

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE KASDI MERBAH D'OUARGLA



Faculté des Sciences Appliquées

Département de génie mécanique

Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et techniques

Filière : Génie mécanique

Spécialité : Génie Energétique

Présenté par :

Daoui Cheikh

Bouزيد Mohammed elamine

Theme

***ETUDE DE POSSIBILITE DE STOCKAGE
DE L'HYDROGENE PAR ADSORPTION
SOLAIRE***

Soutenu publiquement
28 Mai 2017

Devant le Jury:

| | | | |
|------------------------|-------|-------------|-----------|
| Mr. ACHOURI EL HADJ | M.A.A | UKM Ouargla | Président |
| Mr. GERMIT TAHAR | M.A.A | UKM Ouargla | Examineur |
| Mr. CHERRAD NOUREDDINE | M.A.A | UKM Ouargla | Encadreur |

Année universitaire : 2016 / 2017

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail pour la pour la soleil qui a éclairé
ma vie et, qui ma montré L'amour avec tous ses sens et ma
entouré par ses belles sentiments et sa tendresse*

« ma chère maman »

*Pour le secret de ma fierté, la bougie qui se brule pour notre
éclaircissement « ma chère papa »*

*Pour mes sœurs : Aouatef, Mabrouka , ainsi qui Fatna
et Zohra et leurs maries*

*Pour mon frère : Ahmed, Abdel Hakim , qui Soufian
et leur marie*

Pour mon fiancé « B. Fatima »

pour tout mes collègue de la promotion génie énergétique

pour mon Binôme « B. Med Amin »



Daoui Cheikh .

Dédicace

*En premier lieu,
je tiens à remercier notre Dieu,
pour le courage et
la Force qu'il m'a donné pour
effectuer ce travail
Je dédie ce modeste travail.
Pour mon père et la mère,
j'espère que leur rêve est
réalisé.
A mes frères et soeurs.
A toutes la famille.
Et tous ceux qui m'ont aidé de près
ou de loin
durant toute la période de travail .*

Bouzid Mohammed Elmaine



Remerciements

Tout d'abord on remercie infiniment le bon dieu « ALLAH » puissant, de la bonne santé, la volonté et la patience qu'il nous a donné tout le long de nos études.

*On présente nos sincères remerciements avec nos profonds respects à notre promoteur, **charrad noure dine** pour son suivi, pour sa collaboration et pour ses discussions aussi intéressantes que fructueuses. Ses précieux conseils ont grandement contribué à la réalisation de ce modeste travail.*

*On tient à remercier **Mr. Germit.....** d'avoir accepté de présider le jury et **Mr. Achouri.....** à sa contribution à l'examinations de ce travail.*

Résumé :

Le stockage de l'hydrogène à l'état liquide est techniquement plus difficile du fait de la température de liquéfaction très basse. Une étude de possibilité de stockage de l'hydrogène par adsorption, notamment en utilisant l'énergie solaire a été réalisé pour voir la capacité de charbon actif AX21 de stocker l'hydrogène sous sa forme gazeuse. La masse de l'hydrogène adsorbée a été estimée en utilisant le modèle de Dubinin-Astakhov (D-A). Les résultats ont montré que la quantité maximale adsorbable de l'hydrogène par le charbon actif AX21 tend vers les pressions d'adsorption les plus maximales et les températures d'adsorption les plus minimales.

Abstract :

The storage of hydrogen in the liquid state is technically more difficult because of the very low liquefaction temperature. A study of the possibility of storage of hydrogen by adsorption, in particular using solar energy, was carried out to see the capacity of activated carbon AX21 to store the hydrogen in its gaseous state. The mass of adsorbed hydrogen was estimated using the Dubinin-Astakhov model (D-A). The results showed that the maximum adsorbated amount of hydrogen by the activated carbon AX21 tends towards the higher adsorption pressures and the lowest adsorption temperatures.

ملخص :

تخزين الهيدروجين في شكل سائل من الناحية التقنية أكثر صعوبة بسبب درجة الحرارة التميع منخفضة جدا. وأجريت دراسة إمكانية تخزين الهيدروجين عن طريق الامتزاز، ولا سيما عن طريق استخدام الطاقة الشمسية لرؤية تنشيط قدرة الكربون لتخزين الهيدروجين في شكل غازي. وقدرت كتلة الهيدروجين كثف باستخدام نموذج دوبينين-أستاخوف AX21 يميل نحو الأكثر أعلى AX21 الهيدروجين من الكربون المنشط هو المكثف وأظهرت النتائج أن الكمية القصوى (D-A). ان يكون ضغط كبير ودرجات الحرارة جد منخفضة.

Sommaire

| Titre de sommaire | page |
|-------------------------------------|--|
| Nomenclature | |
| Listes des figures | |
| Liste des tableaux | |
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I : | énergie solaire |
| 1. Introduction | 3 |
| 2. Description générale du soleil | 3 |
| 2.1. Gisement solaire | 4 |
| 2.1.1. Gisement solaire en Algérie | 4 |
| 3. Aspects géométriques | 7 |
| 3.1 Mouvement apparent du soleil | Erreur ! Signet non défini. |
| 4. Aspects énergétiques | Erreur ! Signet non défini. |
| 4.1. Rayonnement direct | Erreur ! Signet non défini. |
| 4.1.1. Eclairement S* | Erreur ! Signet non défini. |
| 4.2. Rayonnement diffu | Erreur ! Signet non défini. |
| 4.2.1. Eclairement D* | Erreur ! Signet non défini. |
| 4.3. Durée et taux d'ensoleillement | Erreur ! Signet non défini. |
| 4.3.1. Durée d'ensoleillement | Erreur ! Signet non défini. |

| | |
|--|--|
| 4.3.2. Taux d'ensoleillement | Erreur ! Signet non défini. |
| 6. Conclusion | 11 |
| Chapitre II : production et stockage d'hydrogène | |
| 1.Introduction à l'hydrogène | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.Hydrogène comme vecteur d'énergie | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.1.Production de l'hydrogène | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.2. Stockages de l'hydrogène | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.2.1. Différentes méthodes de stockage de l'hydrogène | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.2.1.1.Stockage physique sous forme de gaz comprimé | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.2.1.2.Stockage par liquéfaction cryogénique. | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.2.1.2.1.Stockage physique sous forme d'hydrogène liquide cryogénique | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.2.1.3.Stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques | Erreur ! Signet non défini. |
| Conclusion | Erreur ! Signet non défini. |
| Chapitre III : adsorption d'hydrogène | |
| 1. Introduction | Erreur ! |

| | |
|---|---|
| 2. Description du phénomène d'adsorption | Signet non défini. Erreur ! Signet non défini. |
| 2.1. Définition de l'adsorption | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.1.1. Adsorbant | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.1.2. Adsorbat | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.2. Types d'adsorption | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.2.1. Adsorption physique ou physisorption | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.2.2. Adsorption Chimique ou Chimisorption | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.3. Critères de choix du couple Adsorbant/Adsorbat | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.3.1. Choix de l'adsorbant | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.3.1.1. Principaux adsorbants industriels | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.3.2. Choix de l'adsorbat | Erreur ! Signet non défini. |
| 2.3.2.1. Critère technique | Erreur ! Signet non |

| | |
|---|-------------------------------|
| | défini. |
| 2.3.2.2. Critère écologique | 30 |
| 2.4. Critère économique (coût d'investissement et d'exploitation) | 30 |
| 3. Couple charbon actif /hydrogène | 30 |
| 4. Conclusion | 32 |
| Chapitre IV : | Résultat et discussion |
| 1. Introduction | 33 |
| 2. Adsorption et volume de la phase adsorbée | 33 |
| 3. Modèles d'adsorption | 34 |
| 3.1. Modèle de Langmuir | 34 |
| 3.2. Modèle BET (Brunauer-Emmett-Teller) | 34 |
| 3.3. Modèle Dubinin-Astakhov | 35 |
| 3.3.1. Paramétrage d'un modèle de type Dubinin-Astakhov (D-A) | 35 |
| 4. Estimation de la quantité d'hydrogène adsorbée par le charbon actif AX21 | 37 |
| 5. Conclusion | 40 |
| Conclusion générale | 41 |
| Références bibliographiques | 42 |

Nomenclature

| | | |
|--------------------|---|-----------------------|
| E | Flux de rayonnement solaire | (w/m ²) |
| E ₀ | Constante solaire | (w/m ²) |
| a | L'azimut | (°) |
| h | La hauteur | (°) |
| L | Latitude | (°) |
| j | La date | hour |
| TS | L'heure solaire | (h) |
| ω | L'angle horaire | (°) |
| W | Le flux rayonné par le ciel et l'atmosphère vers la terre | (W) |
| T _{ciel} | La température équivalente du ciel | (k) |
| T _a | La température de l'air | (k) |
| T _{ra} | Température de rosée de l'air | (K) |
| S | Le rayonnement direct | (kWh/m ²) |
| D | Le rayonnement diffus | (kWh/m ²) |
| G | Le rayonnement global | (kWh/m ²) |
| S* | L'éclairement solaire direct | (w/m ²) |
| I* | Le rayonnement direct sur un plan perpendiculaire au rayonnement solaire | (w/m ²). |
| TL | Facteur de trouble de Linke | |
| β* | coefficient de trouble atmosphérique | |
| D* | L'éclairement solaire diffus | (w/m ²). |
| n _{ex} | Adsorption en excès (par unité de masse d'adsorbant) | (mol/kg) |
| m _s | Masse d'adsorbant | (kg) |
| n _a | Adsorption absolue (par unité de masse d' adsorbant) | (mol/kg) |
| n _{max} | Adsorption limite (par unité de masse d'adsorbant, paramètre du modèle D-A) | (mol/kg) |
| n _{tot} | Quantité totale d' adsorbable introduit dans le système | (mol) |
| P | Pression | (Pa) |
| P _o | Pression de saturation à la température T ou pression de référence pour l' adsorption limite | (Pa) |
| V _a | Volume d'adsorption (par unité de masse d'adsorbant) | (m ³ /kg) |
| V _g | Volume de la phase gazeuse (par unité de masse d'adsorbant) | (m ³ /kg) |
| V _p | Volume des pores de l' adsorbant (par unité de masse d' adsorbant) | (m ³ /kg) |
| V _v | Volume du vide dans l'adsorbant (inclut le volume des pores et de l' espace interstitiel , exprimé par unité de masse d' adsorbant) | (m ³ /kg) |
| V _{v.sys} | Volume du vide du système d' adsorption | (m ³ /kg) |
| α | Contribution enthalpique à l' énergie libre caractéristique d'adsorption, paramètre du modèle D-A modifié), | (J/mol) |
| β | Contribution entropique à l'énergie libre caractéristique d' adsorption paramètre du modèle D-A modifié), | (J/mol* K) |
| ε | Énergie libre caractéristique d'adsorption (modèle D-A) | (J/mol) |
| ρ _a | Densité moyenne de l'adsorbat | (mol/m ³) |
| ρ _g | Densité du gaz | (mol/m ³) |

List de figure

| Titre de figure | Page |
|--|------|
| Chapitre I : Energie solaire | |
| Figure I.1 : Carte du monde de l'ensoleillement moyen annuel | 5 |
| Figure I.2 : Moyenne annuelle de l'irradiation solaire globale reçue à l'Algérie sur un plan incliné à la latitude du lieu | 6 |
| Figure I.3 : Répartition territoriale des stations météorologiques en Algérie | 6 |
| Figure I.4 : Mouvement apparent du soleil | 7 |
| Chapitre II : Production et stockage d'hydrogène | |
| Figure II.1 : Les sources d'énergie primaire pour production de l'hydrogène. | 12 |
| Figure II.2 : Système de production et de l'utilisation de l'énergie de l'hydrogène . | 13 |
| Figure II.3 : Schéma du système Solari photovoltaïque pour production d l'hydrogène avec alcaline électrolyse d'eau. | 13 |
| Figure. II.4 : Système d'électrolyse. | 14 |
| Figure. II.5 : Réservoir adapté l'hydrogène gaz, 5%, masse H ₂ / système 32 L / 350 bar (2005) | 15 |
| Figure. II.6 : Réservoir adapté l'hydrogène gaz, 5%, masse H ₂ / système 32 L / 700 bar (2012). | 15 |
| Figure II.5 : Travail de compression adiabatique en fonction de la pression finale dans les cas de l'hydrogène et du méthane. | 16 |
| Figure II.6 : Le cycle de Linde pré-refroidi à l'azote liquide . | 17 |
| Figure II.7 : Courbe d'inversion de Joule-Thomson pour l'hydrogène . | 17 |
| Figure II.8 : Réservoir d'hydrogène liquide à -253°C . | 18 |
| Figure II.9 : Dissociation de l'hydrogène en surface, diffusion dans le métal et formation de l'hydrure métallique. | 20 |
| Figure II.10 : Courbe isotherme de pression d'hydrogène en fonction du degré d'hydratation. | 20 |
| Figure II.11 : Disque d'hydrure de magnésium et le réservoir adapté. | 20 |
| Chapitre III : Adsorption d'hydrogène | |
| Figure III.1 : Mécanisme de l'absorption et de l'adsorption | 24 |

| | |
|--|--------------------------------|
| Figure III.2: Cristaux de zéolithe, vue au microscope électronique | 27 |
| Figure III.3: Charbon actif, un matériau adsorbant | 28 |
| Figure III.4: Représentation de la surface interne et externe d'un matériau | 29 |
| Chapitre IV : | Résultat et discussions |
| Figure IV.1 : Différence entre l'adsorption absolue (n_a) et l'adsorption en excès (n_{ex}). | 34 |
| Figure IV.2: Variation de la masse de l'hydrogène adsorbée par 01 kg de charbon actif AX21 en fonction de la pression d'adsorption pour une température $T=25^{\circ}C$. | 38 |
| Figure IV.3: Variation de la masse de l'hydrogène adsorbée par 01 kg de charbon actif AX21 en fonction de la température d'adsorption pour une pression $P=300$ bars. | 38 |
| Figure IV.4: Variation de la masse de l'hydrogène adsorbée par 01 kg de charbon actif AX21 en fonction de la température d'adsorption pour différentes valeurs de pression. | 39 |
| Figure IV.5 Variation de la masse de l'hydrogène adsorbée par 01 kg de charbon actif AX21 en fonction de la pression d'adsorption pour différentes valeurs de température. | 40 |

Liste de tableau

| Titre de tableau | page |
|---|---|
| Chapitre I : | Energie solaire |
| Tableau I.1 : Caractéristiques principales du soleil | 3 |
| Tableau I.2 : Ensoleillement reçu en Algérie par régions climatiques | 5 |
| Chapitre II : | Production et stockage d'hydrogène |
| Tableau II.1 : Conditions d'hydratation de différents composés métalliques ($C_m =$ capacité massique) | 19 |
| Tableaux II.2 : comparaissent enter les trois méthode de stockage | 21 |
| Tableau II.3 : Capacité de stockage | 22 |
| Chapitre III : | Adsorption d'hydrogène |
| Tableaux III.1 :Différences principales entre les deux types d'adsorption | 25 |
| Tableaux III.2 : Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants | 28 |
| Chapitre IV : | Résultat et discussions |
| Tableau IV-1: Paramètres du modèle Dubinin-Astakhov modifié et volume d'adsorption pour l'hydrogène gaz | 37 |

Introduction général

Les besoins en énergie augmentent de plus en plus avec la croissance démographique et l'extension de peuplement, et par conséquent l'épuisement des sources des énergies fossiles avait un impact environnemental significatif sur la terre. Il s'agit principalement des émissions des gaz de l'effet de serre qui menacent la vie sur la terre et met les écologistes et les chercheurs à trouver en urgence une solution alternative.

Les propositions se dirigent vers les énergies renouvelables, mais ces énergies sont encore non concurrentes par rapport aux énergies fossiles, notamment la rentabilité. Plusieurs études sont publiées chaque année depuis longtemps et malgré les avancements satisfaits dans ce domaine le chemin reste encore long.

L'hydrogène est l'un des énergies renouvelables proposées, il est considéré comme une source d'énergie primaire et il peut être stockée pour une utilisation future et par conséquent réduire les problèmes résultant de la consommation de ressources non renouvelables. L'hydrogène, contrairement aux hydrocarbures, ne se trouve pas à l'état naturel mais est fabriqué par l'homme. Ceci implique un coût supplémentaire qui conduit à un prix final actuel 3 fois plus cher que les produits pétroliers.

L'introduction de l'hydrogène dans le secteur de l'énergie se produit progressivement, principalement en raison du coût de la production de carburant. La production de H₂ est un procédé attrayant sur le plan environnemental et peut se faire par des voies considérées comme durables, comme l'électrolyse de l'eau, le charbon et la gazéification de la biomasse, la photo électrolyse, les processus biologiques et la réforme [23].

Le stockage de l'hydrogène est l'un des verrous technologiques pour son utilisation en tant que vecteur d'énergie. Il doit permettre d'une part un haut degré de sécurité et d'autre part, des facilités d'usage en terme de capacités de stockage et de dynamique de stockage/déstockage pour permettre à différentes applications de fonctionner dans des conditions techniques acceptables.

Pour que l'hydrogène devienne une solution viable aux problèmes que les besoins d'énergie posent à l'environnement, les procédés de stockage devront donc être sûrs, économiques et adaptés à une multitude d'utilisation dans le futur : applications mobiles pour le transport et dispositifs portables ou stationnaires.

L'un des procédés proposés de stockage de l'hydrogène est l'adsorption, et plus économiquement par l'énergie solaire. Ce procédé est plus compatible avec les exigences de l'environnement et la sécurité, alors que sa capacité est moins ou plus satisfaite.

L'objectif du présent travail est d'étudier la capacité de stockage de l'hydrogène par le procédé de l'adsorption en utilisant l'énergie solaire.

Et comme l'énergie solaire ayant une partie dans notre étude le premier chapitre du mémoire est une introduction à ce type d'énergie.

Le deuxième chapitre est consacré sur la production et le stockage de l'hydrogène. Ça permet de toucher le sujet des plusieurs côtés : les procédés de productions et les différents modes de stockage.

Le phénomène de l'adsorption et de la désorption est présenté dans le troisième chapitre, où son principe physique et les matières adsorbants sont discutés en détail.

Le modèle mathématique et les résultats de calcul obtenus sont présentés dans le quatrième chapitre. Il s'agit d'introduire l'équation de Dubinin-Astackov adapté à l'adsorption de l'hydrogène à l'état gazeux dans le charbon actif AX21 pour estimer la quantité stockée en fonction de la température et la pression.

Et en fin une conclusion générale pour clôturer tous les résultats en comparaison avec l'objectif de l'étude et donner des recommandations pour une continuation future.

CHAPITRE I

Energie solaire

1. Introduction

L'énergie solaire est exploitée pour la production et le stockage de l'hydrogène, notamment par adsorption solaire qui fait partie de notre objectif; cela nous a amené à lui consacrer une partie de notre étude. L'objectif étant de cerner la problématique liée au caractère aléatoire de sa disponibilité et ses variations spatiales et temporelles. Cette partie de l'étude traite les moyens modélisant la quantité d'énergie, sous forme de rayonnement, arrivant sur des surfaces au sol. Notre présentation, courte mais assez complète, sur la puissance susceptible d'être captée et qui prend en compte tous les paramètres et les contraintes qui l'entourent : mesures du rayonnement, utilisation du coefficient d'ensoleillement et de l'indice de clarté pour modéliser les énergies reçues, etc.

2. Description générale du soleil

Le soleil est une étoile naine de forme pseudo-sphérique comparable à une immense boule de gaz très chauds qui se compose de 80% d'hydrogène et de 19% d'hélium, le 1% restant étant un mélange de plus de 100 éléments, soit pratiquement tous les éléments chimiques connus [1],[3].

Bien que le soleil soit une étoile de taille moyenne, il représente à lui seul 99.9% de la masse du système solaire qui est dominé par les effets gravitationnels de l'importante masse du soleil [1], [3].

Les caractéristiques principales du soleil sont regroupées dans le tableau (I.1) :

Tableau I.1 : Caractéristiques principales du soleil

| | |
|--|----------------|
| Diamètre (km) | 1392000 |
| Masse (kg) | 2.10^{30} |
| Surface (km ²) | $6.09.10^{12}$ |
| Volume (km ³) | $1.41.10^{18}$ |
| Masse volumique moyenne (kg/m ³) | 1480 |
| Vitesse (km/s) | 217 |
| Distance du centre de la voie lactée (km) | $2.5.10^{17}$ |

Le soleil est la seule étoile du système solaire qui est la plus proche de la terre, sa lumière met environ 8 mn à nous atteindre. La deuxième étoile la plus proche est Proxima de Centaure

située à 4.23 années lumières du soleil mais la grande distance qui nous sépare de cette étoile fait que le soleil soit la seule étoile qui assure la vie sur terre [1, 2].

Sur le plan humain, le soleil a une importance primordiale car il est à l'origine de la vie sur terre, en lui fournissant d'énormes quantités d'énergie, qui permet la présence de l'eau à l'état liquide et la photosynthèse des végétaux. Le rayonnement solaire est aussi responsable du climat et des phénomènes météorologiques [1].

2.1. Gisement solaire [10]

Situé à quelque 150 millions de kms de la Terre, le Soleil est l'une des étoiles de la galaxie, son diamètre est de 1391000 km, soit 100 fois celui de la terre, sa masse est de l'ordre de 2.10^{27} tonnes et sa masse volumique moyenne est voisine de 1400 Kg /m^3

Le soleil étant une sphère gazeuse composée presque totalement d'hydrogène, il tire son énergie des réactions thermonucléaires qui s'y produisent. Ces dernières transforment à chaque seconde 564106 tonnes d'hydrogènes en 560106 tonnes d'hélium, la différence de 4 millions de tonnes est dissipée sous forme d'énergie ($E = mc^2$), ce qui représente une énergie totale de 36.10^{22} kW. La terre étant à une distance de 150.10^6 km du soleil, elle reçoit une énergie de $1,8.10^{17}$ W [4].

La valeur du flux de rayonnement solaire E reçu par une surface perpendiculaire aux rayons solaires placée à la limite supérieure de l'atmosphère terrestre (soit à environ 80 Km d'altitude) varie au cours de l'année avec la distance Terre/Soleil. Sa valeur moyenne E_0 est appelée la constante solaire, elle vaut $E_0 = 1353 \text{ W/m}^2$. En première approximation, on peut calculer la valeur de E en fonction du numéro du jour de l'année j par:

$$E = E_0[1 + 0,033 \cos(0,984j)] \quad (I.1)$$

2.1.1. Gisement solaire en Algérie

Le gisement solaire est un ensemble de données décrivant l'évolution du rayonnement solaire disponible au cours d'une période donnée. Il est utilisé pour simuler le fonctionnement d'un système énergétique solaire et faire un dimensionnement le plus exact possible compte tenu de la demande à satisfaire [5].

De par sa situation géographique, l'Algérie dispose d'un gisement solaire énorme comme le montre la figure (I.1):

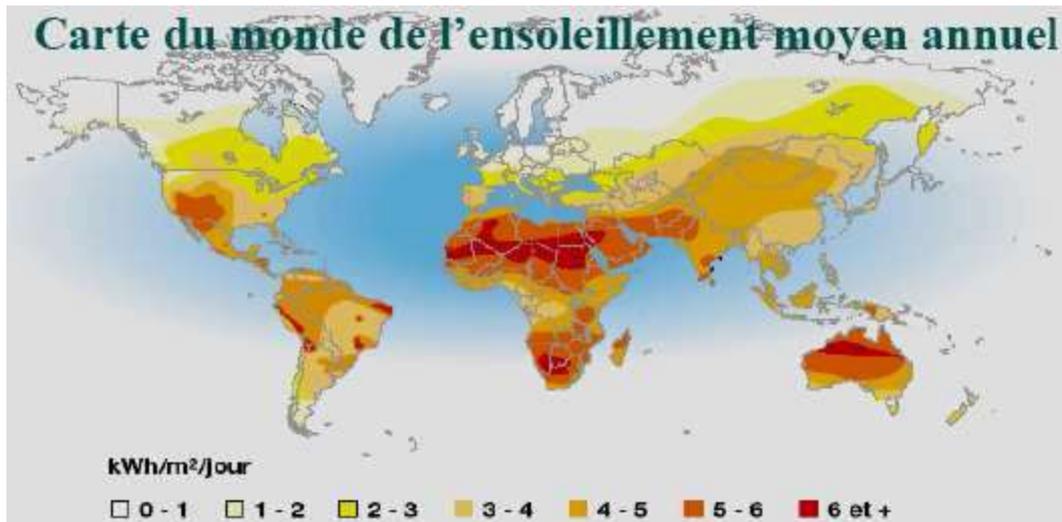


Figure I.1 : Carte du monde de l'ensoleillement moyen annuel [6].

Suite à une évaluation par satellites, l'Agence Spatiale Allemande (ASA) a conclu, que l'Algérie représente le potentiel solaire le plus important de tout le bassin méditerranéen, soit 169.000 TWh/an (térawattheure/année) pour le solaire thermique, 13,9 TWh/an pour le solaire photovoltaïque. Le potentiel solaire algérien est l'équivalent de 10 grands gisements de gaz naturel qui auraient été découverts à HassiR'Mel. La répartition du potentiel solaire par région climatique au niveau du territoire algérien est représentée dans le tableau (I.2) selon l'ensoleillement reçu annuellement [6].

Tableau I.2 : Ensoleillement reçu en Algérie par régions climatiques [6]

| Régions | Régions côtière | Hauts plateaux | Sahara |
|--|-----------------|----------------|--------|
| Superficie (%) | 4 | 10 | 86 |
| Durée moyenne d'ensoleillement (h/an) | 2650 | 3000 | 3500 |
| Energie moyenne reçue (kWh/m ² /an) | 1700 | 1900 | 2650 |

La durée d'insolation dans le Sahara algérien de l'ordre de 3500h/an est la plus importante au monde, elle est toujours supérieure à 8h/j et peut arriver jusqu'à 12h/j pendant l'été à l'exception de l'extrême sud où elle baisse jusqu'à 6h/j en période estivale. La région d'Adrar est particulièrement ensoleillée et présente le plus grand potentiel de toute l'Algérie (figure (I.2)).

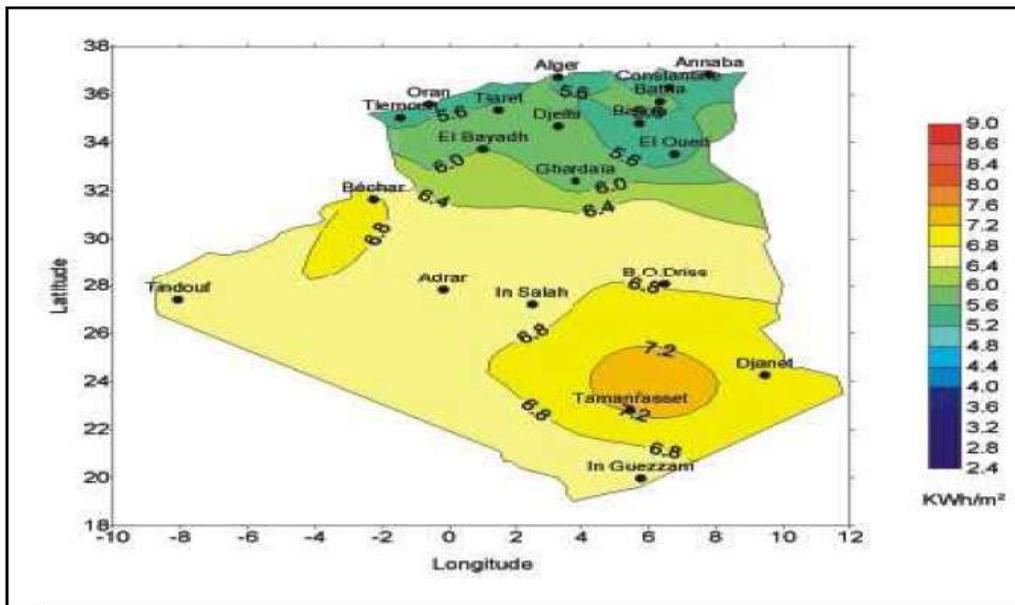


Figure I.2 : Moyenne annuelle de l'irradiation solaire globale reçue à l'Algérie sur un plan incliné à la latitude du lieu [7].

En Algérie, il existe un réseau de 78 stations de mesure météorologiques de l'O.N.M (Ordre National du Mérite) réparties sur tout le territoire algérien (figure I.3) [5]. Cependant, seules 7 stations météorologiques assurent la mesure des composantes diffuses et globales du rayonnement solaire reçu sur un plan horizontal en raison, soit du manque de fiabilité des appareils de mesure, ou bien, du coût élevé d'un tel appareillage. La durée d'insolation quant à elle, est mesurée par un héliographe dans la majorité des stations de l'O.N.M à cause de la facilité de sa mise en œuvre

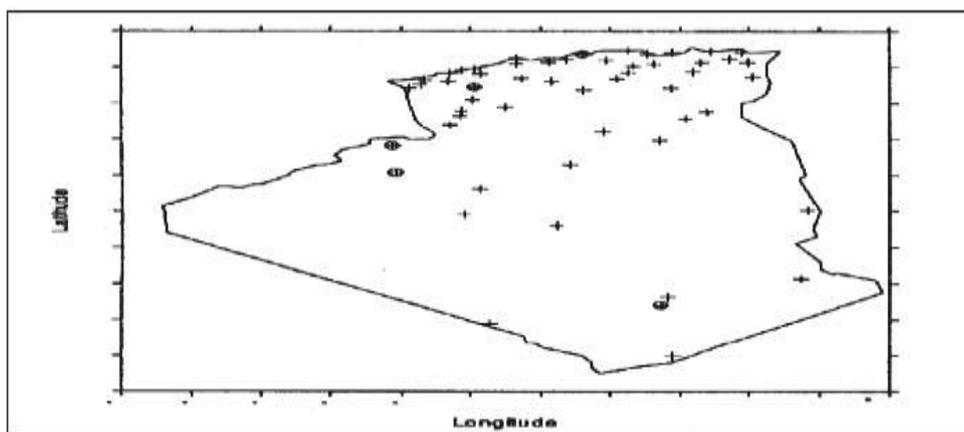


Figure I.3 : Répartition territoriale des stations météorologiques en Algérie

3. Aspects géométriques

Nous allons nous intéresser dans ce qui suit aux aspects géométriques du rayonnement solaire intercepté par la Terre dans le but ultérieur de calculer le flux reçu par un plan incliné placé à la surface de la Terre et orienté dans une direction fixée. La connaissance de ce flux est la base du dimensionnement de tout système solaire. [11]

3.1 Mouvement apparent du soleil :

Le mouvement apparent du soleil vu par un observateur fixe en un point de la latitude L au nord de l'équateur est représenté par la figure suivante:

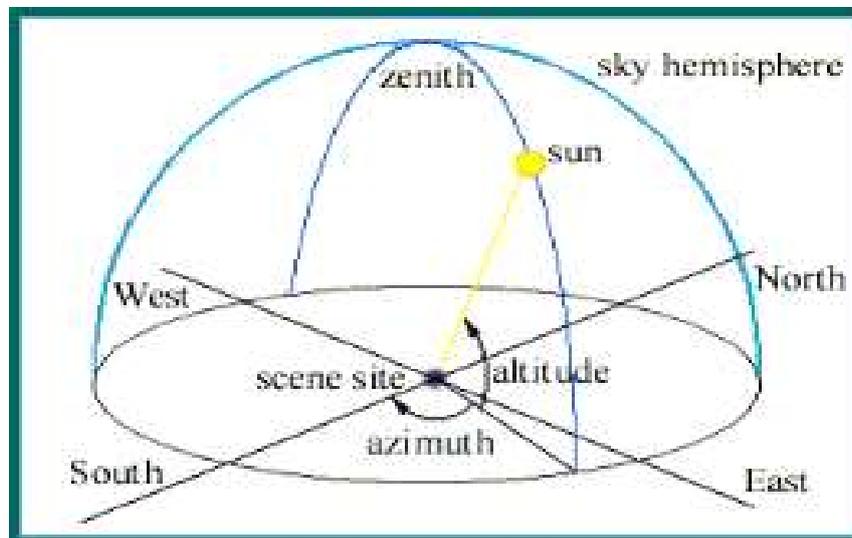


Figure I.4 : Mouvement apparent du soleil [8].

Le repérage du soleil s'effectue par l'intermédiaire de deux angles :

L'azimut "a" : C'est l'angle que fait la direction de la projection du soleil sur le plan horizontal avec la direction Sud, cet angle étant orienté positivement vers l'Ouest.

La hauteur "h" du soleil ou l'altitude : C'est l'angle que fait la direction du soleil avec la projection sur un plan horizontal. Ces deux angles sont en fonctions de :

- La latitude L du lieu
- La date de jour j

- Le temps solaire TS dans la journée

On définit le temps solaire TS en fixant TS = 12 h lorsque la hauteur du soleil est maximale.

- La hauteur "h" vaut alors :

$$\sin(h) = \sin(L) \cdot \sin(\delta) + \cos(L) \cdot \cos(\delta) \cdot \cos(\omega) \quad (I.2)$$

Où

- La déclinaison (δ) : C'est l'angle formé par la direction du soleil avec le plan équatorial.

$$\delta = 23,45^\circ \sin[0,980(j + 284)] \quad (I.3)$$

- L'angle horaire (ω) :

$$\omega = 15^\circ (TS - 12) \quad (I.4)$$

Rq : ω est compté positivement l'après midi

- **L'azimut "a"** a pour relation :

$$\sin a = \frac{\cos \delta \sin \omega}{\cos h} \quad (I.5)$$

I.4. Aspects énergétiques [9]

L'atmosphère ne transmet pas au sol la totalité du rayonnement solaire qu'elle reçoit, elle est constituée de plusieurs couches de caractéristiques différentes, ce sont :

- La troposphère, entre le sol et 15 km d'altitude.
- La stratosphère entre 15 km et 80 km d'altitude.
- L'ionosphère entre 80 km et 2000 km d'altitude.

Le flux rayonné par le ciel et l'atmosphère vers la terre (Q) peut être calculé par :

$$Q = \sigma T_{\text{ciel}}^4 = \sigma \epsilon_a T_a^4 \quad (I.6)$$

Où :

T_{ciel} : est la température équivalente du ciel.

$$T_{ciel} = T_a - 12 \quad (I.7)$$

T_a : est la température de l'air en k

$$\varepsilon_a = 1 - 0,261 \exp[-7,77 \cdot 10^{-4} (T_a - 273)^2] \quad (I.8)$$

$$\varepsilon_a = 0,787 + 0,764 \ln\left(\frac{T_{ra}}{273}\right) \quad (I.9)$$

Où

T_{ra} : température de rosée de l'air en K

On définit aussi :

Le rayonnement direct S : est celui qui traverse l'atmosphère sans subir de modifications.

Le rayonnement diffus D : est la part du rayonnement solaire diffusée par les particules solides ou liquides en suspension dans l'atmosphère.

Le rayonnement global G : est la somme du rayonnement direct et diffus.

On entend par "Irradiation solaire" l'énergie reçue pendant une certaine durée. Elle est exprimée en $w \cdot m^{-2} \cdot durée^{-1}$ ou $kw \cdot m^{-2} \cdot durée^{-1}$. "L'Eclairement solaire" est le flux instantané, il s'exprime en w/m^2 .

I.4.1. Rayonnement direct

I.4.1.1. Eclairement S*

On peut évaluer le rayonnement direct sur un plan perpendiculaire au rayonnement solaire par la relation suivant :

$$I^* = 1370 \exp\left[\frac{TL}{0,9+9,4 \sin(h)}\right] \quad (I.10)$$

TL est le facteur de trouble de Linke calculable par :

$$TL = 2,4 + 14,6\beta + 0,4(1 + 2\beta) \ln(p_v) \quad (I.11)$$

β est le coefficient de trouble atmosphérique, il est donné par :

$\beta^* = 0,05$ en zone rurale

$\beta^* = 0,1$ en zone urbaine

$\beta^* = 0,2$ en zone industrielle ou polluée

P_v est la pression partielle de vapeur d'eau en mmHg.

On déduit :

$$S^* = I^* \sin(h) \quad (I.12)$$

I.4.2.Rayonnement diffus

I.4.2.1.Eclairement D^*

L'éclairement solaire diffus D^* sur un plan horizontal peut être déterminé par la corrélation suivante :

$$D^* = 54,8\sqrt{\sin(h)} \left[TL - 0,5 - \sqrt{\sin(h)} \right] \quad (I.13)$$

Où TL est le facteur de trouble de Linke calculable par la formule (I.11).

I.4.3.Durée et taux d'ensoleillement

I.4.3.1.Durée d'ensoleillement

Selon les conditions atmosphériques, le ciel peut être plus ou moins couvert au cours d'une journée. Les nuages occultent le soleil, totalement ou partiellement, empêchant ainsi le rayonnement d'atteindre directement le sol. On dit que la nébulosité est plus ou moins importante selon qu'il y a beaucoup ou peu de nuages.

On appelle durée effective d'ensoleillement ou insolation SS le temps pendant lequel, au cours d'une journée, le rayonnement solaire direct a atteint le sol du lieu considéré. On appelle rayonnement direct, le rayonnement qui atteint la surface terrestre sans avoir subi des déviations depuis son émission par le soleil.

I.4.3.2.Taux d'ensoleillement

Par ciel clair sans nuages, le sol reçoit le rayonnement solaire direct pendant toute la durée de journée, ou plus précisément pendant la durée maximale d'ensoleillement SS_0 . On appelle taux

d'ensoleillement ou taux d'insolation le rapport entre la durée effective et la durée maximale d'ensoleillement [9].

$$\sigma = \frac{SS}{SS_0} \quad (14)$$

5. Capteur solaire thermique (Adsorbeur)

Un capteur solaire thermique plan ou l'adsorbeur est un dispositif conçu pour recueillir l'énergie solaire transmise par rayonnement et la communiquer directement à l'adsorbant où s'effectue l'opération de la désorption de l'hydrogène, alors que son adsorption se fait par le refroidissement du capteur.

6. Conclusion

Le présent chapitre a été consacré pour donner une brève introduction à la captation du rayonnement solaire à être transformé en chaleur, servant ainsi par la suite à provoquer le phénomène de désorption et permettre d'adsorber l'hydrogène pour le stockage.

CHAPITRE II

Production et stockage d'hydrogène

1. Introduction à l'hydrogène

L'hydrogène, contrairement aux hydrocarbures, ne se trouve pas à l'état naturel mais est fabriqué par l'homme. Ceci implique un coût supplémentaire qui conduit à un prix final actuel 3 fois plus cher que les produits pétroliers. De plus, la méthode de stockage ne doit pas augmenter considérablement le prix de l'hydrogène comme carburant.[12].

L'hydrogène est considéré comme une source d'énergie primaire et il peut être stockée pour une utilisation future et par conséquent réduire les problèmes résultant de la consommation de ressources non renouvelables. L'introduction de l'hydrogène dans le secteur de l'énergie se produit progressivement, principalement en raison du coût de la production de carburant. La production de H₂ est un procédé attrayant sur le plan environnemental et peut se faire par des voies considérées comme durables, comme l'électrolyse de l'eau, le charbon et la gazéification de la biomasse, la photoélectrolyse, les processus biologiques et la réforme[13].

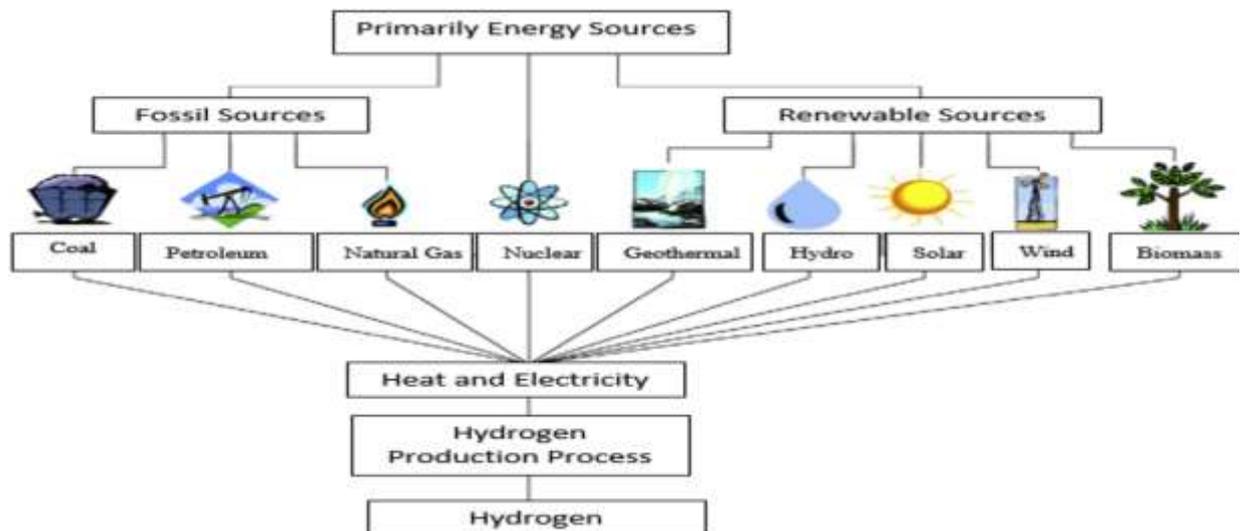


Figure II.1 : Les sources d'énergie primaire pour production de l'hydrogène

2. Hydrogène comme vecteur d'énergie

2.1. Production de l'hydrogène

L'hydrogène n'existe pas dans la nature en son état élémentaire, mais il doit être produit à partir de sources comme l'eau ou le gaz naturel. Idéalement, l'énergie fournie au système pour la production d'une quantité donnée d'hydrogène doit être égale à l'énergie qu'est capable de restituer cette quantité. Malheureusement, des pertes énergétiques sont toujours associées aux procédés d'élaboration de l'hydrogène [12].

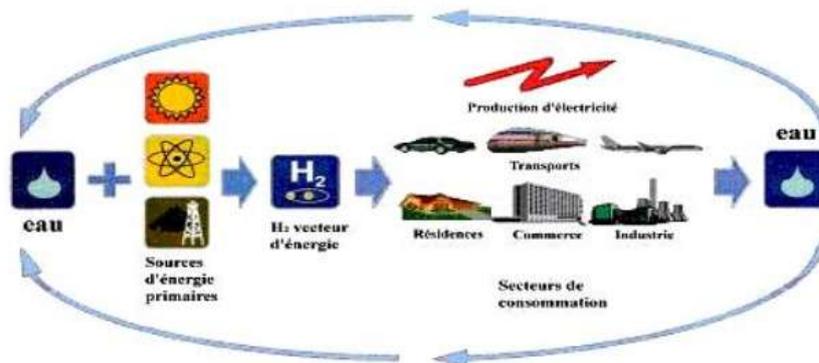


Figure II.2 : Système de production et de l'utilisation de l'énergie de l'hydrogène [3].

L'un des techniques de production de l'hydrogène est l'électrolyse. C'est un processus qui décompose l'eau, formant l'hydrogène et l'oxygène. Cette méthode de production peut être effectuée sur de petites échelles, en utilisant des panneaux photovoltaïques. Il est possible de convertir le rayonnement solaire en électricité puis, par électrolyse, décomposer l'eau en hydrogène et oxygène [15].

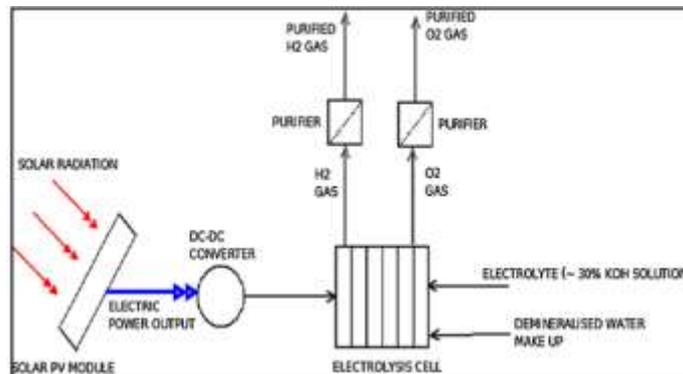


Figure II-3 : Schéma du système Solaire photovoltaïque pour production de l'hydrogène avec alcaline électrolyse d'eau [15].

La production d'hydrogène via des cellules électrolytiques est la plus utilisée aujourd'hui, consistant en l'utilisation d'électricité dans un réservoir contenant de l'eau. Ces cellules sont constituées de deux électrodes, cathode et anode qui sont responsables de la conduite de l'électricité vers le système [13].

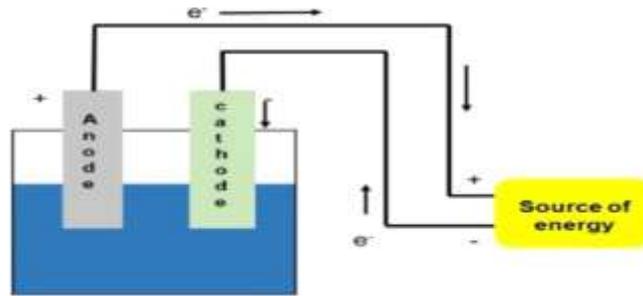


Figure. II.4 : Système d'électrolyse.

2.2. Stockages de l'hydrogène

Le stockage est l'un des verrous technologiques pour l'utilisation de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie. Il doit permettre d'une part un haut degré de sécurité et d'autre part, des facilités d'usage en terme de capacités de stockage et de dynamique de stockage/déstockage pour permettre à différentes applications de fonctionner dans des conditions techniques acceptables. Pour que l'hydrogène devienne une solution viable aux problèmes que les besoins d'énergie posent à l'environnement, les procédés de stockage devront donc être sûrs, économiques et adaptés à une multitude d'utilisation dans le futur : applications mobiles pour le transport et dispositifs portables ou stationnaires[14].

2.2.1. Différentes méthodes de stockage de l'hydrogène

Le stockage est une question importante pour faire de l'hydrogène un carburant économiquement compétitif pour les applications mobiles et dans les transports. Il doit se conformer à un grand nombre d'exigences de la part des constructeurs automobiles et des utilisateurs[12].

Le stockage de l'hydrogène est un composant important pour son exploitation économique et l'une des applications les plus urgentes pour développer ses systèmes de sécurité, fiables, efficaces dans le mécanisme de stockage. Sous sa forme naturelle, l'hydrogène gravimétrique tandis que la densité d'énergie volumétrique est faible. Il est connu que sous température et pression ambiantes, 5 kg de H_2 rempliront une boule de 5m de diamètre qui est semblable à un ballon gonflé en volume [16].

Comme un résultat, en fonction de la demande, l'accent mis sur l'entreposage de l'hydrogène est différent. Par exemple, pour l'application automobile, la densité gravimétrique est la plus importante comme le système de stockage de l'hydrogène doit s'adapter à la taille du véhicule sans ajouter trop de poids tout en fournissant conduite raisonnable. En d'autres termes,

dans le transport secteur, il est préférable de stocker le H₂ dans un conteneur à haute densité. D'autre part, dans les applications, la densité volumétrique élevée est préférable, le poids n'est pas le facteur dominant qui affectera l'efficacité du système.

Il existe trois approches typiques pour stocker l'hydrogène:

- Stockage physique sous forme de gaz comprimé
- Stockage physique sous forme d'hydrogène liquide cryogénique
- Stockage à partir de matériaux ou stockage à l'état solide

2.2.1.1. Stockage physique sous forme de gaz comprimé

C'est actuellement la méthode la plus simple, la plus utilisée et la plus efficace pour stocker de l'hydrogène. Le mode de stockage à l'état gazeux sous la pression de 200 bars constitue la solution la plus répandue. Récemment des réservoirs, dits « hyperbars », fonctionnant jusqu'à une pression de 700 bars. Cependant la densité énergétique est trop faible pour satisfaire la demande en carburant dans des applications mobiles. Le dimensionnement des réservoirs, qui est basé sur les approches d'ingénierie classique, n'est pas encore optimisé : les réservoirs sont actuellement surdimensionnés ; il y a une utilisation peu efficace des matériaux et une durée de vie des réservoirs peu optimisée (Figure II.5 et II.6) [17].



Figure II.5 : Réservoir adapté l'hydrogène gaz, 5%, masse H₂/ système 32 L / 350 bar (2005)



Figure II.6 : Réservoir adapté l'hydrogène gaz, 5%, masse H₂/ système 32 L / 700 bar (2012)

Par miles inconvénients de cette technique il y a : (1) la faible densité volumétrique, (2) la nécessité de concevoir des réservoirs résistants aux chocs et adaptables aux véhicules pour les applications embarquées et (3) la consommation d'énergie liée à la compression (conformément à la figure II.7)[18].

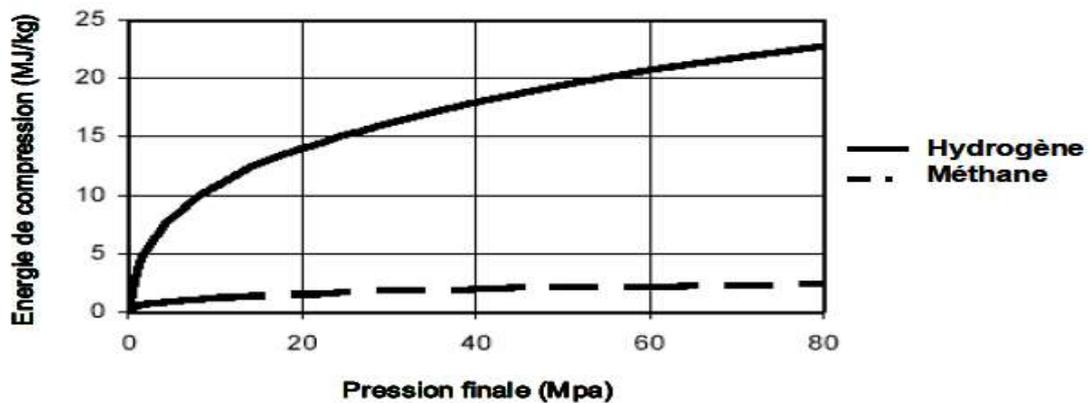


Figure II.5 : Travail de compression adiabatique en fonction de la pression finale dans les cas de l'hydrogène et du méthane [12].

2.2.1.2. Stockage par liquéfaction cryogénique :

2.2.1.2.1. Stockage physique sous forme d'hydrogène liquide cryogénique :

Le stockage de l'hydrogène à l'état liquide peut être achevé à une densité élevée en comparaison avec son stockage à l'état gazeux. Donc, beaucoup d'énergie peut être stockée par unité de volume. Les systèmes de stockage de l'hydrogène sous forme liquide à basse pression sont raisonnablement moins chers. Cependant, l'hydrogène est le gaz le plus difficile à liquéfier dans la mesure où sa température de liquéfaction est de -253°C et du coût élevé et de la consommation de l'énergie pour liquéfaction. Il est reporté que plus de 30% de l'énergie de chauffage de l'hydrogène à basse température est utilisé pour ce processus [16] [18].

Parmi les cycles de liquéfaction de l'hydrogène les plus simples, nous pouvons citer celui de Linde (figure II.5) ou la détente de Joule-Thompson (figure II.6). La liquéfaction par le cycle de Linde exige un refroidissement préalable au moyen d'azote liquide ou bien l'utilisation d'une turbine pour refroidir la vapeur à haute pression. Le cycle de Claude ainsi que celui de Haylandt sont aussi utilisés [12].

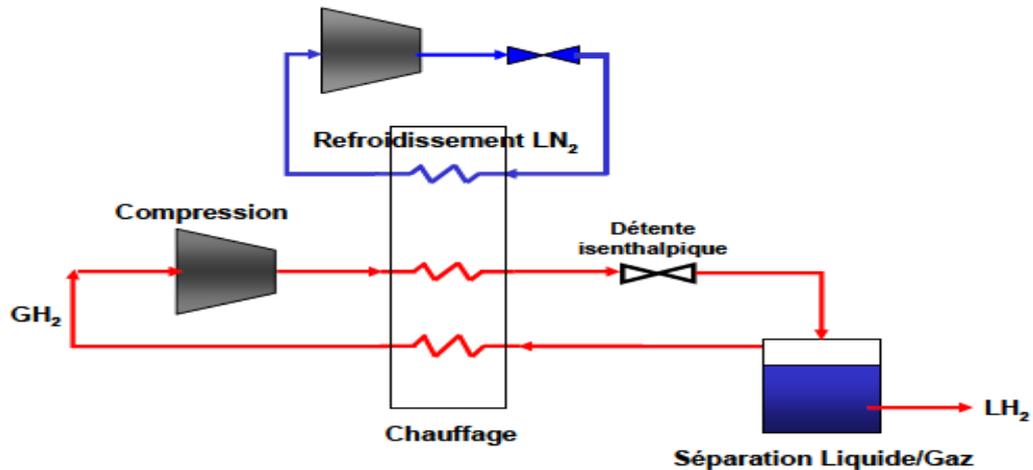


Figure II.6 : Lecycle de Linde pré-refroidi à l'azote liquide [12].

La liquéfaction de l'hydrogène est obtenue par plusieurs cycles de compressions-détentes et derefroidissement pouvant utiliser de l'azote, de l'hélium mélangé à du néon et de l'électricité avec des matériaux conducteurs ayant des propriétés magnétothermiques et thermoélectriques. Le stockage de l'hydrogène liquide est peu économique, à titre d'exemple, le prix de l'hydrogène liquide envisagé comme combustible de transport est deux fois supérieur à celui de l'hydrogène produit à l'état gazeux [19].

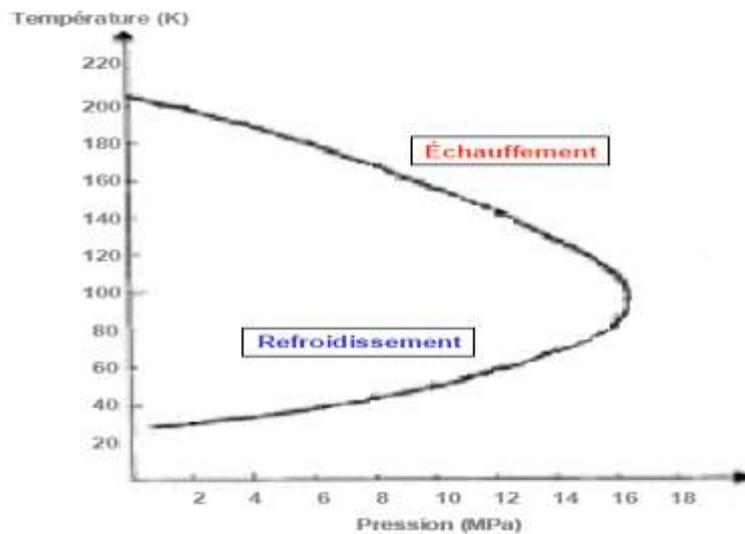


Figure II.7 : Courbe d'inversion de Joule-Thomson pour l'hydrogène [19].

Comme tout liquide cryogénique, l'hydrogène est stocké dans des récipients à double isolation thermique dont le but est de limiter les échanges de chaleur. Bien que la capacité

volumique soit 2 à 3 fois supérieure à celle de l'hydrogène gazeux. Le volume total du réservoir est similaire à celui d'un réservoir sous pression contenant la même quantité d'hydrogène.

Les avantages de ce mode de stockage sont : (1) le réservoir nécessite moins de place qu'un réservoir sous pression (si l'on optimise les échanges); (2) le remplissage est une technologie maîtrisée avec des stations-services spécialisées existantes (développées avec l'aide de l'industrie spatiale qui est la principale utilisatrice).

Les problèmes majeurs de la liquéfaction sont : (1) la nécessité d'utiliser des cryostats à forte isolation thermique, (2) le phénomène de boil-off (évaporation par échauffement) et (3) la très grande consommation d'énergie liée à la liquéfaction (de 25 à presque 100 % du PCI) [18].

L'hydrogène liquide à basse température est dit hydrogène liquide cryogénique. La conservation cryogénique de l'hydrogène est organisée dans des contenants formés de plusieurs couches d'isolation thermique assurée par le vide maintenu dans des doubles parois et par des feuillets de matériaux isolants et métalliques qui réfléchissent les rayonnements de chaleur. Le tout est protégé par une enveloppe en acier inoxydable ou en matériaux composites. Mais l'isolation thermique qui n'est pas totale, entraîne un réchauffement de l'hydrogène liquide à -253°C , la température passe rapidement de 300 K à 20 K, corrélativement, l'évacuation de l'hydrogène en surpression pose problème pour laisser des véhicules dans un lieu confiné. Pour les installations fixes, l'hydrogène en surpression peut être récupéré et utilisé de bien des façons, mais ce n'est apparemment et visiblement pas la préoccupation des fournisseurs de carburant [29].

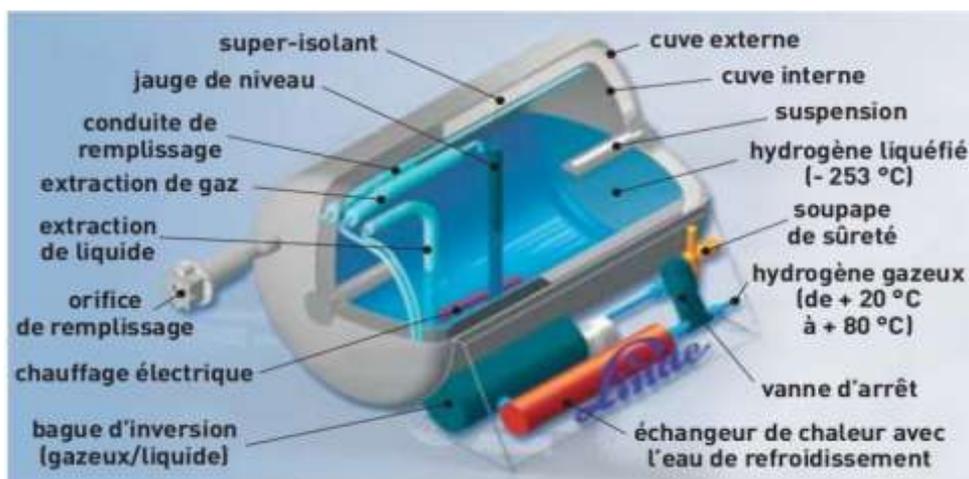


Figure II.8 : Réservoir d'hydrogène liquide à -253°C [20].

2.2.1.3. Stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques :

Une autre solution consiste à stocker l'hydrogène à l'état solide en profitant de la propriété qu'ont certains composés d'absorber l'hydrogène de manière réversible lorsqu'ils sont exposés à une pression d'hydrogène. Les hydrures métalliques ainsi formés possèdent une densité volumique de stockage supérieure à celle de l'hydrogène liquide. L'absorption de l'hydrogène est réalisée à pression modérée (de l'ordre de la dizaine de bars). De plus, la réaction de désorption étant endothermique, elle est autolimitant : en cas de fuite accidentelle, la température du réservoir chute rapidement jusqu'à la température d'équilibre, interrompant le dégagement d'hydrogène. Les hydrures apportent donc plus de sécurité et un encombrement réduit [17].

C'est peut-être la méthode de stockage d'hydrogène la plus prometteuse car il est possible de stocker une grande quantité d'hydrogène dans un volume relativement faible. L'intérêt d'utiliser les hydrures métalliques pour stocker l'hydrogène est de minimiser le risque de manipuler de grandes quantités de cet élément très réactif. Cette méthode a comme autres avantages le fait que les pressions mises en jeu, à température ambiante, sont relativement faibles et que l'hydrogène obtenu est très pur. Parmi les inconvénients de ce mode nous pouvons citer : (i) la capacité qui est encore limitée, (ii) la cinétique de remplissage est lente à basse température, (iii) le coût est élevé pour certains métaux [18].

Dans le tableau II.1, une comparaison des conditions d'hydratation de différents composés métalliques est présentée [21].

Tableau II.1 : Conditions d'hydratation de différents composés métalliques (Cm = capacité massique)[21].

| Composés métallique | P (bar) | T (K) | Cm | Hydrure formée |
|---------------------|---------|-------|-----|-----------------------------------|
| LaNi ₅ | 1.7 | 298 | 1.4 | LaNi ₅ H ₆ |
| ZrV ₂ | 1E – 8 | 323 | 3.0 | ZrV ₂ H _{5.5} |
| TiFe | 5 | 303 | 1.9 | TiFeH ₂ |
| Mg ₂ Ni | 1 | 555 | 3.6 | MgNiH ₄ |
| Bcc | 10 | 313 | 2.6 | TiV ₂ H ₄ |

Les hydrures métalliques sont formés par réaction solide-gaz, à partir de certains métaux ou composés intermétalliques susceptibles de former des liaisons réversibles avec l'hydrogène. La (figure (II.8)) présente de manière schématique le processus réactionnel, qui fait intervenir une première étape de dissociation des molécules d'hydrogène en surface, puis une seconde étape de diffusion des atomes d'hydrogène dans le métal. La formation d'un hydrure est une réaction

fortement exothermique. Les conditions d'équilibre thermodynamique entre un métal et son hydrure dépendent de la température, de la pression et de la composition en hydrogène du système. A une température donnée, ces conditions d'équilibre peuvent être tracées dans un diagramme Pression-Composition. La (figure (II.9)) correspond au cas idéal d'un système monohydrure. à faible pression d'hydrogène se forme une solution solide, la phase α , dont la pression d'équilibre augmente avec le taux d'hydratation. Lorsque le taux de saturation de la phase α est atteint, une transition structurale conduit à la formation d'un hydrure de composition définie, la phase β . Cette transition se fait à pression constante : il y a coexistence des phases α et β sur un plateau d'équilibre. Au-delà, l'augmentation de pression conduit à la saturation de la phase β , qui est la phase privilégiée pour le stockage de l'hydrogène [17].

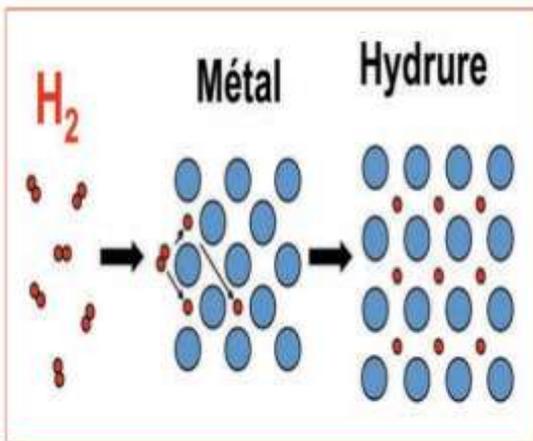


Figure II.9 : Dissociation de l'hydrogène en surface, diffusion dans le métal et formation de l'hydrure métallique [17].

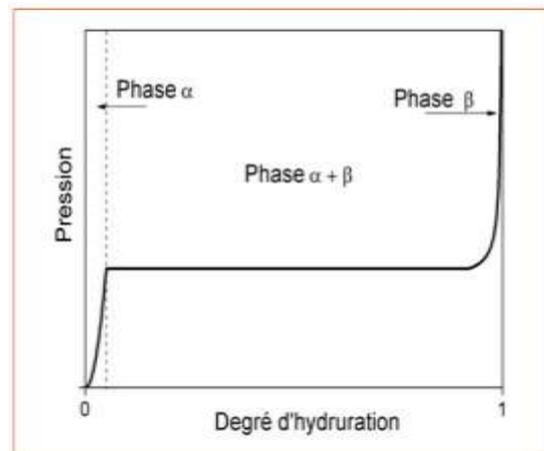


Figure II.10 : Courbe isotherme de pression d'hydrogène en fonction du degré d'hydratation [17].

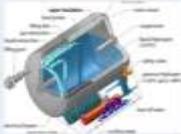


Figure II.11 : Disque d'hydrure de magnésium et les réservoir adapté



Le tableau II.2 ci-dessous donne une comparaison entre les trois méthodes de stockage.

Tableaux II.2 : Comparaison entre les trois méthodes de stockage [22].

| Etat | Pression bar | Température °C | Capacité kg/m ³ matériau | Capacité % masse H ₂ /système | Sécurité |
|---|--------------|----------------|-------------------------------------|--|----------------------------|
| Gaz comprimé  | 350-700 | 25°C | 45 | 6 | Haute P |
| Liquide cryogénique  | 1 | -253 °C | 70 | 6 | Cryogénique Evaporation |
| Solide (hydrures métalliques)  | 1-10 | 25°C | 100 | 2 | Basse P |

A travers le tableau ci-dessus, il est clair que les solides (hydrures métalliques) sont les meilleurs pour le stockage de l'hydrogène, soit pour la quantité stockée, soit pour la sécurité (basses pressions et températures modérées).

Conclusion

Le stockage de l'hydrogène est techniquement plus difficile et plus coûteux du fait de sa très faible masse molaire et de sa très basse température de liquéfaction, tout particulièrement quand il s'agit d'un stockage mobile [23]. Cependant, la sélection de l'un des trois processus de stockage, à savoir : gaz comprimé, liquéfaction cryogénique, hydrures métalliques, montre que les hydrures métalliques sont le bon choix suite au tableau ci-dessous.

Tableau II.3 : Capacité de stockage

| | Densité volumique (kg H ₂ m ⁻³) | Densité gravimétrique (% massique) | Densité énergétique (kWh.kg ⁻¹) |
|----------------------------------|---|---------------------------------------|--|
| H ₂ gaz (700bars) | 62 | 100 | 33.3 |
| H ₂ liquide | 71 | 100 | 33.3 |
| LaNi ₅ H ₆ | 123 | 1.4 | 0.47 |
| TiVCrH _x | 205 | 3.5 | 1.16 |
| MgH ₂ | 106 | 7.6 | 2.4 |
| LiBH ₄ | 122 | 18.3 | 6.1 |

CHAPITRE III

Adsorption d'hydrogène

1. Introduction

L'adsorption a été utilisée dès l'antiquité où les propriétés adsorbantes des argiles ou du charbon étaient déjà connues, pour la purification des huiles ou la désalinisation d'eau par exemple. Les premières mesures quantitatives de constituants adsorbés ont eu lieu dans les années 1770, tandis que les premières mesures de chaleur d'adsorption sont publiées quant à elles en 1854. Ce n'est que lorsque le lien va être établi entre une quantité adsorbée sur un solide et une pression environnante que le terme « adsorption » va être introduit par Kayser en 1881. On va alors aussi parler d'« isotherme d'adsorption » pour une série de points donnant la quantité adsorbée sur un solide en fonction de la pression, à température maintenue constante. Il faut attendre 1907 pour que la première relation décrivant une courbe d'adsorption soit proposée par Freundlich. Puis les études théoriques d'interprétation de données d'adsorption vont se succéder avec Zsigmondy (1911), Polanyi (1914), Langmuir (1916). Ce dernier a été le premier à introduire le concept d'une couche adsorbée mono moléculaire (concept qui est à la base de la détermination de la surface développée par un solide) et son travail a été un tremplin pour la suite, notamment pour Brunauer-Emmett-Teller (1938) qui ont étendu sa théorie. Les travaux plus récents sont aussi relativement dispersés et il devient difficile d'en donner une vue d'ensemble. Ils peuvent porter sur un type de solide adsorbant (zéolithes, charbons actifs), sur une taille de pore donnée (microporosité, pores de l'ordre du nanomètre), sur un type d'application (séparations dans le domaine environnemental) et sur des adsorbats complexes (mélanges de gaz) [25].

2. Description du phénomène d'adsorption

2.1. Définition de l'adsorption:

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses.

Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des matériaux est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané, il se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz.

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat que nous appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant [26].

2.1.1. Adsorbant [27] :

Les adsorbants sont des matériaux poreux ayant des tailles des pores variant de quelques angströms à quelques centaines d'angströms. Les adsorbants couramment utilisés sont le gel de

silice, l'aluminium activé, les charbons actifs ainsi que les adsorbants à tamis moléculaires comme les zéolithes. La caractéristique la plus importante des adsorbants est leur grande capacité d'adsorption due à la structure microporeuse de la surface de l'adsorbant qui peut être décrit par plusieurs paramètres physiques. En particulier, la distribution volumique des pores et la surface spécifique

2.1.2. Adsorbat [27] :

Les adsorbats sont des matériaux qui ont des molécules de petite taille. Les trois adsorbats les plus utilisés sont le méthanol, l'eau et l'ammoniaque. Les caractéristiques les plus importantes des adsorbats sont : la chaleur latente, le volume spécifique, la pression de saturation, la stabilité avec l'adsorbant utilisé et l'impact sur l'environnement.

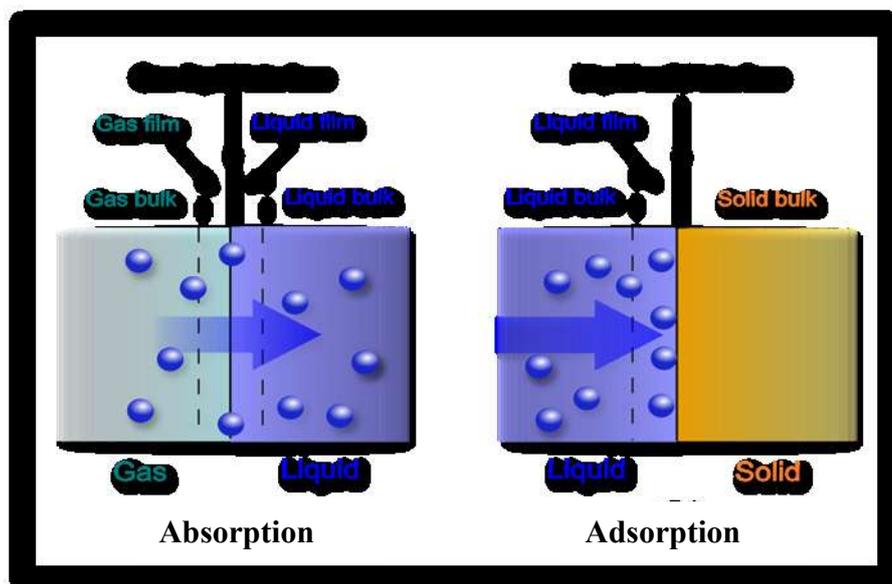


Figure III-1 : Mécanisme de l'absorption et de l'adsorption[27].

2.2. Types d'adsorption

2.2.1. Adsorption physique ou physisorption[28] :

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée (forces de Van der Waals).

Si les forces intermoléculaires fluide-solide sont supérieures à celles qui existent entre les molécules du fluide lui-même, il pourra y avoir condensation à la surface du solide même si la pression du gaz est inférieure à sa tension de vapeur à la température opératoire.

Cette condensation libère une quantité de chaleur un peu plus grande que la chaleur de liquéfaction normale du soluté mais du même ordre de grandeur. La substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin mais elle reste à la surface du solide.

Toutefois, si le solide est poreux et contient de nombreuses capillarités, la substance adsorbée peut pénétrer dans les interstices. A l'équilibre, la tension de vapeur de la substance adsorbée est égale à la pression partielle de l'adsorbat dans la phase gazeuse en contact. Ainsi en diminuant la pression du gaz ou en augmentant la température, on peut facilement désorber le gaz

2.2.2. Adsorption Chimique ou Chimisorption

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée.

Tableau III.1 : Différences principales entre les deux types d'adsorption.

| Propriétés | Adsorption physique | Adsorption chimique |
|--------------------------|---|---|
| Type de liaison | Physique | Chimique |
| Chaleur d'adsorption | ≤ 6 Kcal /mole | > 10 Kcal/mol |
| Température du processus | Favorisée par abaissement de la température | Favorisée par accroissement de la température |
| Désorption | Facile | Difficile |

2.3. Critères de choix du couple Adsorbant/Adsorbat

Le choix du couple adsorbant/adsorbat est très important. Il se fait en fonction des niveaux de température de l'utilisation frigorifique envisagée (réfrigération, conservation des aliments, climatisation, pompe à chaleur ou stockage d'énergie). Pour une application donnée, le choix du couple solide-gaz repose essentiellement sur le cycle thermodynamique de fonctionnement du système [29].

2.3.1. Choix de l'adsorbant [30] :

Le choix de l'adsorbant dans l'étude du phénomène d'adsorption est vaste, mais peut être limité dans le domaine de la réfrigération solaire à adsorption par certains critères, citons :

Les corps utilisés en tant qu'adsorbants sont des matériaux poreux ou microporeux qui présentent une très grande surface spécifique. A titre d'exemple, les charbons actifs présentent une surface spécifique de l'ordre de 400 à 2000 m²/g.

L'adsorbant doit avoir une grande capacité d'adsorption à la température ambiante et basse pression, mais une faible capacité d'adsorption à la température maximum du système et haute pression pour obtenir une grande quantité de production du froid.

- Il doit posséder une bonne conductivité thermique.
- Il doit avoir une faible chaleur spécifique.
- Il faut que l'adsorbant soit chimiquement compatible avec l'adsorbat choisi et ait des pores de dimensions proches de celle des molécules de l'adsorbat.
- Il doit être non toxique et non corrosif.
- Il doit présenter un coût abordable en étant largement disponible.

2.3.1.1. Principaux adsorbants industriels

Zéolites : Une zéolithe (du grec Zéo : bouillir et lithos : pierre) est un minéral appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés. Il existe deux sortes de zéolithes : les zéolithes naturelles et les zéolithes synthétiques. Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant de l'assemblage de tétraèdres SiO₄ et AlO₄ joints par les atomes d'oxygène qu'ils partagent. Cette structure cristalline crée un réseau de pores de taille uniforme qui distingue les zéolithes des autres adsorbants microporeux [31].

Leur surface spécifique ne dépasse pas 900 m². g⁻¹, ce qui limite la capacité d'adsorption. Ainsi, les zéolithes sont moins sensibles à la chaleur que les charbons actifs [32]. Le domaine d'application des zéolithes est très étendu : traitement des effluents urbains, purification du gaz naturel...etc.

La production mondiale annuelle de zéolithes est de 150000 tonnes par an. Ils sont les principales concurrentes des charbons actifs sur le marché des adsorbants [33].

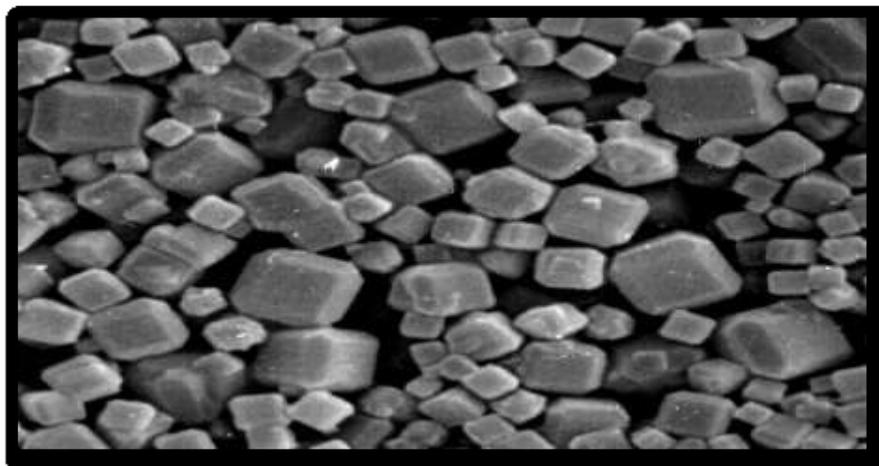


Figure III.2: Cristaux de zéolithe, vue au microscope électronique [31]

Alumines [33] : Les alumines activées ($\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5\text{H}_2\text{O}$) sont obtenues par déshydratation de la gibbsite, baye rite. Elles sont principalement microporeuses et leur surface spécifique atteint $350\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Cette surface présente des impuretés propices à la chimisorption de certaines molécules.

Les alumines se présentent commercialement sous forme de billes de quelques millimètres de diamètre. Elles adsorbent préférentiellement les espèces polaires contenues dans les gaz et les liquides. Elles sont utilisées pour sécher des gaz ou de l'air, éliminer des traces d'alcool, d'éther, ou encore les hydrocarbures ou les acides.

La production mondiale annuelle d'alumines s'élève à 75000 tonnes par an.

Argiles [31]: Le terme d'argile désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres.

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse .

Gels de silice[31] : Le gel de silice ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) est un polymère d'acide silicique préparé à partir des silicates de sodium. L'intérieur de chaque graine de silice est composé d'atomes de silicium reliés entre eux par des très fortes polarités du gel de silice.

La structure du gel de silice possède une surface spécifique d'environ 300 à $800 \text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Sa surface interne se répartie en un nombre infini de pores microscopiques.

Le gel de silice est principalement utilisé comme phase stationnaire pour la chromatographie en phase liquide, il peut également être utilisé comme desséchant ou comme réactif.

Adsorbants à base de polymères : Les adsorbants à base de polymères organiques tels que les polystyrènes, les esters polyacryliques ou les résines phénoliques. Ce sont généralement des matériaux mésoporeux qui ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques et la purification des eaux [34].

Charbon actif [32]: Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone. Il a une caractéristique essentielle qui est l'existence d'un réseau très développé de micropores, lesquels sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant très important .

En conséquence, le charbon actif constitue l'adsorbant le plus fabriqué et le plus utilisé industriellement.



Figure III.3: Charbon actif, un matériau adsorbant[32].

Tableau III.2 : Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants[35].

| Matériaux adsorbants | Surfaces spécifiques ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) |
|-------------------------------|---|
| Alumine activée | 200-400 |
| Tamis moléculaires carbonés | 300-600 |
| Adsorbants à base de polymère | 100-700 |
| Zéolites | 500-800 |
| Gel de silice | 600-800 |
| Charbons actifs | 400-2000 |

Il est nécessaire de distinguer la surface interne de la surface externe d'un adsorbant. La première est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme [35].

La deuxième est la surface non microporeuse qui comprend les parois des méso pores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques, comme représenté sur la figure suivante[35].

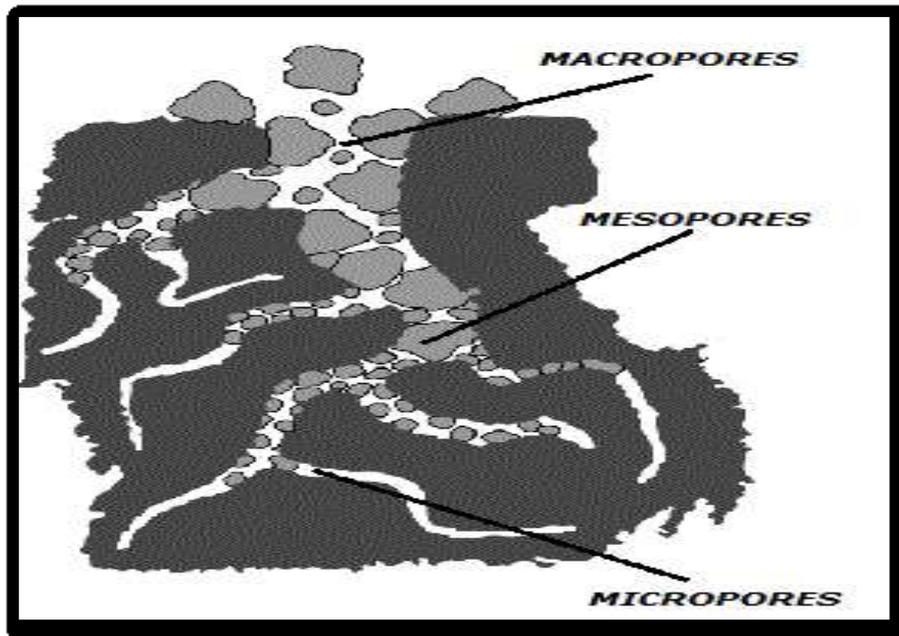


Figure III.4: Représentation de la surface interne et externe d'un matériau[35].

2.3.2. Choix de l'adsorbat

L'autre partie du couple est l'adsorbat (ou le réfrigérant). L'identification et le choix de ce dernier sont basés sur trois critères (technique, écologique et économique) [36].

2.3.2.1. Critère technique

Le choix de l'adsorbat est dicté par un ensemble des contraintes techniques (pression, propriétés thermodynamiques et sécurité) suivantes [36].

- Les températures d'ébullition et de condensation du frigorigène qui doivent être voisines des températures externes du cycle de fonctionnement de la machine correspondant respectivement à la haute et à la basse pression du système.
- La température critique de l'adsorbat qui doit être la plus élevée possible.
- La chaleur isostérique de désorption, qui est la quantité d'énergie nécessaire pour rompre les liaisons réversibles entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Elle doit être la plus faible possible.
- Posséder une grande chaleur latente d'évaporation.
- Avoir une faible viscosité.
- Avoir une grande conductivité thermique.

- Etre constitué de petites molécules facilement adsorbables.
- Avoir une chaleur spécifique la moins élevée possible.
- Avoir la composition chimique stable dans les conditions de fonctionnement de la machine.
- Etre compatible avec le matériau de construction de la machine.
- N'ayant pas d'effet sur les denrées à conserver dans le cas de la congélation et la réfrigération.
- Etre sans toxicité.
- Etre ininflammable et non explosif en mélange avec l'air.
- Sa pression doit être supérieure à la pression atmosphérique pour éviter des problèmes techniques tels que les fuites.

2.3.2.2. Critère écologique

L'utilisation et la fabrication des adsorbats doivent être réalisées sans aucun effet négatif sur l'environnement. À titre d'exemple: l'utilisation des CFC est interdite. Des HCFC et HFC sont soumis à une réglementation de plus en plus sévère du fait de leur contribution à l'effet de serre. D'autres recherches s'orientent vers le développement de nouveaux fluides frigorigènes possédant une efficacité énergétique intéressante tout en restant neutres vis-à-vis de l'environnement [36].

2.4. Critère économique (coût d'investissement et d'exploitation)

Selon l'offre et la demande, il convient de dire que l'adsorbat a un coût raisonnable du fait de sa disponibilité à l'échelle industrielle [36].

Les différents critères et propriétés sont techniquement contradictoires car l'amélioration d'une caractéristique entraîne souvent la détérioration d'une autre. Jusqu'à maintenant, l'adsorbat qui réunit toutes ces conditions n'existe pas pratiquement. Néanmoins, il y a des adsorbats qui satisfont à un nombre élevé de ces conditions et ce en fonction des besoins spécifiques en froid. Parmi eux nous citons : l'eau, l'ammoniac et le méthanol [36].

3. Couple charbon actif /hydrogène

La recherche de matériaux en carbone capables d'une absorption élevée d'hydrogène a été étendue aux nanotubes de carbone, au graphite intercalé, aux carbones poreux (activés) et aux ACF. Les modèles théoriques pour l'adsorption d'hydrogène montrent que les interactions hydrogène avec des matériaux graphite (et similaires) sont trop faibles pour supporter une absorption significative à une température ambiante proche. Les molécules d'hydrogène ne peuvent pas intercaler entre les feuilles en graphite car il n'y a tout simplement pas de place pour l'adsorption à la séparation

intercalaire normale d'environ 0,33 nm. Cependant, l'expansion artificielle des couches de graphite ou l'introduction de la microporosité dans les carbones activés s'est révélée améliorer l'adsorption. La modélisation basée sur le modèle en forme de fente des pores de carbone montre que la capacité d'absorption dépend fortement de la taille des pores, de la pression externe et la température. L'absorption maximale près de la température ambiante est prévue pour les pores d'environ 0,60 à 0,65 nm, à des pressions allant jusqu'à 100 bars.[37] [38] Un graphite expansé ou un carbone poreux ayant seulement des pores de 0,65 nm peut théoriquement atteindre une capacité gravimétrique d'environ 2% en poids à 298 K et 50 bar. Cependant, pour les FC, le volume de porosité disponible avec des tailles dans la gamme optimale dépend de la densité matérielle réelle. Les carbones désordonnés simulés avec une densité de 1,25 g / cm³ pourraient en principe contenir 0,8% en poids d'hydrogène à température ambiante et 50 bars [39].

Les résultats expérimentaux ont confirmé que la capacité d'adsorption d'hydrogène dépend fortement de la structure poreuse. Les matériaux à faible porosité et à faible surface, tels que les nanotubes de carbone et les nanofibres graphitiques, présentent un inconvénient net. Les plus performants étaient les matériaux microporeux, avec une surface élevée et des contributions négligeables de méso et macroporosité [40]. Les niveaux d'absorption les plus élevés ont été mesurés pour les FC avec différents niveaux d'activation physique (CO₂) ou chimique (KOH) obtenus à partir de la hauteur commerciale du goudron de houille (Osaka Gas Co.) ou des précurseurs de résine phénolique [41]. Confirmant les modèles théoriques, la performance d'absorption d'hydrogène des ACF sont semblables à ceux des meilleurs carbones activés disponibles sur le marché (AX-21 et Maxsorb, de Kansai Coke and Chemicals). À la température ambiante, la capacité de stockage était au mieux proche de 1% en poids à 100 bars, et jusqu'à environ 2% en poids à des pressions plus élevées (100-400 bar). À des températures plus basses (77 K), la meilleure capacité de physisorption est d'environ 5,5-6% en poids (20 bar) et jusqu'à 8% en poids à une pression supérieure (400 bar) sur certains charbons activés [42] [43]. Cependant, même les matériaux carbonés les plus performants (sous forme de fibre ou de poudre) ne respectent pas les objectifs gravimétriques et de densité fixés par le département américain de l'énergie pour l'utilisation du stockage de l'hydrogène dans les applications de transport.

4. Conclusion

Dans ce chapitre une présentation du phénomène d'adsorption a été discutée. Ce phénomène est fortement utilisé pour la production du froid depuis longtemps, alors que pour le stockage de l'hydrogène, sauf des récentes études ont introduit le phénomène d'adsorption comme solution de ce problème, car les adsorbants solides et notamment le charbon actif présentent une grande surface spécifique pour adsorber les fluides, ce qui donne un moyen économique et non dangereux pour collecter une quantité importante de l'hydrogène à l'état gazeux sans liquéfaction dans un volume de petite taille.

CHAPITRE IV

Résultat et discussions

1. Introduction :

Ce chapitre présente la modélisation mathématique du phénomène de l'adsorption, dans le but de définir quelques concepts généraux classiques nécessaires pour les calculs à effectuer. Nous évoquerons alors de manière succincte les modèles existants pour décrire les isothermes d'adsorption mettant l'accent sur la thermodynamique et l'équation de Dubinin-Astakhov (D-A).

La représentation de la quantité d'hydrogène adsorbée en fonction de la température et de la pression par un modèle semi-empirique est un outil utile pour déterminer la masse de gaz adsorbée dans un système, mais également pour calculer les effets thermiques liés à l'adsorption. Le modèle de Dubinin-Astakhov (D-A) a été adapté pour modéliser les isothermes d'adsorption d'hydrogène [44].

2. Adsorption et volume de la phase adsorbée

La quantité adsorbée de façon absolue (n_a) peut être définie comme la quantité de gaz contenue dans le volume d'adsorption V_a , l'espace où la densité de l'adsorbat est supérieure à celle du gaz. Pour trouver n_a , on soustrait le gaz non adsorbé de la quantité totale d'adsorbable (n_{tot}) introduit dans le système de mesure contenant l'adsorbant [45] :

$$n_a = \frac{n_{tot}}{m_s} - \rho_g V_{g.sys} = \frac{n_{tot}}{m_s} - \rho_g (V_{v.sys} - V_a) \quad (IV.1)$$

Pour être cohérent avec la littérature, la quantité de gaz adsorbée, n_a , ainsi que les volumes (V_a , $V_{v.sys}$ et V_g) sont exprimés par unité de masse d'adsorbant.

m_s : la masse de l'adsorbant.

ρ_g : la densité de la substance à l'état gazeux.

$V_{g.sys}$: le volume dans lequel l'adsorbable est sous forme gazeuse.

$V_{v.sys}$: volume de vide total du système d'adsorption (le volume « non solide » incluant le volume des pores de l'adsorbant).

Le volume vide, $V_{v.sys}$, peut être mesuré par la détente d'hélium et le volume V_a ne peut être mesuré séparément.

On déduit, à la place, l'adsorption en excès (n_{ex}) en mesurant la quantité additionnelle de gaz présente dans $V_{v.sys}$ en raison de l'adsorption. Ainsi :

$$n_{ex} = \frac{n_{tot}}{m_s} - \rho_g V_{v.sys} \quad (IV.2)$$

La figure IV.1 illustre bien la différence entre n_a et n_{ex} . En terme d'adsorption absolue, n_{ex} est donnée par :

$$n_{ex} = n_a - \rho_g V_a = n_a \left[1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \right] \quad (IV.3)$$

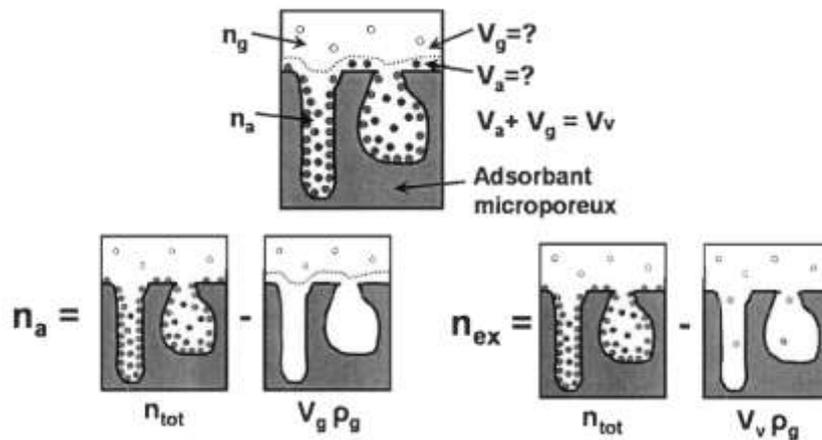


Figure IV.1 : Différence entre l'adsorption absolue (n_a) et l'adsorption en excès (n_{ex}).

À haute pression et à basse température, la quantité de gaz adsorbée augmente avec la pression jusqu'à approcher la saturation asymptotiquement, tandis que la densité de la substance à l'état gazeux augmente de façon monotone avec la pression [45.46].

3. Modèles d'adsorption :

Plusieurs modèles permettent de représenter l'adsorption. Nous exposons ici certains des plus importants.

3.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est un des premiers modèles d'adsorption développés et un des plus connus. Pour y arriver, on considère qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées, mais seulement entre l'adsorbat et l'adsorbant. Une seule couche (monocouche) peut être adsorbée [46].

3.2. Modèle BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Emmett et Brunauer ont remarqué que, pour plusieurs gaz près de leur point d'ébullition, l'adsorption n'adoptait pas la saturation typique du remplissage d'une monocouche mais plutôt une isotherme en Type II. On en a conclu que les molécules adsorbées d'une couche peuvent devenir à leur tour des sites d'adsorption pour la formation d'une autre couche et ainsi de suite jusqu'à la pression de saturation P_0 . Le modèle BET étend donc le modèle de Langmuir à la formation de plusieurs couches en considérant que l'énergie d'activation des couches supérieures correspond à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat [47].

3.3. Modèle Dubinin-Astakhov

Le modèle Dubinin-Astakhov (D-A) a été spécialement conçu pour décrire le remplissage des pores par un gaz sous-critique dans un adsorbant microporeux. L'adsorption est donnée par l'expression suivante qui se base sur une distribution de Weibull pour le remplissage des micropores [48]:

$$\theta = \frac{n_0}{n_{max}} = \exp \left[- \left[\frac{A}{\varepsilon} \right]^m \right] \quad (IV.4)$$

Où:

$$A = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (IV.5)$$

θ : le degré de remplissage des micropores et est donnée par une fonction de A

A : le travail molaire différentiel maximum

P : pression d'équilibre

P_0 : pression de saturation

T : température d'équilibre

ε : paramètre d'échelle de la distribution.

3.3.1. Paramétrage d'un modèle de type Dubinin-Astakhov (D-A) [44] :

Le modèle de D-A est particulièrement adapté pour décrire l'adsorption dans les charbons actifs suit à la relation suivante :

$$n_a = n_{max} \exp \left[- \left[\frac{RT}{\varepsilon} \right]^m \ln \left(\frac{P_0}{P} \right)^m \right] \quad (IV.6)$$

$$\varepsilon = \alpha + \beta T \quad (IV.7)$$

n_a : la quantité de gaz adsorbée mol/kg

n_{max} : l'adsorption limite

α : facteur enthalpique

β : facteur entropique

Nous avons utilisé l'erreur type de l'estimation pour comparer les résultats et déterminer la qualité de l'ajustement et le choix des paramètres. Les données expérimentales des couples d'adsorption suivants ont été utilisées afin de déterminer la meilleure façon de traiter les paramètres de l'hydrogène sur le charbon actif AX-21 (30 à 293 K, jusqu'à 6 MPa).

On déduit, à la place, l'adsorption en excès (n_{ex}) en mesurant la quantité additionnelle de gaz présente dans $V_{v,sys}$ en raison de l'adsorption. L'adsorption en excès illustre bien la différence entre n_a et n_{ex} . En terme d'adsorption absolue, n_{ex} est donnée par:

$$n_{ex} = n_a - \rho_g V_a \quad (IV.8)$$

Nous préférons considérer le volume d'adsorption constant pour la modélisation de l'adsorption.

La définition d'une densité aurait impliqué que V_a varie avec la pression et la température. Nous considérons que l'adsorbat occupe entièrement l'espace occupé par le champ de potentiel du solide, ce qui n'exclut pas la présence d'un gradient de densité. La densité moyenne de l'adsorbat aurait donc tendance à augmenter graduellement jusqu'à une valeur asymptotique à mesure que la pression augmente, nous avons choisi de déterminer V_a comme un paramètre du modèle, par régression avec les isothermes expérimentales d'adsorption en excès en utilisant:

$$n_{ex} = n_a - \rho_g V_a \quad (IV.9)$$

Le reste de l'espace, où l'adsorption est négligeable et la densité de l'adsorbable est celle de l'état gazeux, est défini comme étant :

$$V_g = V_v - V_a \quad (IV.10)$$

V_v : volume vide de l'adsorbant.

ρ_g : densité de la phase adsorbée.

V_g : volume dans lequel l'adsorbable est sous forme gazeuse.

On utilise les équations (IV.3) et (IV.4) dans (IV.6), donc :

$$n_{ex} = n_{max} \exp \left[- \left[\frac{RT}{\alpha + \beta T} \right]^2 \ln \left(\frac{P_0}{P} \right)^2 \right] - \rho_g V_a \quad (IV.11)$$

Tableau IV-1 : Paramètres du modèle Dubinin-Astakhov modifié et volume d'adsorption pour l'hydrogène gaz

| Paramètres | H ₂ |
|----------------------------|----------------|
| n_{\max} (mol/kg) | 71.6 |
| P_0 (Mpa) | 1470 |
| α (J/mol) | 3080 |
| β (J/mol*K) | 18.9 |
| V_a (m ³ /kg) | 0.00143 |

4. Estimation de la quantité d'hydrogène adsorbée par le charbon actif AX21 :

Les résultats de calcul ont montré que la quantité adsorbée de l'hydrogène par le charbon actif AX21 est variable en fonction de la température et la pression d'adsorption.

Il est clair à partir de la figure IV.1 que la masse adsorbée de l'hydrogène est proportionnelle à la pression d'adsorption. Alors que la figure IV.2 montre que cette quantité est inversement proportionnelle à la température d'adsorption.

Les figures IV.3 et IV.4 collectent ces variations respectivement pour des différentes valeurs de pression et différentes valeurs de température.

Donc, la quantité maximale adsorbable de l'hydrogène par le charbon actif AX21 est tend vers les pressions d'adsorption les plus maximales et les températures d'adsorption les plus minimales.

Pour une pression d'adsorption de 300 bars et une température d'adsorption de -200°C, la masse de l'hydrogène adsorbée atteint 100 g par 01 kg de charbon actif AX21.

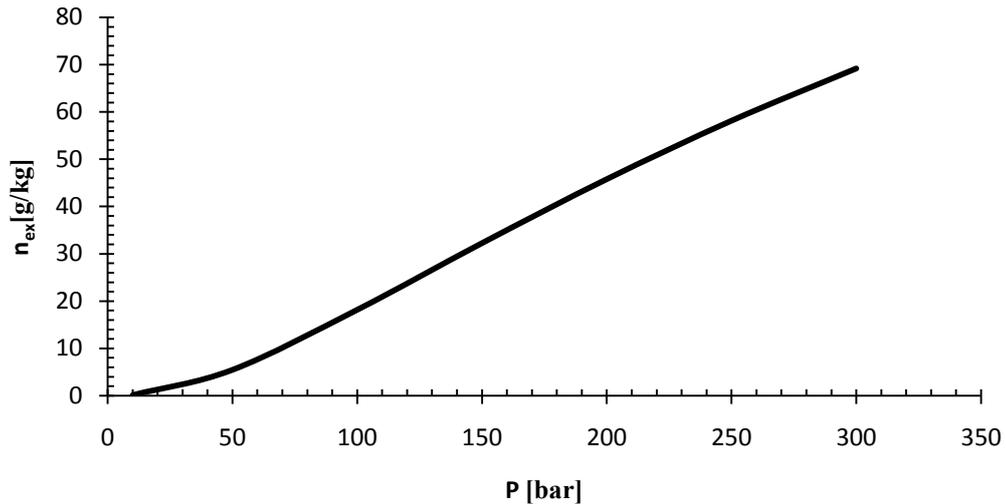


Fig. IV.2: Variation de la masse de l'hydrogène adsorbée par 01 kg de charbon actif AX21 en fonction de la pression d'adsorption pour une température $T=25^{\circ}\text{C}$.

La figure IV.2 exprime la variation de la masse de l'hydrogène adsorbée par 01 kg de charbon actif AX21 en fonction de la pression d'adsorption et pour une température $T=25^{\circ}\text{C}$. Plus que la pression augmente, la masse adsorbée d'hydrogène augmente. Cela montre que la relation entre la masse adsorbée et la pression est proportionnelle.

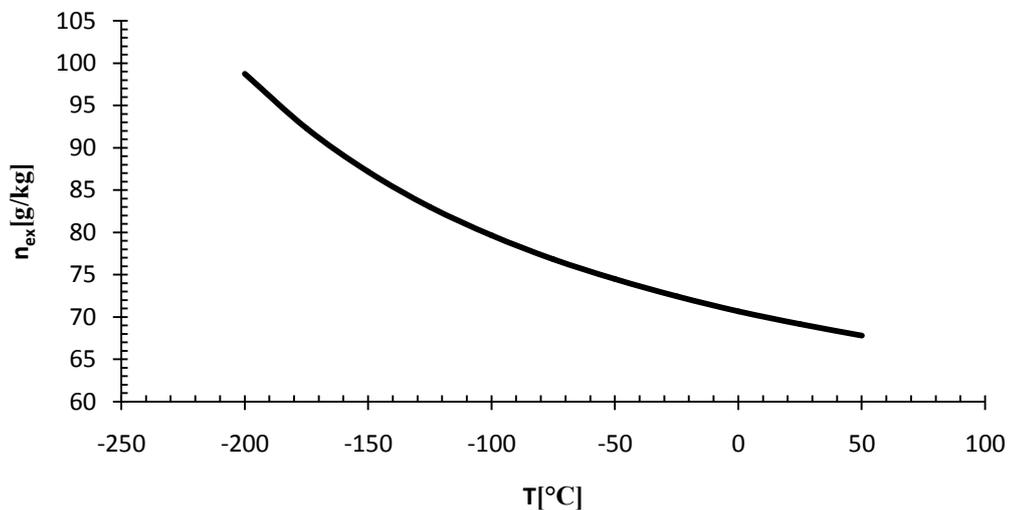


Fig. IV.3: Variation de la masse de l'hydrogène adsorbée par 01 kg de charbon actif AX21 en fonction de la température d'adsorption pour une pression $P=300$ bars.

La figure IV.3 représente la variation de la masse de l'hydrogène adsorbée par 01 kg de charbon actif AX21 en fonction de la température d'adsorption pour une pression $P=300$ bars.

Plus que la température augmente, la masse adsorbée d'hydrogène se diminue. Cela montre que la relation entre la masse adsorbée et la température est inversement proportionnelle.

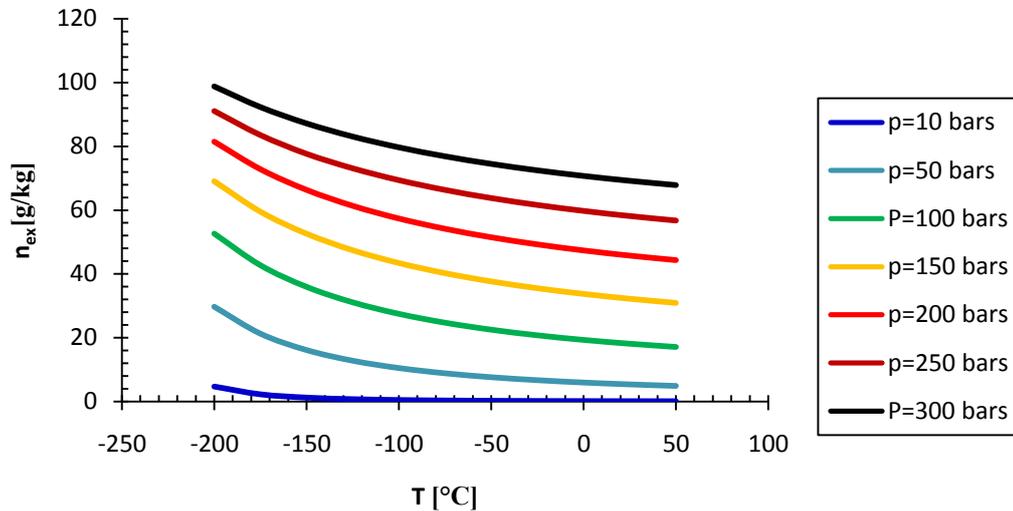


Fig. IV.4: Variation de la masse de l'hydrogène adsorbée par 01 kg de charbon actif AX21 en fonction de la température d'adsorption pour différentes valeurs de pression.

La figure IV.4 représente la variation de la masse de l'hydrogène adsorbée par 01 kg de charbon actif AX21 en fonction de la température d'adsorption pour différentes valeurs de pression. La variation de la masse adsorbée est due à des changements de pression et de la température, comme il est illustré dans la figure IV.4. Il s'agit de son augmentation avec l'augmentation de la pression et sa diminution avec l'augmentation de la température.

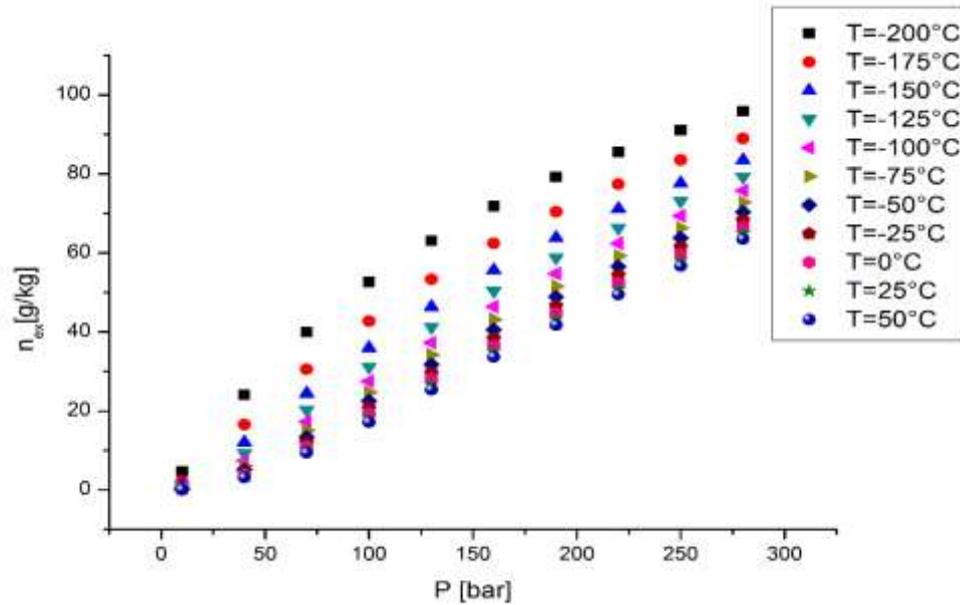


Fig. IV.5 Variation de la masse de l'hydrogène adsorbée par 01 kg de charbon actif AX21 en fonction de la pression d'adsorption pour différentes valeurs de température.

La figure IV.5 représente la variation de la masse de l'hydrogène adsorbée par 01 kg de charbon actif AX21 en fonction de la pression d'adsorption pour différentes valeurs de température. La variation de la masse adsorbée est due à des changements de pression et de la température, comme il est illustré dans la figure IV.5. Il s'agit de sa diminution avec l'augmentation de la température et son augmentation avec l'augmentation de la pression.

5. Conclusion :

La meilleure description d'une quantité de gaz adsorbé par un solide microporeux est donnée par le modèle Dubinin-Astakhov (D-A). Ce modèle nous a permis d'estimer la quantité de l'hydrogène possible à être adsorbée par le charbon actif AX21 pour le stockage et de désigner les paramètres affectant sa variation. La quantité maximale adsorbable de l'hydrogène par le charbon actif AX21 est tend vers les pressions d'adsorption les plus maximales et les températures d'adsorption les plus minimales.

Conclusion générale :

La possibilité du stockage de l'hydrogène par adsorption semble techniquement plus difficile du fait de la température de liquéfaction très basse. Cependant, la sélection de l'un des trois processus de stockage, à savoir : gaz comprimé, liquéfaction cryogénique, hydrures métalliques, montre que les hydrures métalliques sont le bon choix.

Le modèle de Dubinin-Astakhov (D-A) a montré sa capacité à décrire la quantité de gaz adsorbé par un solide microporeux. La masse de l'hydrogène adsorbée à la température 25°C et à la pression de 300 bars est égale à 68 g pour 01 kg de charbon active AX-21, et pour la température -100 °c avec la même pression elle est égal à 80 g pour 01 kg de charbon. La maximum de cette quantité est à la température la plus minimum (-200°C considéré dans notre étude) et la pression la plus élevée (300 bars considérée dans étude).

Il est clair alors que la masse adsorbée de l'hydrogène est proportionnelle à la pression d'adsorption et improportionnelle à la température d'adsorption.

En résumé, La quantité maximale adsorbable de l'hydrogène par le charbon actif AX21 est tend vers les pressions d'adsorption les plus maximales et les températures d'adsorption les plus minimales.

- [1]- R. Bernard, G. Merguy, M. Schwartz, « Le rayonnement solaire : conversion thermique et application ». Technique et documentation, deuxième édition, (1980).
- [2]- Y. Jannot, Thermique solaire, Paris (2007).
- [3]- Y. Boualatif, Mémoire de magister, Ouargla, (2004).
- [4] Encyclopédie LAROUSSE
- [5]- G. N. Tiwari, S. K. Shukla, I.P. Singh, « Computer Modeling of Passive/Active Solar Stills by Using Inner Glass Temperature », Journal of Desalination, Vol.154, (2003).
- [6]- A. Khedim, « Mesure et Caractérisation Thermodynamique d'un Nouveau Système Solaire de Dessalement de l'Eau de Mer avec Récupération de Chaleur », Revue des Energies Renouvelables : 11ème Journées Internationales de Thermique, (2003).
- [7]- A. Khedim, K. Schwarzer, C. Faber, C. Müller, « Production Décentralisée de l'Eau Potable à l'Energie Solaire », Journal of Desalination, Vol.168, (2004).
- [8]http://www.memoireonline.com/07/08/1324/m_etude-conception-systeme-de-climatisationsolaire4.html.
- [9]Yves JANNOT mars 2011 thermique solaire
- [10] Cour Mr Lahcene abdelkader Energétique et environnement
- [11] L'expertise technique et scientifique de référence Article 1 mars 2007
- [13] [Rouquerol, 98] Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications, Academic Press, London, 1st edition (1998).
- [14] https://www.academia.edu/5495084/Chap_II_adsorption.
- [15] R. BOUSSEHAIN: "Caractérisation thermostatique et cinétique des phénomènes d'adsorption désorption de couples actifs-alcools", Thèse Doctorat d'état Sciences de l'INPL, Nancy, Juin (1986).
- [16] Mehrdji.Hemati.01Extrait_adsorption_sechage. (2007)
- [17] W. Chekirou, "étude et analyse d'une machine frigorifique solaire à adsorption". Thèse de doctorat, Université Mentouri – Constantine, Département de physique, (2008).
- [18] L. M. Sun et F. Meunier, Adsorption : Aspects théorique, Technique de l'ingénieur. J 2730 ; 1-16.
- [19] N.Yahiaoui,2012, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire deMagistr, Université de Tizi Ouzou.

- [20] S.Marsteau, 2005, Adsorption, traitements des gaz dangereux captés sur les lieux de travail, Edition 4263, Département Ingénierie des Procédés, Institut National de Recherche et de Sécurité(INRS).
- [21] L.Meljac, 2004, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés- modélisation.
- [22] L.Ming Sun, F. Meunier,2003, Adsorption, aspect théorique, Edition technique de l'ingénieur, J2730.
- [23] S. Follin, Approche de Dubinin pour la caractérisation de charbons actifs et évaluation des performances des cycles frigorifiques à adsorption. Application à la production de froid par le couple charbon actif/dioxyde de carbone, université de Perpignan, thèse de Doctorat, 1996.
- [24] A. P. F. Leite, M. Daguenet, Performance of a new solid adsorption ice maker with solar energy regeneration, *Energy. Convers. Manag.*, Vol. 41, pp 1625 - 1647, 2000.
- [25] .L. M. SUN, F. Meunier, Adsorption. Aspects théoriques, J 2 730 Techniques de l'Ingénieur, 2003, pp 1-20.
- [26] H. M. Benabdaallah, "Étude expérimentale de production frigorifique par adsorption solide :application à la conception d'une plateforme de tri-génération à partir de biomasse en milieu rurale", Thèse de magistère, Université M'Hamed Bougara, boumerdes, (2011).
- [27] A.A. Askalany, M. Salem, I.M. Ismael , A.H.H. Ali M.G. Morsy, B B. Saha "An overview on adsorption pairs for cooling", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Vol. 19, pp. 565–572,(2013).
- [28] A. Akahira, K.C.A. Alam, Y. Hamamoto, A. Akisawa, T. Kashiwagi "Mass recovery adsorption refrigeration cycle—improving cooling capacity", *International Journal of Refrigeration*, Vol. 27,pp. 225–234, (2004).
- [29] W.S. Chang , C.C. Wang, C.C. Shieh, "Design and performance of a solar-powered heating and cooling system using silica gel/water adsorption chiller", *Applied Thermal Engineering*, Vol.29, pp. 2100–2105, (2009).
- [30]. M. Billel. Memoire magister < Etude et analyse d'un système de production de froid par énergie solaire pour la climatisation >. 2013 .pp-09
- [31]al errougani, thèse de doctorat d'état< fabrication et experimentation d'un refrigerateur solaire a adsorption utilisant le couple charbon actif- methanol dans le site de raba> , 23 juin 2007
- [32].Hildbrand Catherine et al, A new fabrication et experimentation d'un refrigerateur solaire a adsorption utilisant le couple charbon actif- methanol dans le site de raba> , 23 juin 2007Volume 77, Issue 3, September 2004

- [33].E. Passos, Etude des couples Charbon actif – Méthanol et de leur application à laréfrigération solaire PhD. Thesis, federal Polytechnic College of Lausanne, Switzerland 1986.
- [34].G. Cacciola and G. Restuccia, Reversible adsorption heat pump: a thermodynamic model. Int. Journal of Refrigeration, 18(2), pp100-106, 1995.
- [35]. L. M. SUN, F. Meunier, Adsorption. Aspects théoriques, J 2 730 Techniques de l'Ingénieur, 2003, pp 1-20.
- [36]. M. Billel. Memoire magister < Etude et analyse d'un système de production de froid par énergie solaire pour la climatisation >. 2013 .pp-09
- [37]. Wang, Q., Johnson, J.K., 1999. Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-
- [38] Cabria, I., Lopez, M.J., Alonso, J., 2007. The optimum average nanopore size for hydrogen storage in carbon nanoporous materials.
- [39] Peng, L., Morris, J.R., 2010a. Prediction of hydrogen adsorption properties in expanded graphite model and in nanoporous carbon.
- [40] Lozano-Castello', D., Alicanñiz-Monge, J., de la Casa-Lillo, M.A., Cazorla-Amoro's, D., Linares.
- [41] Purewal, J.J., Kabbour, H., Vajo, J.J., Ahn, C.C., Fultz, B., 2009. Pore size distribution and supercritical hydrogen adsorption in activated carbon fibers.
- [42] Jorda-Beneyto, M., Suarez-Garcia, F., Lozano-Castello, D., Cazorla-Amoros, D., Linares- Solano, A., 2007. Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressure.
- [43] Meisner, G.P., Hu, Q., 2009. High surface area microporous carbon materials for cryogenic hydrogen storage synthesized using new template-based and activation-based approaches.
- [44] Marc-Andéichard , « Adsorption de gaz sur matériaux microporeux modélisation, thermodynamique et applications». 2009.
- [45] SIRCAR, S. « Gibbsian Surface Excess for Gas Adsorption - Revisited». Industrial and Engineering Chemistry Research. Vol. 38 (10) : pp. 3670-3682. 1999.
- [46] Myers, Al et P.A. Monson. « Adsorption in Porous Materials at High Pressure: Theory and experiment ». Langmuir. Vol. 18(26) : pp. 10261-10273. 2002.
- [47] Rouquerol, F., J. Rouquerol et K. Sing. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. San Diego: Academic Press. 1998.

[48] Dubinin, M.M. « Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores ». In D.A. Cadenhead, J.F. Danielli and M.D. Rosenberg, (éd), Progress in Membrane and Surface Science, New York: Academic Press, Vol. 9, ch. 1, pp.I-70. 1975.

[49] Poirier, E., R. Chahine, P. Bénard, L. Lafi, G. Dorval-Douville et P.A. Chandonia. « Hydrogen Adsorption Measurements and Modeling on Metal-Organic Frameworks and SingleWalled Carbon Nanotubes ». Langmuir. Vol. 22 (21): pp. 8784-8789. 2006.