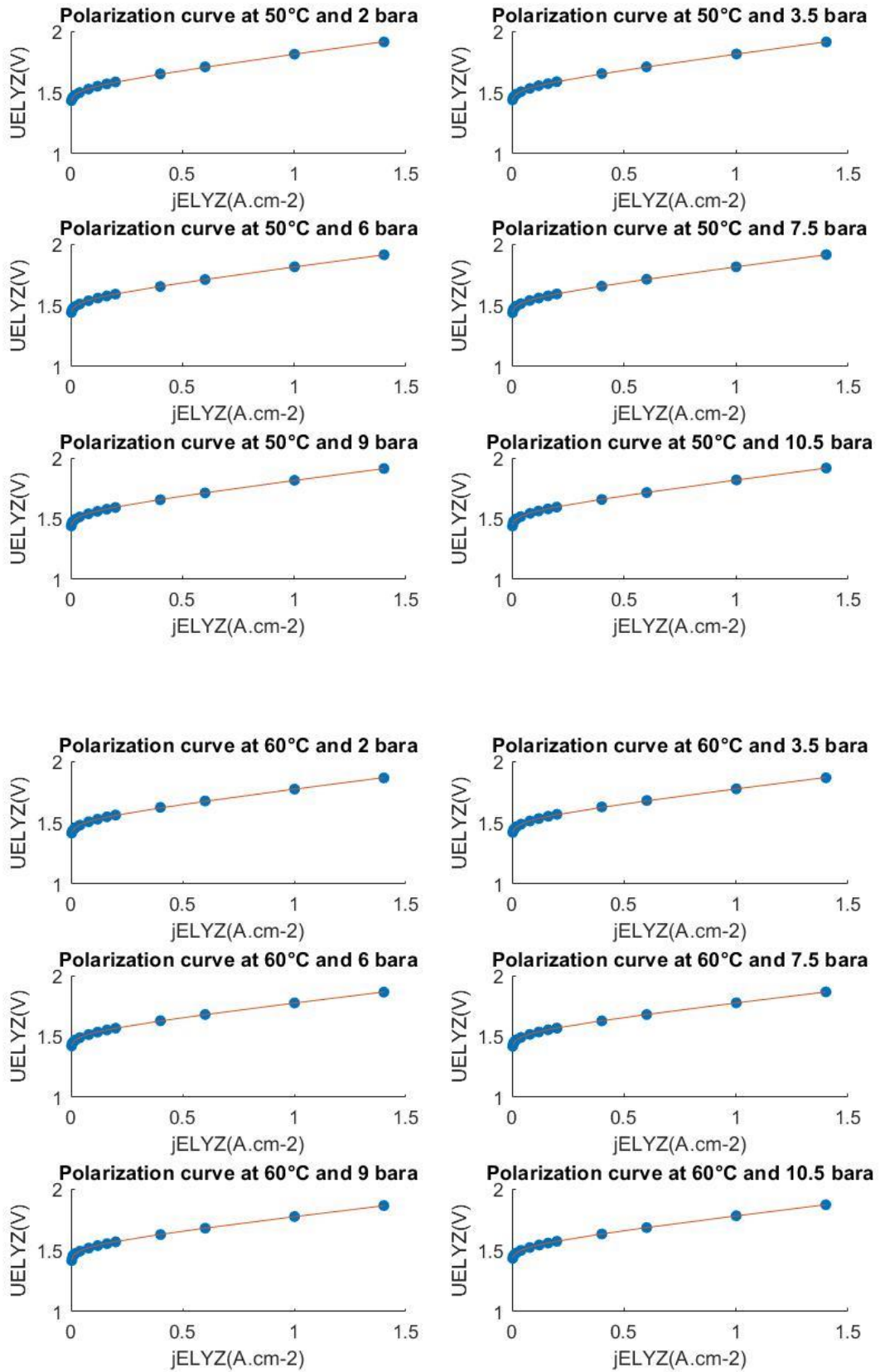
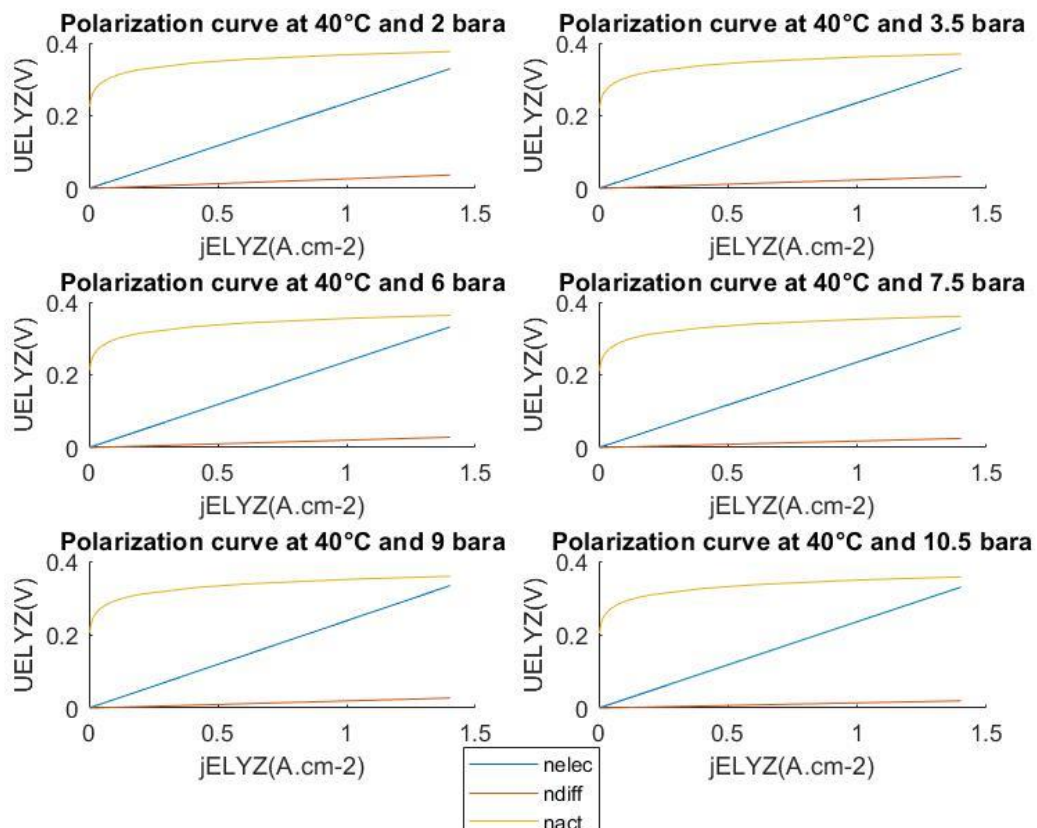
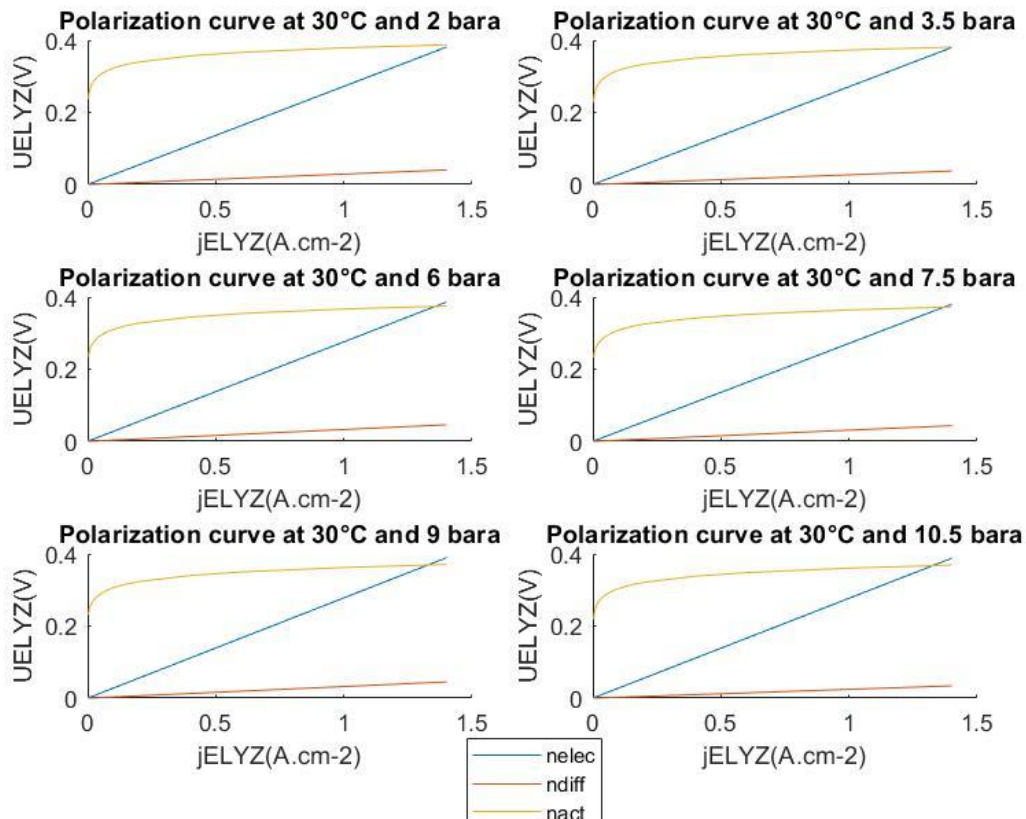


Figure Annexe 3 : Comparaison modèle – expérience pour toutes les courbes de polarisations réalisées (en trait plein, le modèle et en points bleus les mesures expérimentales)

Annexe IV : Séparation des pertes pour l'électrolyseur PEM



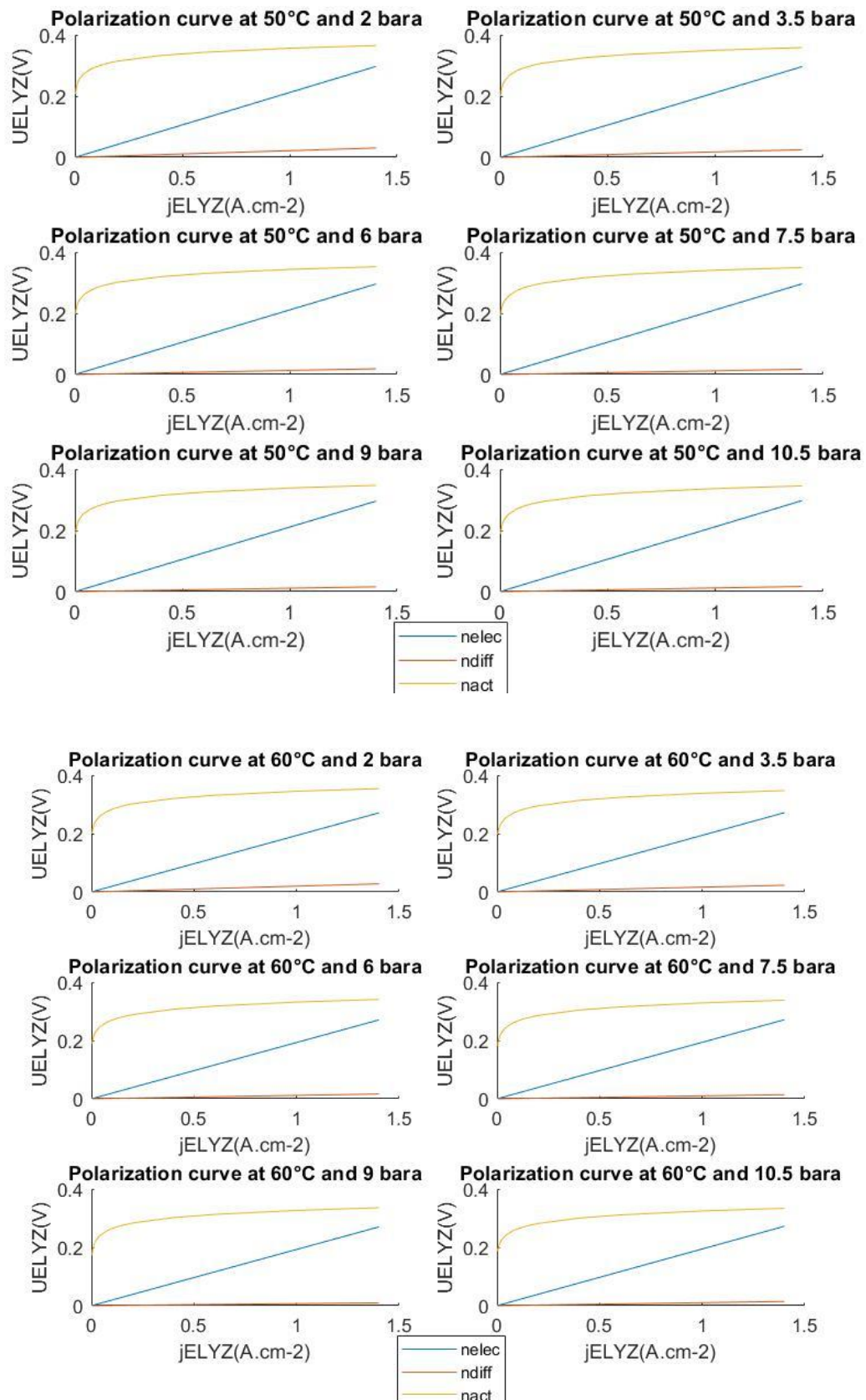


Figure Annexe 4 : Courbes des surtensions pour différentes conditions opératoires

Annexe V : Comparaison modèle-expérience réservoir 1

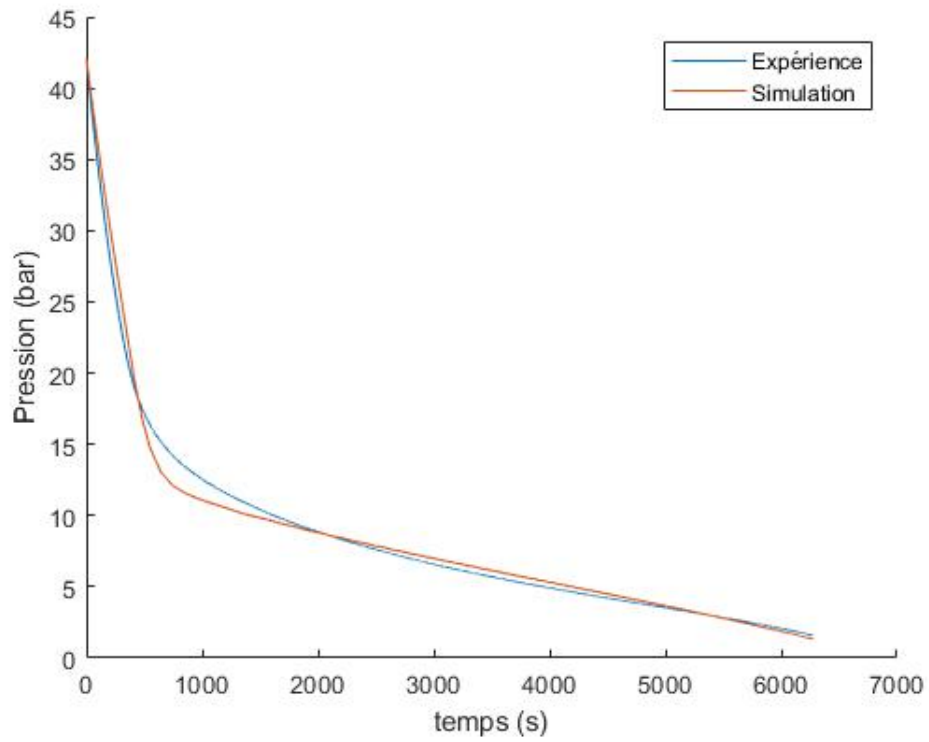


Figure Annexe 5 : Comparaison modèle expérience pour le réservoir 1 consignes : 80°C – 20NL

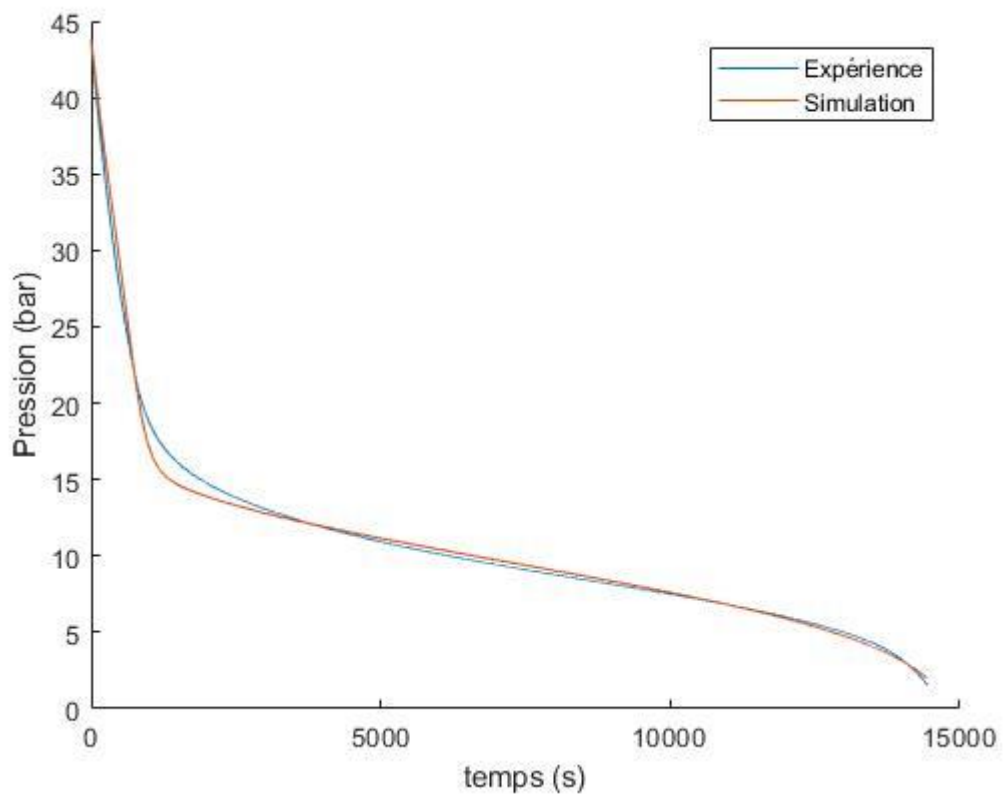


Figure Annexe 6 : Comparaison modèle expérience pour le réservoir 1 ; consignes : 80°C – 10NL

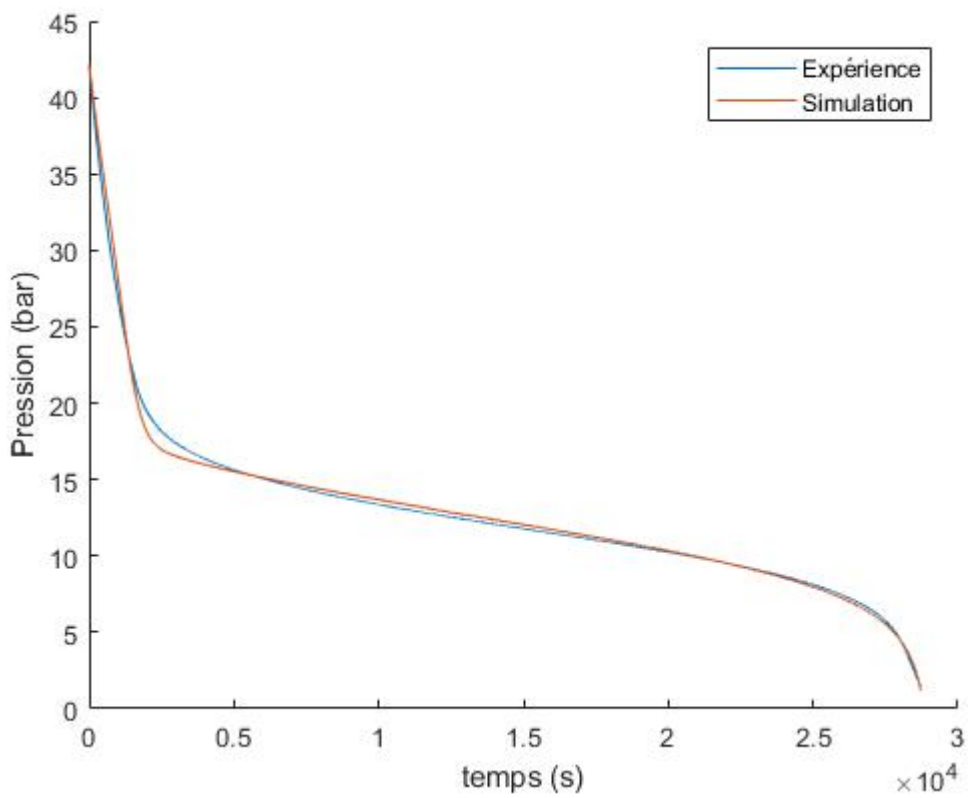


Figure Annexe 7 : Comparaison modèle expérience pour le réservoir 1 ; consignes : 80°C – 5NL

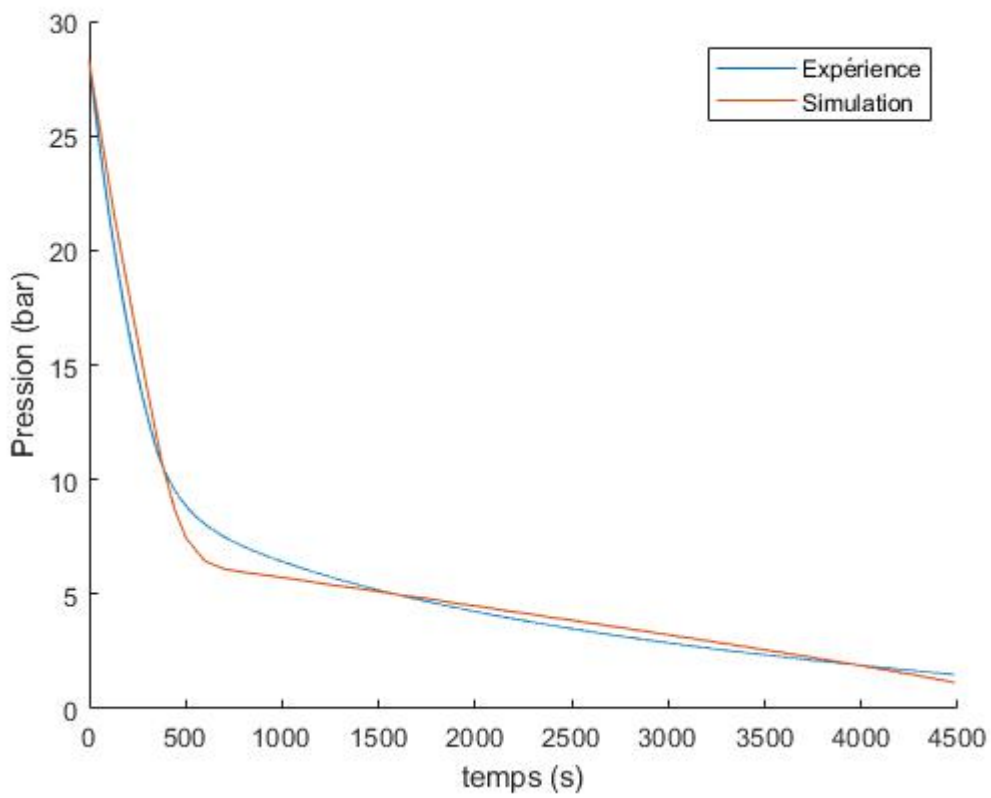


Figure Annexe 8 : Comparaison modèle expérience pour le réservoir 1 ; consignes : 60°C – 20NL

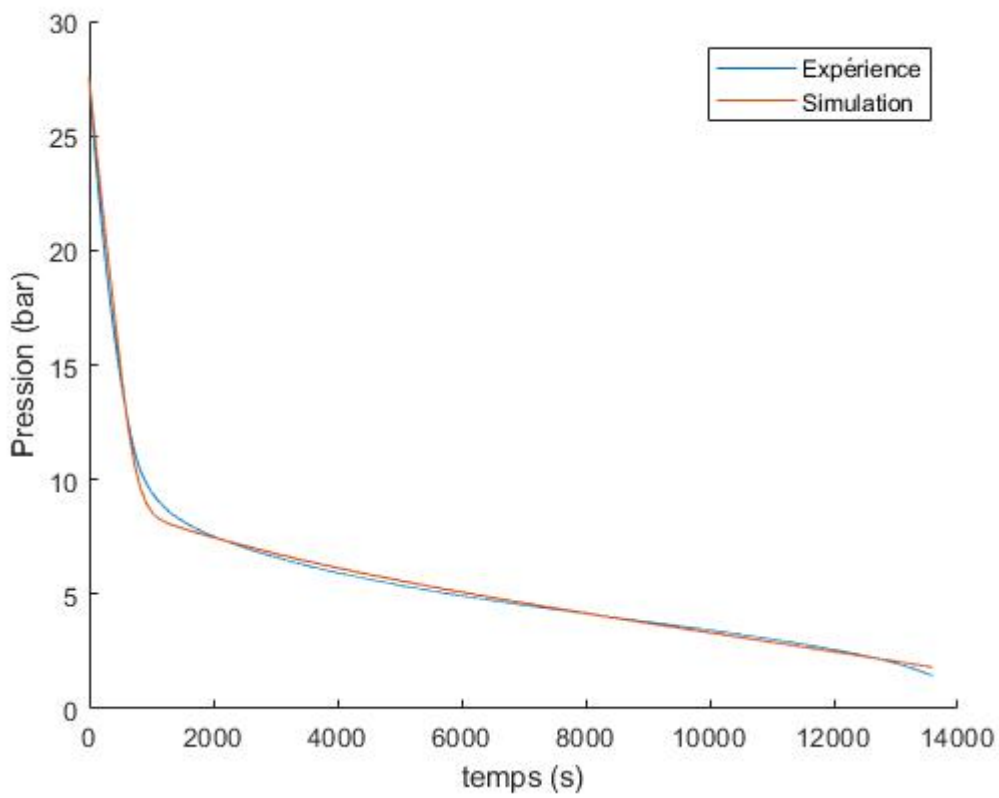


Figure Annexe 9 : Comparaison modèle expérience pour le réservoir 1 ; consignes : 60°C – 10NL

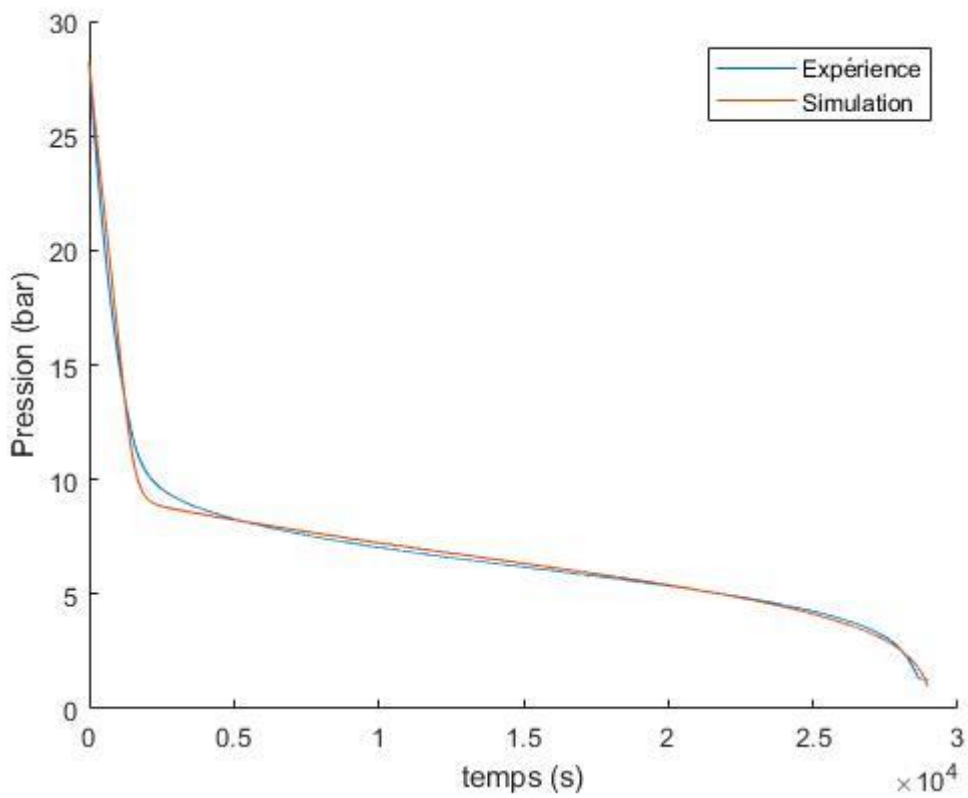


Figure Annexe 10 : Comparaison modèle expérience pour le réservoir 1 ; consignes : 60°C – 5NL

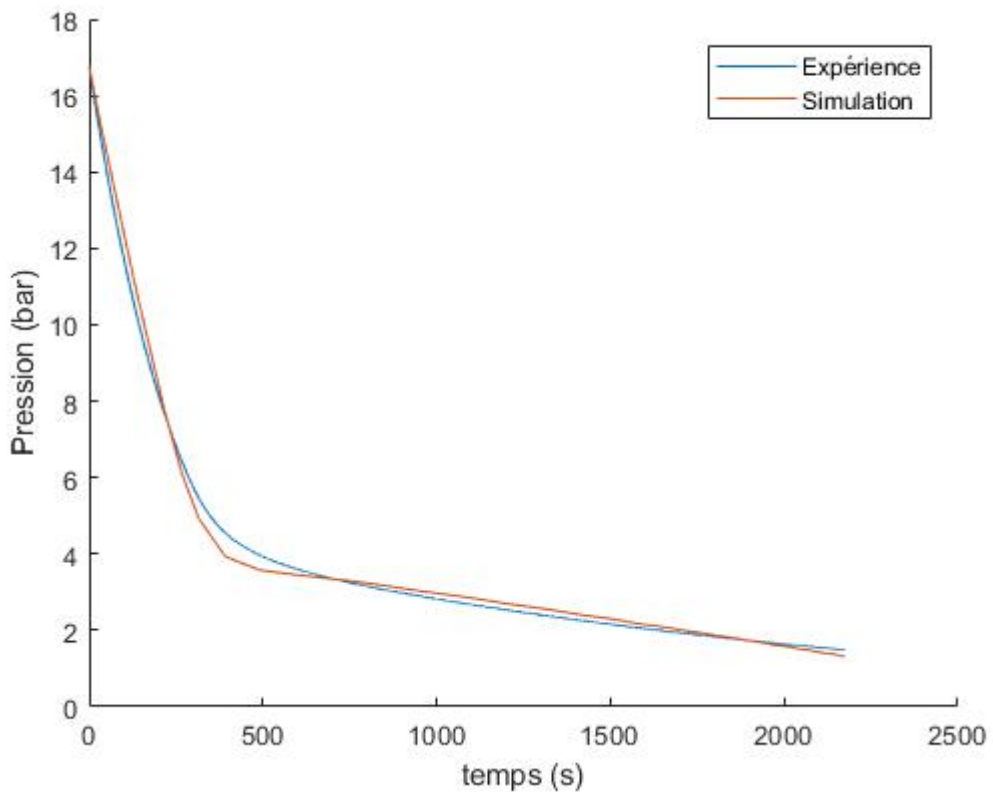


Figure Annexe 11 : Comparaison modèle expérience pour le réservoir 1 ; consignes : 40°C – 20NL

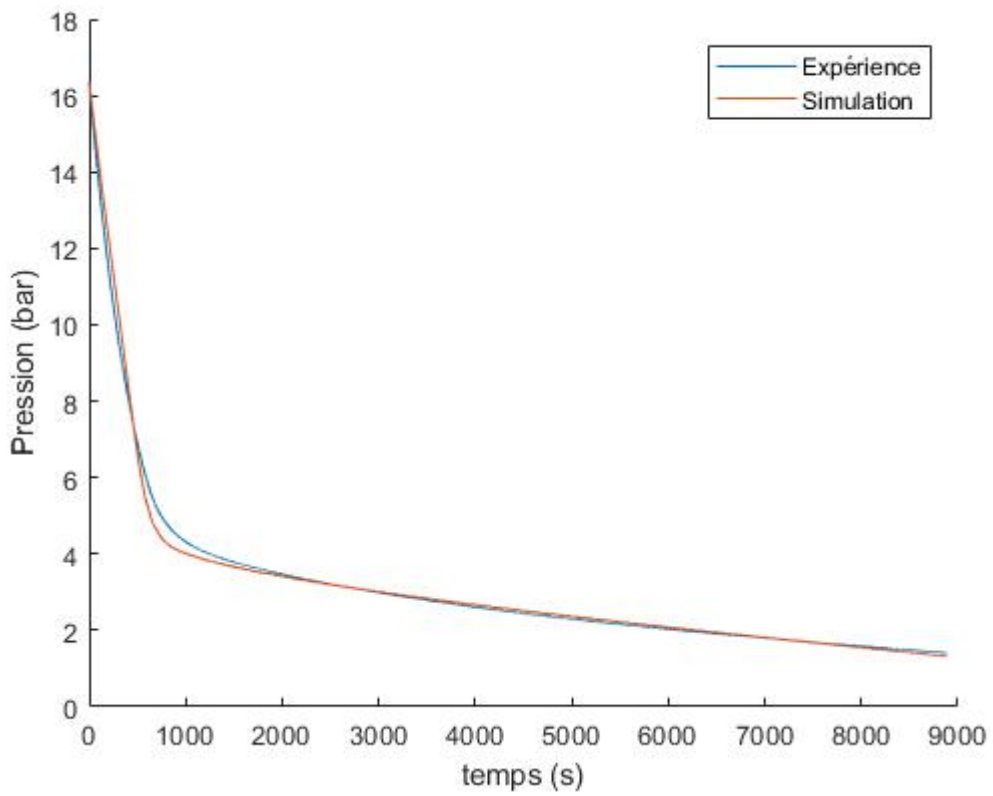


Figure Annexe 12 : Comparaison modèle expérience pour le réservoir 1 ; consignes : 40°C – 10NL

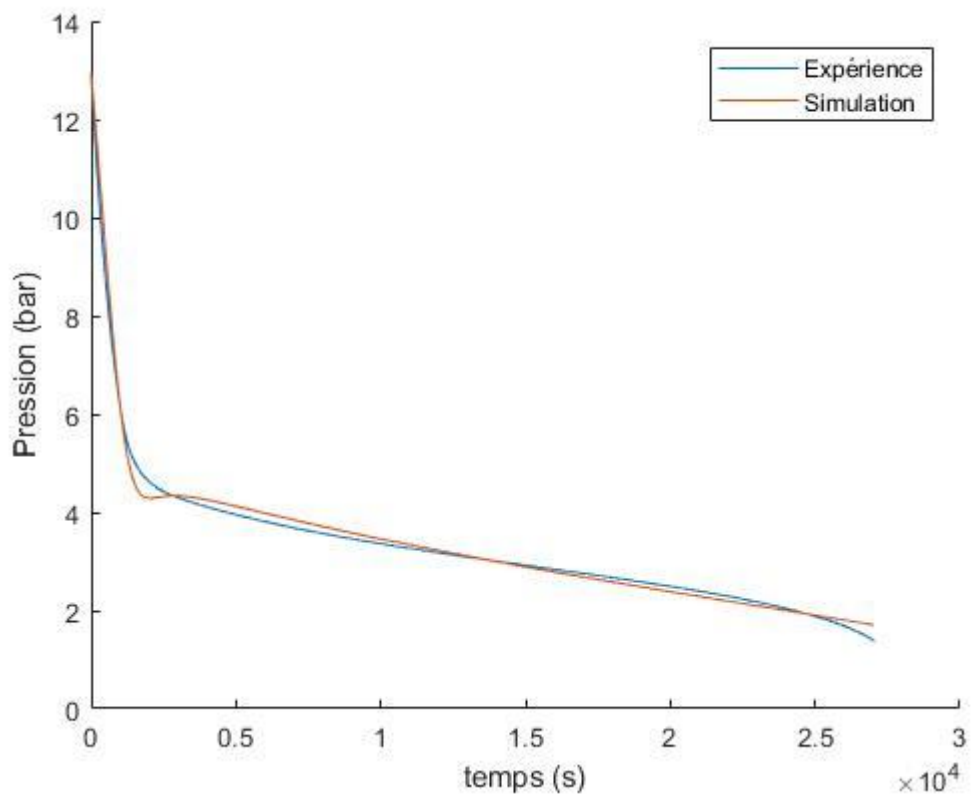


Figure Annexe 13 : Comparaison modèle expérience pour le réservoir 1 ; consignes : 40°C – 5NL

Annexe VI : Comparaison modèle-expérience réservoir 2

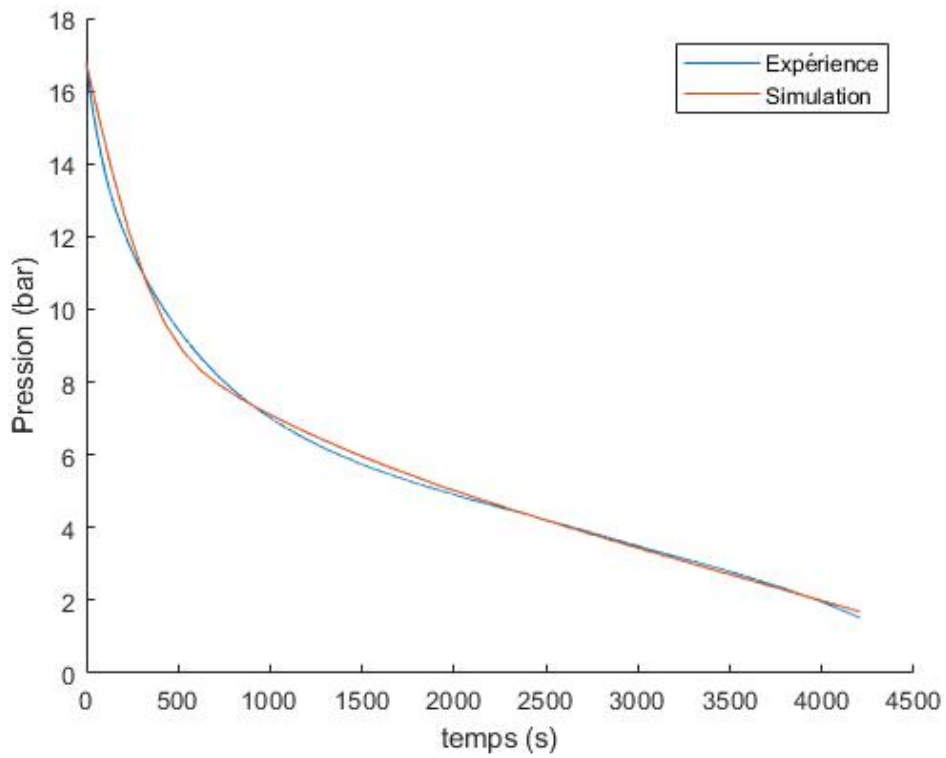


Figure Annexe 14 : Comparaison modèle expérience pour le réservoir 2 ; consignes : 40°C – 10NL

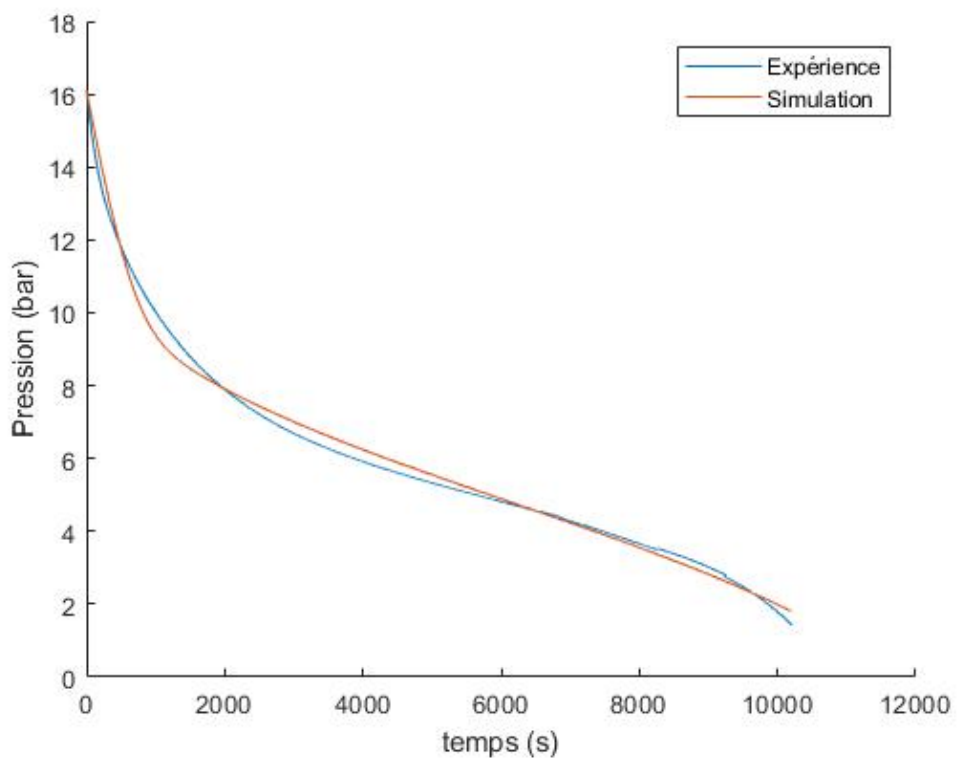


Figure Annexe 15 : Comparaison modèle expérience pour le réservoir 2 ; consignes : 40°C – 5NL

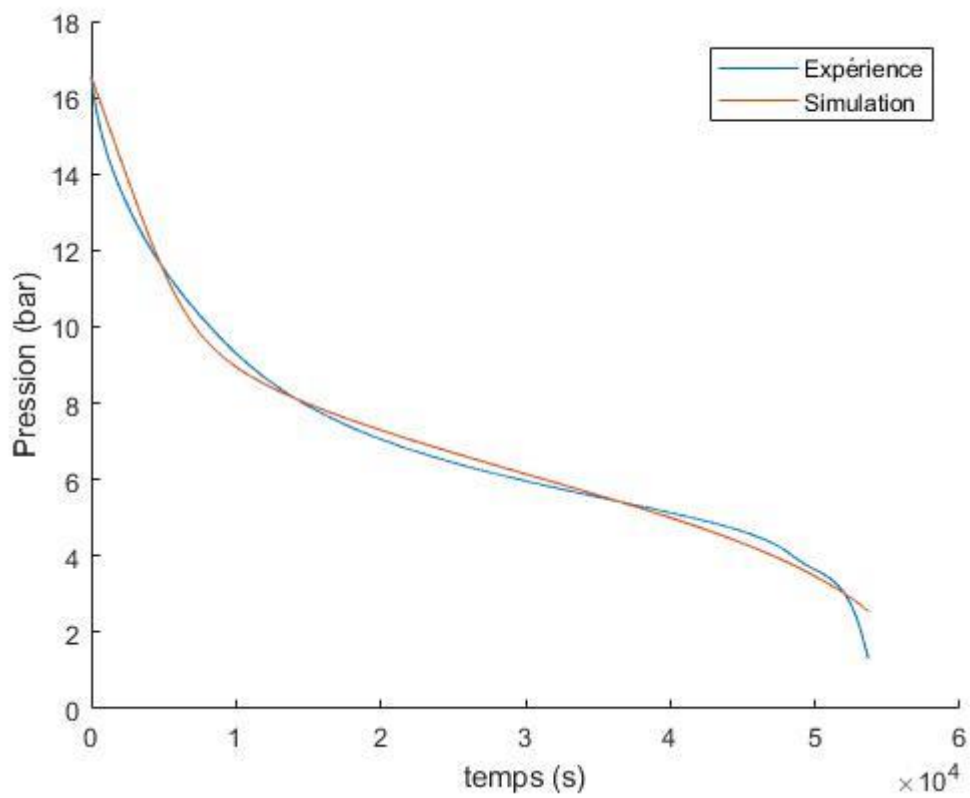


Figure Annexe 16 : Comparaison modèle expérience pour le réservoir 2 ; consignes : 40°C – 1NL

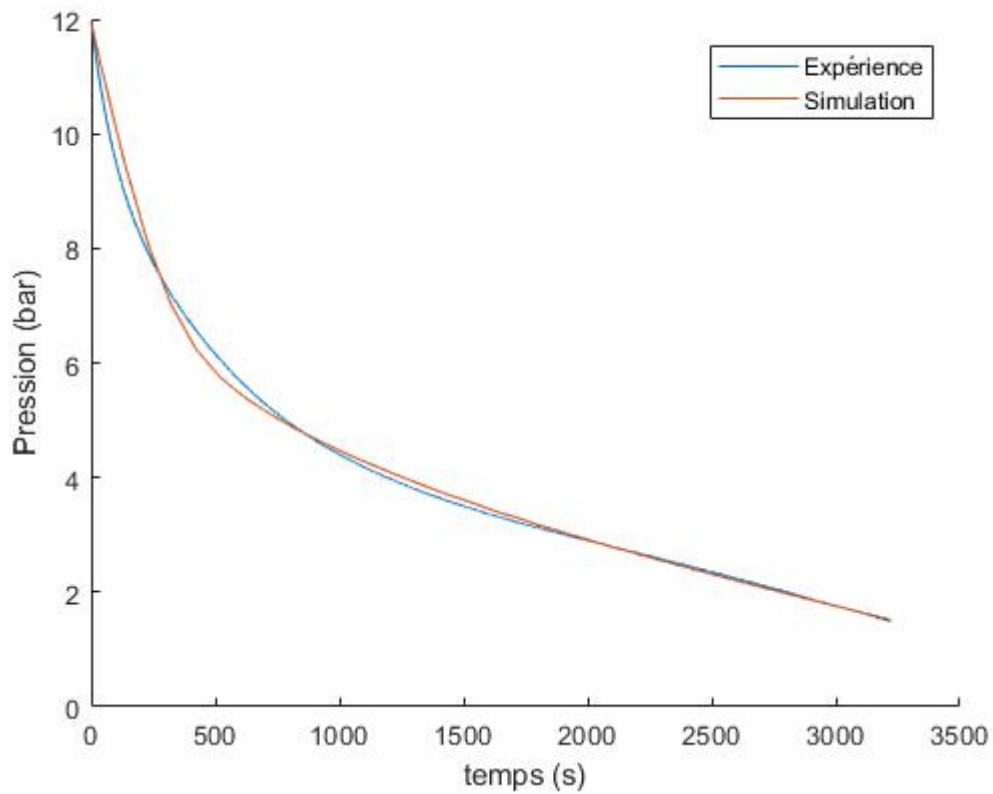


Figure Annexe 17 : Comparaison modèle expérience pour le réservoir 2 ; consignes : 30°C – 10NL

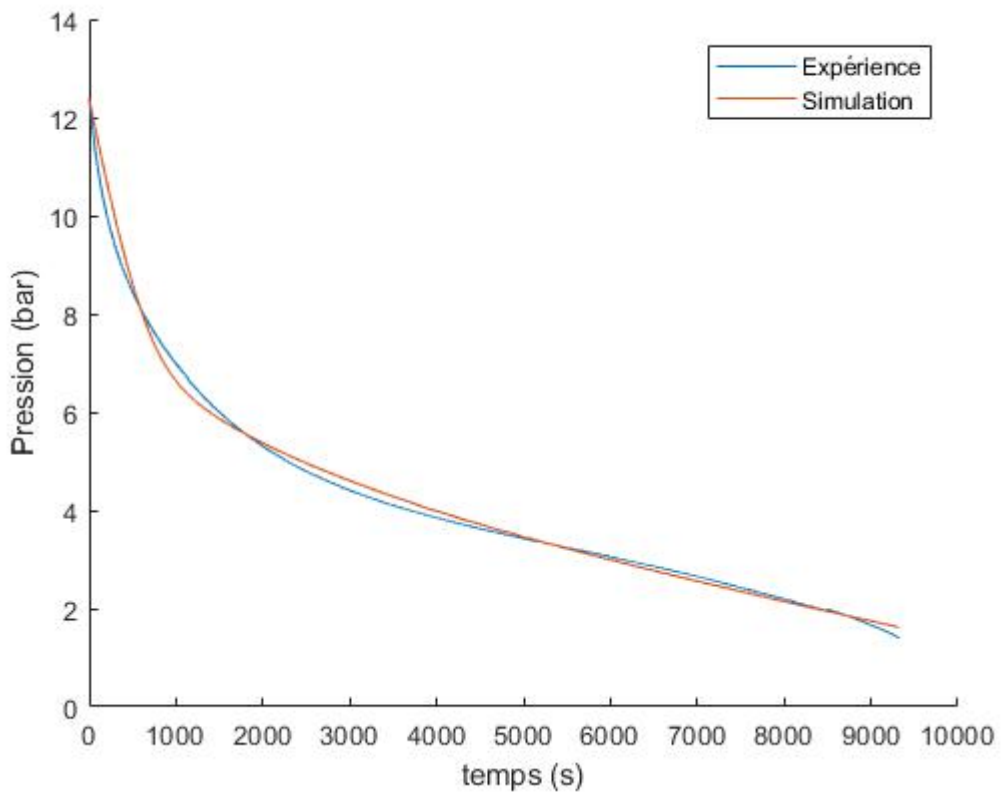


Figure Annexe 18 : Comparaison modèle expérience pour le réservoir 2 ; consignes : 30°C – 5NL

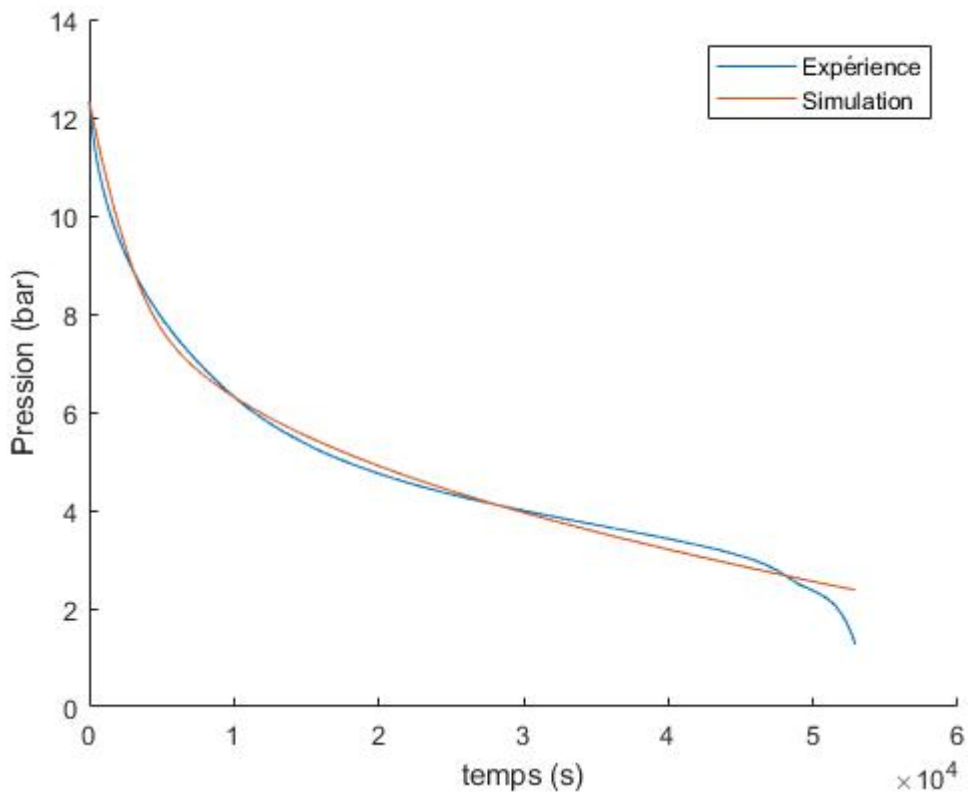


Figure Annexe 19 : Comparaison modèle expérience pour le réservoir 2 ; consignes : 30°C – 1NL

Annexe VII : Résultat d'ACV complet pour le micro-réseau LPSP=0,5% pour le refuge de montagne (méthode IMPACT 2002+)

Tableau Annexe 5 : Impact écologique du micro-réseau pour fournir de l'énergie au refuge de montagne

Catégorie d'impact	Unité	Total	Electrolyseur	Batterie	PV	Réservoir H2	Hélicoptère
Carcinogens	kg C2H3Cl eq	10046,4	87,0	94,9	5466,7	4396,6	1,2
Non-carcinogens	kg C2H3Cl eq	9572,7	130,8	721,3	6300,5	2418,9	1,2
Respiratory inorganics	kg PM2.5 eq	393,3	11,2	1,6	226,1	154,3	0,2
Ionizing radiation	Bq C-14 eq	3110491,5	22810,6	3854,3	2313586,6	766798,9	3441,0
Ozone layer depletion	kg CFC-11 eq	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Respiratory organics	kg C2H4 eq	134,0	0,9	0,3	107,3	25,4	0,1
Aquatic ecotoxicity	kg TEG water	29503163,0	1017994,6	325476,3	20884039,0	7258783,6	16869,7
Terrestrial ecotoxicity	kg TEG soil	12017397,0	113878,0	88790,6	5850009,5	5960995,3	3723,5
Terrestrial acid/nutri	kg SO2 eq	4556,1	157,2	29,6	3228,2	1138,0	3,1
Land occupation	m2org.arable	3626,1	43,6	10,3	2359,6	1212,0	0,7
Aquatic acidification	kg SO2 eq	1697,2	110,8	11,9	1200,0	372,7	1,8
Aquatic eutrophication	kg PO4 P-lim	136,9	4,1	0,8	121,7	10,3	0,0
Global warming	kg CO2 eq	208488,9	2520,2	782,7	146909,9	57784,1	492,0
Non-renewable energy	MJ primary	2898021,6	28486,5	9814,3	2071370,6	780722,5	7627,7
Mineral extraction	MJ surplus	281648,7	3780,1	1536,9	82830,2	193498,8	2,7

Tableau Annexe 6 : Impact écologique du micro-réseau pour fournir de l'énergie au refuge de montagne regroupé en 4 catégories

Catégorie de dommages	Unité	Total	Electrolyseur	Batterie	PV	Réservoir H2	Hélicoptère
Human health	DALY	0,330	0,008	0,003	0,191	0,127	0,000
Ecosystem quality	PDF*m2*yr	104649,6	1158,8	760,0	52817,0	49879,6	34,2
Climate change	kg CO2 eq	208488,9	2520,2	782,7	146909,9	57784,1	492,0
Resources	MJ primary	3179670,3	32266,6	11351,3	2154200,7	974221,3	7630,4

- L'impact sur la santé humaine est exprimé en DALY (Disability-Adjusted Life Year) qui évalue le nombre d'années « perdues » à cause d'une maladie, d'un handicap ou d'une mort précoce généré par le cycle de vie du système étudié.
- L'impact sur la qualité de l'écosystème est exprimé en PDF*m2*yr (Potentially disappearred fraction of species per m² per year) qui évalue une fraction des espèces potentiellement perdue à cause de conditions défavorables associées la conversion ou l'occupation des sols, la toxicité, l'augmentation de la température ou l'eutrophisation générées par le système étudié.
- L'impact sur le réchauffement climatique est exprimé en kg CO₂eq.
- La quantité de ressources nécessaire à la fabrication, le transport, l'utilisation et le recyclage du système étudié est estimée en énergie primaire (MJ primary).

Résultat d'ACV complet pour la solution conventionnelle pour le refuge de montagne (méthode IMPACT 2002+)

Tableau Annexe 7 : Impact écologique de la solution conventionnelle pour fournir de l'énergie au refuge de montagne

Catégorie d'impact	Unité	Diesel-Bois- Propane-Transport
Carcinogens	kg C2H3Cl eq	1962,8105
Non-carcinogens	kg C2H3Cl eq	3745,9209
Respiratory inorganics	kg PM2.5 eq	145,30151
Ionizing radiation	Bq C-14 eq	1124986,5
Ozone layer depletion	kg CFC-11 eq	0,01932428
Respiratory organics	kg C2H4 eq	68,78072
Aquatic ecotoxicity	kg TEG water	26542438
Terrestrial ecotoxicity	kg TEG soil	8411899,6
Terrestrial acid/nutri	kg SO2 eq	2037,5815
Land occupation	m2org.arable	24413,229
Aquatic acidification	kg SO2 eq	767,83531
Aquatic eutrophication	kg PO4 P-lim	24,594371
Global warming	kg CO2 eq	125450,91
Non-renewable energy	MJ primary	2395507
Mineral extraction	MJ surplus	24382,498

Tableau Annexe 8 : Impact écologique de la solution conventionnelle pour fournir de l'énergie au refuge de montagne regroupé en 4 catégories

Catégorie de dommages	Unité	Diesel-Bois- Propane
Human health	DALY	0,11809854
Ecosystem quality	PDF*m2*yr	96600,061
Climate change	kg CO2 eq	125450,91
Resources	MJ primary	2419889,5

- L'impact sur la santé humaine est exprimé en DALY (Disability-Adjusted Life Year) qui évalue le nombre d'années « perdues » à cause d'une maladie, d'un handicap ou d'une mort précoce généré par le cycle de vie du système étudié.
- L'impact sur la qualité de l'écosystème est exprimé en PDF*m2*yr (Potentially disappeared fraction of species per m² per year) qui évalue une fraction des espèces potentiellement perdue à cause de conditions défavorables associées la conversion ou l'occupation des sols, la toxicité, l'augmentation de la température ou l'eutrophisation générées par le système étudié.
- L'impact sur le réchauffement climatique est exprimé en kg CO₂eq.
- La quantité de ressources nécessaire à la fabrication, le transport, l'utilisation et le recyclage du système étudié est estimée en énergie primaire (MJ primary).

Annexe VIII : Résultat d'ACV complet pour le micro-réseau LPSP 1% 180 gCO₂ pour la maison isolée (méthode IMPACT 2002+)

Tableau Annexe 9 : Impact écologique du micro-réseau pour fournir de l'énergie à la maison isolée

Catégorie d'impact	Unité	Total	Electrolyseur	Batterie	PV	Réservoir H2
Carcinogens	kg C2H3Cl eq	5381,6	87,0	191,6	2772,0	2331,1
Non-carcinogens	kg C2H3Cl eq	3653,4	130,8	1456,2	783,9	1282,5
Respiratory inorganics	kg PM2.5 eq	135,4	11,2	3,2	39,2	81,8
Ionizing radiation	Bq C-14 eq	1959615,2	22810,6	7781,7	1522468,3	406554,6
Ozone layer depletion	kg CFC-11 eq	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Respiratory organics	kg C2H4 eq	39,1	0,9	0,5	24,2	13,5
Aquatic ecotoxicity	kg TEG water	12118862,0	1017994,6	657115,8	6595165,0	3848586,5
Terrestrial ecotoxicity	kg TEG soil	4829616,4	113878,0	179262,5	1375973,1	3160502,8
Terrestrial acid/nutri	kg SO2 eq	1583,9	157,2	59,8	763,6	603,4
Land occupation	m2org.arable	1396,1	43,6	20,7	689,2	642,6
Aquatic acidification	kg SO2 eq	574,1	110,8	24,1	241,6	197,6
Aquatic eutrophication	kg PO4 P-lim	30,4	4,1	1,5	19,3	5,5
Global warming	kg CO2 eq	77990,3	2520,2	1580,3	43252,8	30637,0
Non-renewable energy	MJ primary	1277000,7	28486,5	19814,5	814762,8	413936,9
Mineral extraction	MJ surplus	135797,5	3780,1	3103,0	26321,9	102592,5

Tableau Annexe 10 : Impact écologique du micro-réseau pour fournir de l'énergie à la maison isolée regroupé en 4 catégories

Catégorie de dommages	Unité	Total	Electrolyseur	Batterie	PV	Réservoir H2
Human health	DALY	0,12055946	0,00844344	0,00685807	0,0377543	0,06750365
Ecosystem quality	PDF*m2*yr	41979,619	1162,9241	1535,6937	12760,315	26520,687
Climate change	kg CO2 eq	77990,295	2520,2332	1580,3158	43252,788	30636,958
Resources	MJ primary	1412798,2	32266,621	22917,472	841084,72	516529,38

- L'impact sur la santé humaine est exprimé en DALY (Disability-Adjusted Life Year) qui évalue le nombre d'années « perdues » à cause d'une maladie, d'un handicap ou d'une mort précoce généré par le cycle de vie du système étudié.
- L'impact sur la qualité de l'écosystème est exprimé en PDF*m2*yr (Potentially disappearred fraction of species per m² per year) qui évalue une fraction des espèces potentiellement perdue à cause de conditions défavorables associées la conversion ou l'occupation des sols, la toxicité, l'augmentation de la température ou l'eutrophisation générées par le système étudié.
- L'impact sur le réchauffement climatique est exprimé en kg CO₂eq.
- La quantité de ressources nécessaire à la fabrication, le transport, l'utilisation et le recyclage du système étudié est estimée en énergie primaire (MJ primary).

Résultat ACV complet pour une maison connectée au réseau (méthode IMPACT 2002+)

Tableau Annexe 11 : Impact écologique de l'énergie fournie par le réseau

Catégorie d'impact	Unité	Elec fr + Gaz naturel
Carcinogens	kg C2H3Cl eq	13167,58
Non-carcinogens	kg C2H3Cl eq	1771,5419
Respiratory inorganics	kg PM2.5 eq	49,160127
Ionizing radiation	Bq C-14 eq	8900700,3
Ozone layer depletion	kg CFC-11 eq	0,016510708
Respiratory organics	kg C2H4 eq	36,3578
Aquatic ecotoxicity	kg TEG water	9795998,6
Terrestrial ecotoxicity	kg TEG soil	1055671,4
Terrestrial acid/nutri	kg SO2 eq	862,6047
Land occupation	m ² org.arable	241,56424
Aquatic acidification	kg SO2 eq	432,7939
Aquatic eutrophication	kg PO4 P-lim	5,8625387
Global warming	kg CO2 eq	122861,92
Non-renewable energy	MJ primary	3176435,6
Mineral extraction	MJ surplus	3161,0183

Tableau Annexe 12 : Impact écologique de l'énergie fournie par le réseau répartie en 4 catégories

Catégorie de dommages	Unité	Elec fr + Gaz naturel
Human health	DALY	0,078205557
Ecosystem quality	PDF*m ² *yr	10002,534
Climate change	kg CO2 eq	122861,92
Resources	MJ primary	3179596,6

- L'impact sur la santé humaine est exprimé en DALY (Disability-Adjusted Life Year) qui évalue le nombre d'années « perdues » à cause d'une maladie, d'un handicap ou d'une mort précoce généré par le cycle de vie du système étudié.
- L'impact sur la qualité de l'écosystème est exprimé en PDF*m²*yr (Potentially disappeared fraction of species per m² per year) qui évalue une fraction des espèces potentiellement perdue à cause de conditions défavorables associées la conversion ou l'occupation des sols, la toxicité, l'augmentation de la température ou l'eutrophisation générées par le système étudié.
- L'impact sur le réchauffement climatique est exprimé en kg CO₂eq.
- La quantité de ressources nécessaire à la fabrication, le transport, l'utilisation et le recyclage du système étudié est estimée en énergie primaire (MJ primary).

Annexe IX : Développement des données d'entrée du refuge

Le profil d'ensoleillement

Le profil d'ensoleillement de la région est généré par le logiciel HOMER qui s'appuie sur les travaux [Graham 1990]. Le profil utilisé présente les caractéristiques d'ensoleillement de la région avec un ensoleillement fort en été et moins important en hiver. L'irradiation globale annuelle est de 1368,75 kWh/m², ce qui semble assez cohérent avec les valeurs qu'on trouve dans la littérature pour le sud de la France [Kalyanpur 2015]. Pour le refuge de Pombie, on ne s'intéresse qu'aux mois de mai à octobre.

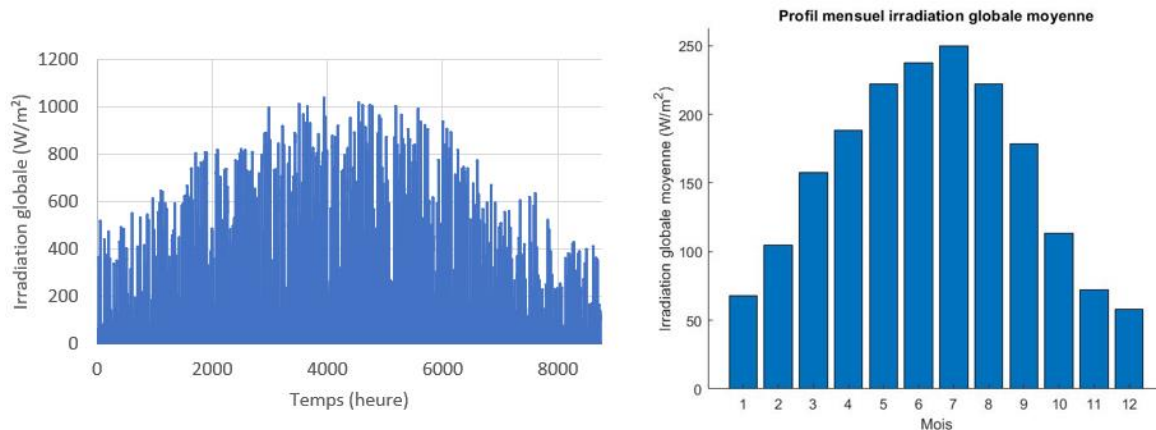


Figure Annexe 22 : Profils d'ensoleillement horaire et mensuel générés par HOMER pour la région du refuge de Pombie

La température

Pour déterminer la température du refuge de Pombie, nous nous appuyons sur les données disponibles sur le site internet Meteoblue. Meteoblue met à disposition des données tirées d'un modèle météorologique qui offre de bonnes indications des tendances météorologiques typiques pour chaque lieu de la planète. On obtient ainsi la température maximum et minimum aux alentours du refuge pour chaque jour de l'année. Pour déterminer les heures de la journée pour lesquelles les températures maximum et minimum sont atteintes, on s'appuie sur le guide [CIBSE 1982] dont les recommandations sont présentées dans le tableau Annexe 15.

Tableau Annexe 15 : Heures des températures max et min pour chaque mois de l'année

Mois	t_{max} pour T_{max}	t_{min} pour T_{min}
Janvier	14	6
Février	14	6
Mars	14	5
Avril	15	5
Mai	15	4
Juin	16	4
Juillet	15	4
Août	15	5
Septembre	15	5
Octobre	14	6
Novembre	14	6
Décembre	14	7

Il est ensuite possible d'obtenir un profil horaire de la température par une simple interpolation sinusoïdale en utilisant l'équation (A.1) présentée dans [Chow 2007].

$$T(t) = \left(\frac{T_{suiv} + T_{préc}}{2} \right) - \left[\left(\frac{T_{suiv} - T_{préc}}{2} \right) \cos \left(\frac{\pi(t - t_{préc})}{(t_{suiv} - t_{préc})} \right) \right] \quad (A.1)$$

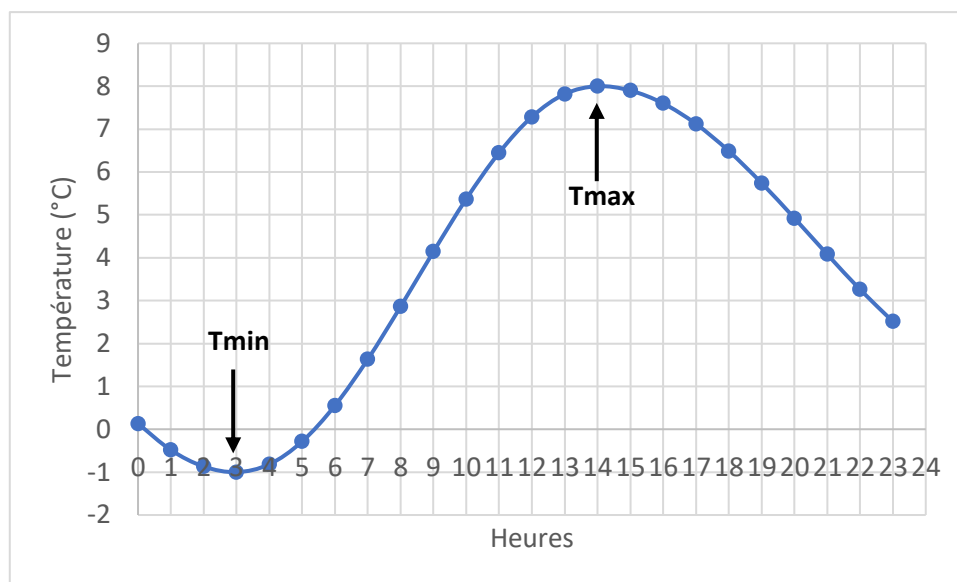


Figure Annexe 23 : Exemple du profil de température obtenu pour la journée du 1^{er} mai

La pression

La pression atmosphérique à 2032 m d'altitude est calculée à partir de la formule internationale du nivellement barométrique :

$$P(z) = 1013,25 \left(1 - \frac{0,0065 * z}{288,15} \right)^{5,255} \quad (A.2)$$

avec z l'altitude en m.

Les besoins électriques

L'électricité dans un refuge isolé sert principalement à assurer le bon fonctionnement du bâtiment : éclairage, circulation et filtrage de l'eau, cuisine, froid et électroménager. Les clients du refuge n'ont pas un accès illimité à des prises électriques pour recharger leurs appareils, seuls les gardiens de refuges, responsables de la gestion énergétique du bâtiment, peuvent s'en servir. Une faible partie de la charge électrique sert à alimenter les appareils de communication : box internet, talkie-walkie, radio et ordinateurs portables des gardiens. Un refuge isolé consomme relativement peu d'électricité en comparaison d'une auberge ou d'un hôtel classique connecté au réseau.

La charge électrique du refuge de Pombie a été estimée à l'aide d'un tableau de recensement des besoins électriques réalisé en 2016. Ce tableau offre des informations sur la puissance consommée par chaque appareil et leur durée quotidienne d'utilisation. Certains appareils consomment la même énergie quel que soit le mois de l'année. C'est le cas des éclairages de sécurité, des frigos, du congélateur et de certains appareils de communications. D'autres charges électriques dépendent directement de la quantité de visiteurs présents. C'est le cas pour le circulateur et le filtre d'eau, le

lave-linge et certains appareils de cuisine. Ces informations nous permettent de tracer un profil hebdomadaire type pour chaque mois d'ouverture du refuge.

La figure Annexe 24 présente un profil de consommation électrique du refuge pour un mercredi du mois de mai. Une quantité d'énergie électrique est toujours nécessaire de jour comme de nuit pour alimenter les éclairages de sécurité, certains appareils de télécommunication, les filtres d'eau et la puissance résiduelle des groupes de froid. Les pics de consommation réguliers viennent des appareils de froid qui mettent en route leurs compresseurs 20 minutes par heure. Les grands pics de consommation correspondent à l'utilisation d'appareils d'électroménagers pour faire la cuisine (mixeur, robot, pétrin...).

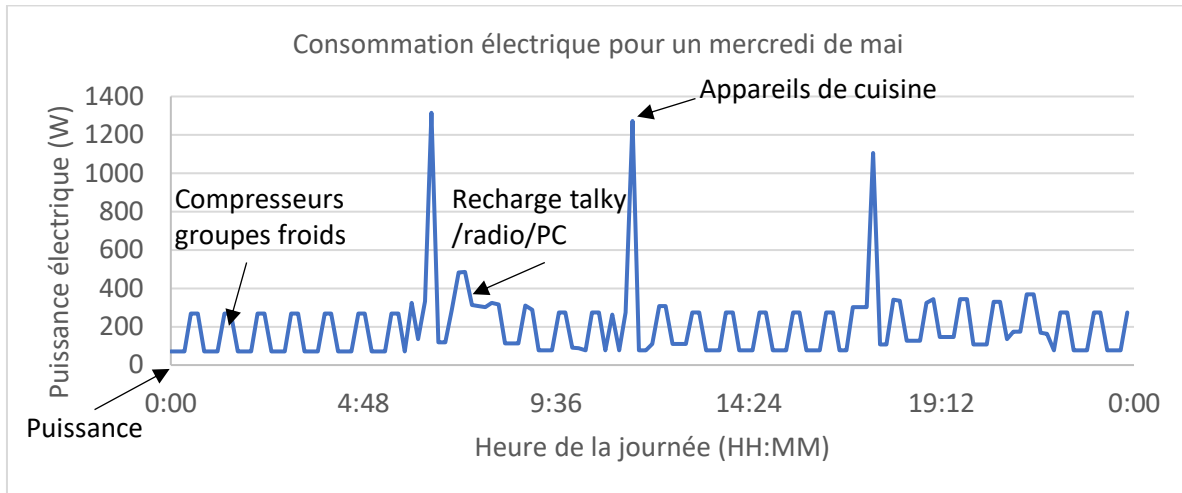


Figure Annexe 24 : Consommation électrique du refuge pour un mercredi du mois de mai

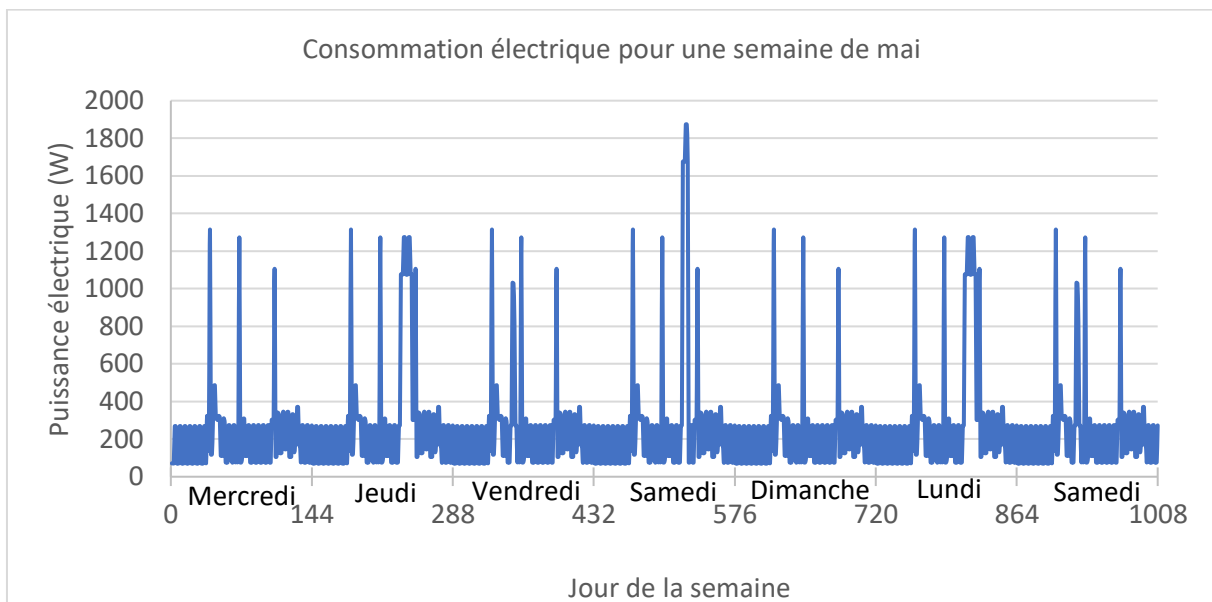


Figure Annexe 25 : Consommation électrique du refuge pour une semaine du mois de mai

La figure Annexe 25 présente un profil de consommation du refuge sur une semaine. Les autres pics de consommation correspondent à l'utilisation du lave-linge de l'aspirateur ou la charge d'appareils de communication. Cette semaine type est répétée jusqu'à la fin du mois et on suit la même procédure pour les 5 autres mois d'ouverture du refuge. Le tableau Annexe 16 regroupe l'énergie électrique consommée dans le refuge pour les 6 mois d'ouverture.

Tableau Annexe 16 : Energie électrique consommée sur les 6 mois d'ouverture du refuge

Mois	Energie électrique kWh
Mai	180,53
Juin	180,27
Juillet	221,72
Août	220,96
Septembre	200,11
Octobre	185,3
Année	1188,89

Les besoins en cuisson

Pour définir le besoin en cuisson du refuge, nous estimons la quantité de nuitées quotidienne. Selon un état des lieux des refuges dans les Pyrénées réalisé en 2016 [Web Pyrénées], la quantité de nuitées moyenne dans les refuges pyrénéens est de 3433. Nous choisissons arbitrairement d'affecter un pourcentage de remplissage moyen du refuge pour chaque mois de l'année, les mois de juin, juillet et août étant les plus fréquentés (tableau Annexe 17). Nous générons ensuite des nombres aléatoires issus d'une loi normale de distribution dont la moyenne est le nombre de nuitées moyen quotidien pour chaque jour de la semaine. On obtient la distribution présentée en figure Annexe 26.

Tableau Annexe 17 : Nombre de nuitées mensuel hypothétique moyen au refuge de Pombie

	%Remplissage moyen semaine	%Remplissage weekend	Nombre de nuitées moyen j/semaine	Nombre de nuitées moyen j/weekend
Mai	30%	45%	13,5	20,25
Juin	35%	55%	15,75	24,75
Juillet	50%	65%	22,5	29,25
Août	50%	65%	22,5	29,25
Septembre	30%	45%	13,5	20,25
Octobre	25%	40%	11,25	18

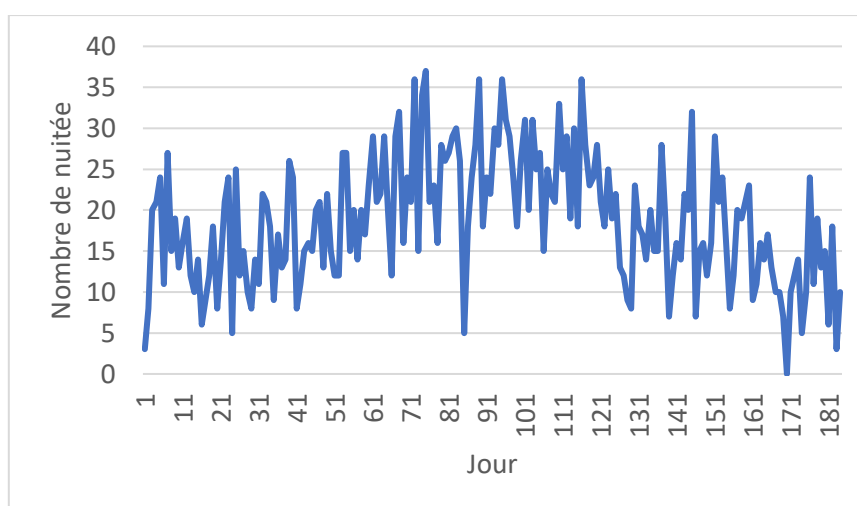


Figure Annexe 26 : Nombre de nuitées pour chaque jour (ou nuit) durant les 6 mois d'ouverture du refuge

Le nombre total de nuitées est de 3436 par an. La charge énergétique pour la cuisson est estimée à 6,24 MWh/an. En faisant l'hypothèse que les clients du refuge consomment deux repas pour chaque nuitée, que les gardiens consomment 3 repas par jour, nous obtenons le profil de consommation

présenté en figure Annexe 27. Le tableau Annexe 18 regroupe les besoins énergétiques mensuels pour la cuisson.

Tableau Annexe 18 : Energie consommée pour la cuisson sur les 6 mois d'ouverture du refuge, profil « saisonnier »

Mois	Energie cuisson kWh
Mai	839,26
Juin	981,10
Juillet	1319,62
Août	1393,28
Septembre	948,19
Octobre	758,55
Année	6240

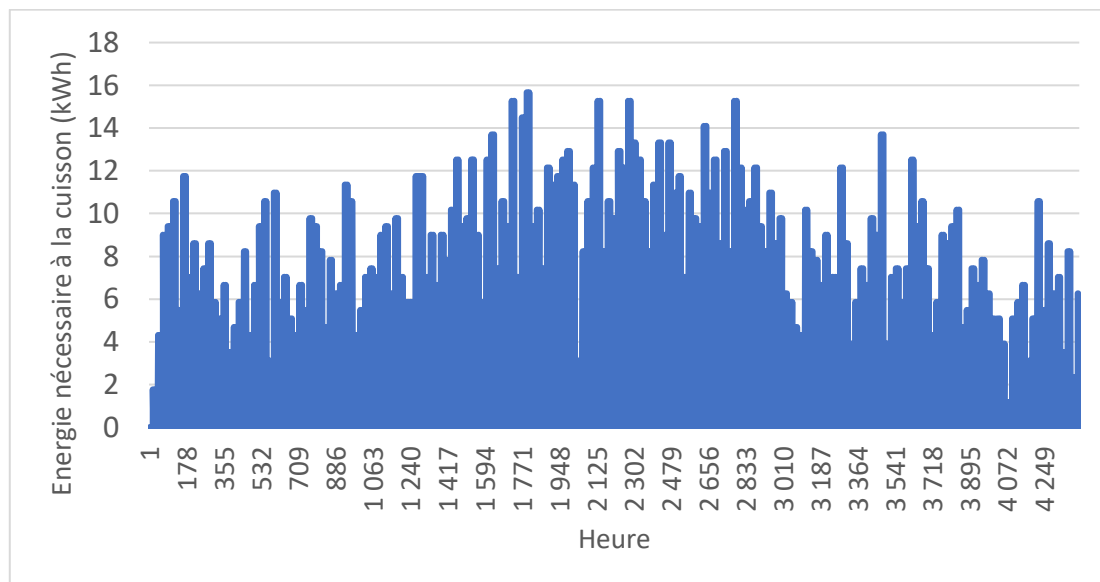


Figure Annexe 27 : Profil de la charge pour la cuisine du refuge de Pombie

Les besoins en chauffage

L'objectif de cette partie n'est pas de déterminer avec une parfaite précision la quantité d'énergie nécessaire pour chauffer le refuge au cours des 6 mois d'ouverture. L'objectif est simplement d'obtenir un profil saisonnier qui semble cohérent et réaliste pour notre cas d'étude. Pour ce faire, nous nous appuyons sur un modèle de thermique du bâtiment très simplifié 5R1C. Ce modèle a été développé dans le cadre d'une norme standard EN ISO 13790:2008. Il permet de décrire l'enveloppe d'un bâtiment comme un simple circuit électrique dont les paramètres sont relativement peu nombreux pour un problème si complexe. Les échanges thermiques entre l'extérieur et l'intérieur sont pris en compte à travers 5 résistances thermiques et une capacité thermique couplés à 3 nœuds de température internes :

- La température interne des murs $T_{int,mur}$
- La température de la masse du bâtiment T_m
- La température interne de l'air $T_{int,air}$

Et 2 nœuds de températures externes :

- La température ambiante extérieure T_{amb}

- La température du circuit de ventilation T_{vent} , on a $T_{vent} = T_{amb}$ pour une ventilation naturelle

Pour résoudre le problème thermodynamique, nous nous inspirons des travaux réalisés dans [Kuster 2016] dans lequel la méthode 5R1C est comparée à des modèles thermodynamiques plus complexes. La méthode 5R1C permet d'obtenir des profils de besoins mensuels en chauffage et en refroidissement similaires à ceux des modèles plus détaillés pour les bâtiments étudiés dans l'article en question. Les auteurs choisissent d'assimiler le bâtiment à un parallélépipède rectangle de dimension 9x9x2.8 avec une fenêtre à chaque mur. Nous choisissons de représenter notre bâtiment comme un pavé droit de dimension 20x8x3,5 avec une fenêtre à chaque mur. La figure Annexe 28 présente un schéma thermique du bâtiment. Le modèle inclut 9 paramètres à définir.

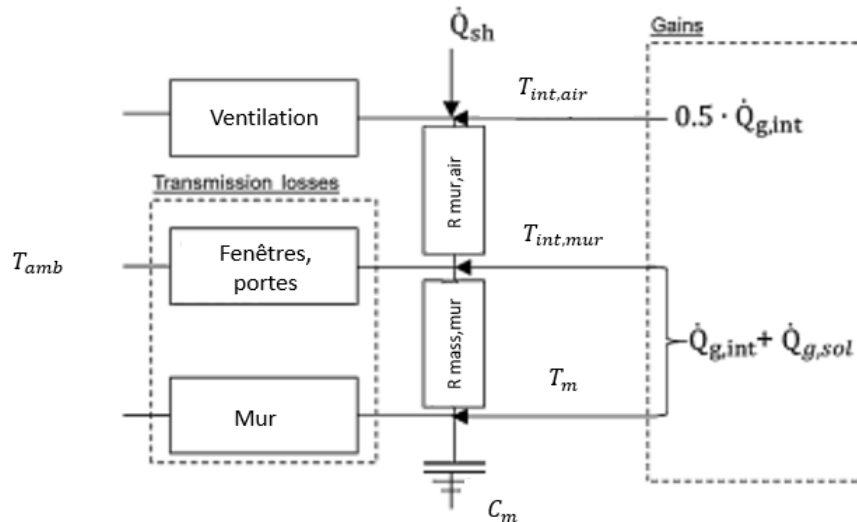


Figure Annexe 28 : Schéma thermique d'un bâtiment selon le modèle 5R1C [Fischer 2016]

Les gains

Il faut déterminer 2 gains :

- le gain de chaleur provenant du soleil $\dot{Q}_{g,sol}$
- le gain provenant des sources internes du bâtiment $\dot{Q}_{g,int}$

Le flux solaire est obtenu à partir des données d'irradiation. Nous appliquons un coefficient d'absorbance de 0,3 pour les surfaces opaques et de 0,589 pour les fenêtres [Kuster 2016]. Le gain de chaleur interne généré par les appareils électriques est négligé et nous tenons compte du gain interne généré par les personnes présentes dans le refuge grâce à l'équation suivante [Fischer 2016] :

$$\dot{Q}_{g,int}(t) = n_{pers}(t) \cdot 65 [W] \quad (A.3)$$

Les coefficients de transfert thermique

La valeur des coefficients de transfert thermique utilisés dans notre étude est présentée dans le tableau Annexe 18. Pour chaque coefficient, on peut écrire :

$$H_{tr,12} = h_{tr,12} A_{12} \quad (A.4)$$

Avec :

- $H_{tr,12}$ le coefficient de transfert en W/K entre les nœuds 1 et 2
- $h_{tr,12}$ le coefficient de transfert surfacique en W/m^2K entre les nœuds 1 et 2
- A_{12} la surface de transfert de chaleur

Tableau Annexe 18 : coefficients de transfert thermique utilisés dans le modèle 5R1C

Résistance	$h_{tr}(\text{W/m}^2\text{K})$	$A (\text{m}^2)$	Source
Ext - Mur	3,75	88,81	[Kuster 2016]
Ext - Fenêtre	1,40	9,19	[Kuster 2016]
Ext - Toit	8,75	160	[Kuster 2016]
Ext - Sol	8,75	160	[Kuster 2016]
Mass - Mur	9,10	2,5*160	[Bruno 2016]
Mur - air Int	3,45	516	[Bruno 2016]

Le transfert de chaleur par aération

Le transfert de chaleur par aération est estimé par la formule :

$$H_{ve} = Q_{ve} * A_{sol} * 0,33 \quad (\text{A.5})$$

Avec :

- H_{ve} le coefficient de transfert de chaleur par ventilation en $\text{W} \cdot \text{K}^{-1}$
- Q_{ve} le taux de renouvellement d'air en $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ par m^2 au sol
- A_{sol} la surface au sol en m^2
- 0,33 la capacité thermique volumique de l'air en $\text{Wh} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$

La charge énergétique pour le chauffage est estimée à 7,2 MWh/an. Dans [Kuster 2016], Q_{ve} est estimé égal à $0,7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ par m^2 , dans notre cas, nous faisons varier Q_{ve} de sorte que les besoins en chaleur annuels soient de 7,2 MWh/an. On trouve $Q_{ve} = 0,68078 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ par m^2 au sol. La température objectif de l'intérieur du refuge est de 21°C. Les besoins en chaleur obtenus sont présentés en figure 5.11 et tableau 5.7.

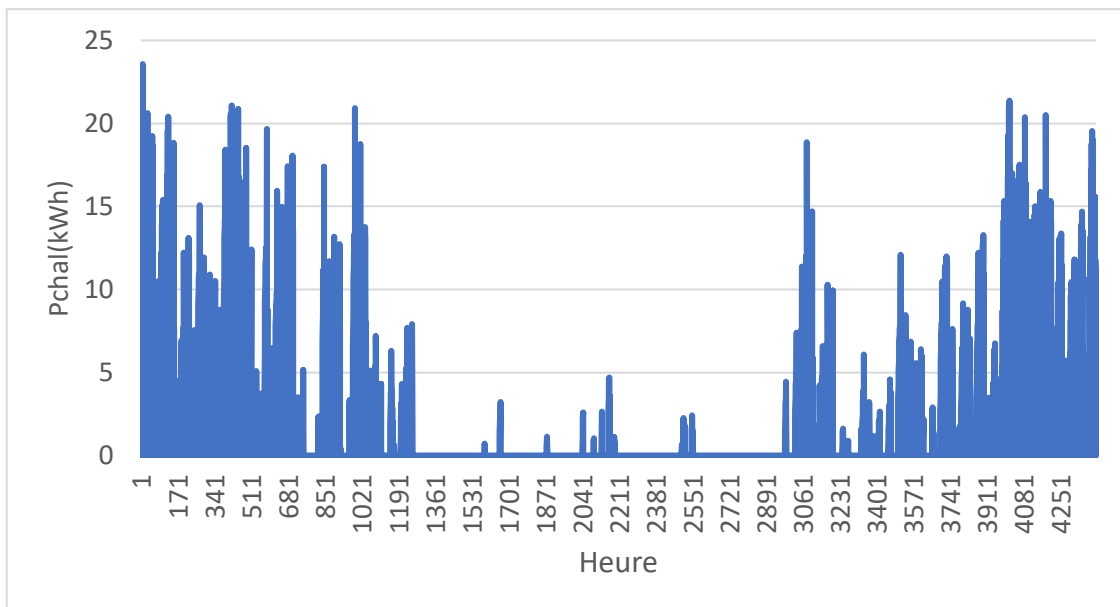


Figure Annexe 29 : Profil de la charge pour le chauffage du refuge de Pombie

Tableau Annexe 19 : Energie consommée pour le chauffage sur les 6 mois d'ouverture du refuge

Mois	Energie chauffage kWh
Mai	2822,71
Juin	860,06
Juillet	52,33
Août	18,08
Septembre	803,39
Octobre	2643,45
Année	7200,01

Les besoins énergétiques des profils saisonniers sont présentés dans le tableau Annexe 20.

Tableau Annexe 20 : Récapitulatif des besoins énergétiques « saisonniers » pour le refuge

Mois	Energie électrique kWh	Energie chauffage kWh	Energie cuisson kWh
Mai	180,53	2822,71	839,26
Juin	180,27	860,06	981,10
Juillet	221,72	52,33	1319,62
Août	220,96	18,08	1393,28
Septembre	200,11	803,39	948,19
Octobre	185,3	2643,45	758,55
Année	1188,89	7200,01	6240