



Programme européen de formation des formateurs pour le personnel de secours

## Cours 3

### Stockage de l'hydrogène

#### NIVEAU IV

#### **Officier spécialiste**

Les informations figurant dans ce cours sont destinées aux **officiers spécialistes**.

Ce sujet est également disponible pour les intervenants de niveau I à III.

Ce cours fait partie d'un ensemble de supports de formation adressés aux intervenants de niveau I à IV : sapeur-pompier, chef d'agrès, commandant d'opération et officier spécialiste. Veuillez consulter l'introduction du cours relative aux attentes en matière de compétences et d'apprentissage.

Remarque : ces documents sont la propriété du Consortium HyResponder et doivent être reconnus comme tels ; les résultats d'HyResponse ont servi de base.



### Clause de non-responsabilité

Malgré le soin apporté à la préparation du présent document, la clause de non-responsabilité suivante s'applique : les informations figurant dans le présent document sont fournies telles quelles et aucune garantie n'est donnée quant à leur adéquation à un usage particulier. L'utilisateur y a recours à ses propres risques et sous son entière responsabilité.

Ce document ne reflète que le point de vue de ses auteurs. L'entreprise commune PCH et l'Union européenne ne sont pas responsables de l'usage qui pourrait être fait des informations qu'il contient.

### Remerciements

Ce projet a reçu un financement de la Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (aujourd'hui dénommée Clean Hydrogen Partnership) au titre de la Convention de subvention n° 875089. Cette entreprise commune est soutenue par le programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union européenne, ainsi que par les organisations Hydrogen Europe et Hydrogen Europe Research.

## Résumé

Ce cours aborde les différentes options de stockage de l'hydrogène (comprimé, liquéfié et sous forme solide) ainsi que les dangers et les problèmes de sécurité qui y sont liés. La méthode la plus courante de stockage de l'hydrogène dans des réservoirs de stockage à haute pression a fait l'objet d'une attention particulière. Nous avons pris en compte les différents types de récipients de stockage d'hydrogène et leurs principaux composants. Les sujets pertinents pour les intervenants, tels que les conséquences d'une rupture catastrophique des réservoirs et la résistance au feu des réservoirs de stockage d'hydrogène, ont été abordés de manière approfondie. Ce cours aborde également le sujet de la technologie de pointe de « fuite sans éclatement ».

Nous nous sommes référés au projet HyResponse et les documents présentés ici sont fondés sur les cours HyResponse originaux.

## Mots-clés

Stockage de l'hydrogène, hydrogène comprimé, récipient de stockage, hydrogène liquéfié, matériaux de stockage de l'hydrogène, prévention de l'éclatement, fuite sans éclatement

## Table des matières

Résumé.....	3
Mots-clés .....	3
1. Public cible .....	5
1.1 Description du rôle : spécialiste .....	5
1.2 Niveau de compétence : spécialiste.....	5
1.3 Apprentissage préalable : spécialiste.....	5
2. Introduction et objectifs .....	5
3. Options de stockage de l'hydrogène.....	6
4. Stockage de l'hydrogène gazeux.....	9
4.1 Types de réservoirs de stockage de cGH <sub>2</sub> .....	10
4.2 Stockage de l'hydrogène embarqué.....	13
4.3 Dispositifs de décompression.....	16
4.4 Essais des réservoirs de cGH <sub>2</sub> .....	19
5. Stockage de l'hydrogène liquéfié.....	26
6. Stockage de l'hydrogène à l'état solide .....	29
7. Conséquences d'une défaillance catastrophique du stockage d'hydrogène à haute pression (ondes de choc, boules de feu, projectiles).....	30
7.1 Résistance au feu des réservoirs d'hydrogène .....	31
7.2 Stratégies de sécurité pour un stockage d'hydrogène à haute pression intrinsèquement plus sûr.....	32
7.3 Dangers potentiels et problèmes de sécurité liés au cGH <sub>2</sub> : résumé .....	34
8. Technologie de sécurité de « fuite sans éclatement » .....	35
9. Nouvelles techniques de stockage.....	37
9.1 Coût de stockage .....	38
9.2 Volume de stockage, volume d'encombrement et modularité .....	38
9.3 Nouvelle tendance 2020.....	39
10. Utilisation de l'e-Laboratoire .....	41
10.1 Dynamique de purge des réservoirs de stockage.....	42
10.1.1 Modèle adiabatique.....	42
10.1.2 Modèle isotherme.....	42
10.2 Corrélations à l'échelle des boules de feu.....	45
Références.....	46

## 1. Public cible

Les informations figurant dans ce cours sont destinées aux officiers spécialistes. Des cours sont également disponibles pour les intervenants de niveau I à III : sapeur-pompier, chef d'agrès et commandant d'opération.

La description du rôle, le niveau de compétence et les attentes en matière d'apprentissage relatifs aux officiers spécialistes sont décrits ci-après.

### 1.1 Description du rôle : spécialiste

Les officiers spécialistes assistent les commandants d'opération. Ils les conseillent, dirigent et supervisent les opérations techniques qui requièrent de mobiliser des connaissances, des compétences ou des équipements liés à un risque spécifique ou à une activité d'intervention. Les incidents classiques impliquent des matières dangereuses, des véhicules de transport, des phénomènes climatiques, des défaillances structurelles et d'autres défaillances de l'environnement bâti, ainsi que la logistique des interventions d'urgence.

### 1.2 Niveau de compétence : spécialiste

Une base scientifique, technique et empirique dans le domaine concerné ainsi que des compétences renforcées par l'expérience, permettant d'appliquer ces informations et connaissances en connaissance de cause, pour que le commandant d'opération et le personnel de secours sous la direction de l'officier spécialiste puissent réagir efficacement et en toute sécurité aux situations d'urgence.

### 1.3 Apprentissage préalable : spécialiste

CEC 5 Savoirs détaillés, spécialisés, factuels et théoriques dans un domaine de travail ou d'études, et conscience des limites de ces savoirs. Gamme étendue d'aptitudes cognitives et pratiques requises pour imaginer des solutions créatives à des problèmes abstraits. Gérer et superviser des activités dans un contexte de travail ou d'études où les changements sont imprévisibles ; examiner et améliorer ses résultats et ceux des autres.

## 2. Introduction et objectifs

L'hydrogène est généralement stocké et transporté sous deux formes : sous forme d'hydrogène gazeux comprimé ou sous forme de liquide cryogénique. Le plus souvent, l'hydrogène est stocké dans des cylindres/réservoirs métalliques ou composites de différentes tailles et de différentes capacités. Aux fins du transport, ils sont parfois regroupés en faisceau ou rassemblés sur un panier. Contrairement à d'autres gaz courants soumis à des pressions équivalentes, l'hydrogène, du fait de la petite taille de ses molécules, a tendance à fuir facilement à travers certains matériaux, ou en présence de fissures ou de défauts d'étanchéité dans les réservoirs de stockage. Bien que l'hydrogène soit généralement non corrosif et ne réagisse pas avec les matériaux utilisés pour fabriquer les réservoirs de stockage, il peut, dans certaines conditions

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

de température et de pression, se diffuser dans un réseau métallique, provoquant un phénomène appelé « *fragilisation par l'hydrogène* ». En outre, en cas d'incendie, les matériaux composites utilisés pour fabriquer les réservoirs de stockage peuvent se dégrader et entraîner une perte de confinement de l'hydrogène. Dans le pire des cas, cela peut conduire à la rupture catastrophique du réservoir de stockage d'hydrogène, produisant une onde de choc suivie d'une boule de feu et de la projection de débris ou de missiles. Ainsi, les équipements de stockage de l'hydrogène doivent être conçus et entretenus selon des normes de sécurité strictes afin de garantir l'intégrité du réservoir.

Ce cours passe en revue les options de stockage de l'hydrogène ainsi que les principaux problèmes techniques et de sécurité afférents. Il aborde également les thèmes de l'interaction de l'hydrogène avec différents types de matériaux et de la perméation de l'hydrogène, qui sont extrêmement pertinents vis-à-vis des technologies de stockage de l'hydrogène. Il convient de noter que le sujet du stockage de l'hydrogène est vaste. Ainsi, ce cours est axé sur les systèmes de stockage de l'hydrogène à haute pression, liquéfié et solide, et plus particulièrement sur la technologie de stockage à haute pression car c'est la plus courante. Les phénomènes tels que les libérations non enflammées, les incendies et les explosions seront abordés dans les cours suivants.

## 3. Options de stockage de l'hydrogène

Le stockage de l'hydrogène est une technologie indispensable pour toute la gamme d'applications de piles à combustible et à hydrogène (PCH), de la forme embarquée dans les véhicules à la production d'énergie stationnaire et portative [1]. Il n'existe pas de solution universelle de stockage de l'hydrogène. En effet, chaque solution doit être soigneusement étudiée pour répondre aux besoins spécifiques du système. Par exemple, l'espace et le poids sont des facteurs critiques pour les véhicules de tourisme à pile à combustible, tandis que le poids peut être un atout pour les chariots élévateurs à pile à combustible ou les applications nautiques. Dans les applications spatiales, la NASA utilise l'hydrogène liquide depuis des années [2].

Avec une très faible masse volumique de 0,09 g/L (à 288 K et 1 bar), l'hydrogène est le gaz le plus léger. Comme le montre le [Tableau 1](#), sa densité énergétique par masse est très élevée par rapport à n'importe quel autre combustible (environ trois fois plus élevée que l'essence). Cependant, en raison de sa faible masse volumique, l'hydrogène possède une très faible densité énergétique par unité de volume (environ quatre fois plus faible que l'essence). Par conséquent, le stockage de l'hydrogène représente un défi, en particulier à l'égard des contraintes de taille et de poids d'un véhicule [3]. Des recherches sont en cours pour développer une technologie de stockage de l'hydrogène sûre, fiable, compacte, légère et rentable.

Les *capacités (densités) volumétriques* et *gravimétriques* sont des notions couramment utilisées pour décrire les solutions de stockage de gaz. Dans le cas de l'hydrogène, les activités de recherche sont axées sur l'augmentation des deux capacités. Autrement dit, il est souhaitable

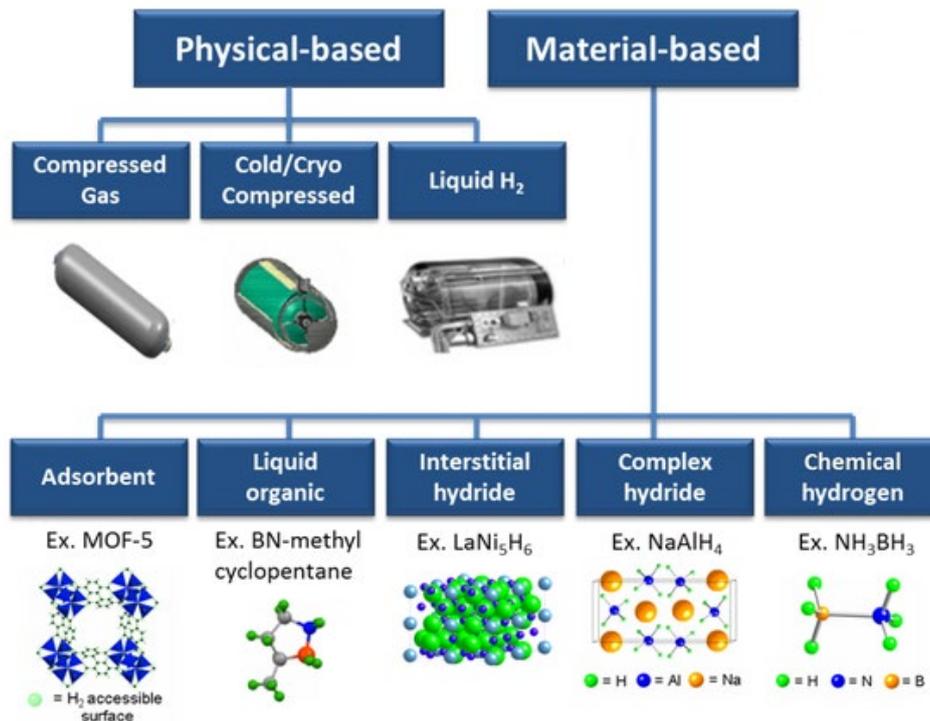
### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

d'augmenter à la fois les capacités volumétriques et gravimétriques<sup>1</sup>. Comme le montre le [Tableau 1](#), il y a davantage d'énergie dans 1 kg d'hydrogène que dans 1 kg d'essence. Cependant, il apparaît également clairement que la même masse d'hydrogène occupe un plus grand volume. L'hydrogène n'étant pas liquide à température ambiante, il est nécessaire, pour stocker les quantités permettant d'assurer l'autonomie d'un véhicule (plus de 500 km), soit de le comprimer à des pressions très élevées (par exemple à 700 bar pour les applications automobiles), soit de le refroidir considérablement pour obtenir une forme liquide. Ces valeurs extrêmes de pression et de température posent des problèmes de sécurité pour les matériaux utilisés et en cas de perte de confinement.

Tableau 1. Densité énergétique en poids et en volume pour l'hydrogène et d'autres combustibles courants [4]

	Hydrogène	Gaz naturel	Essence
<b>Densité énergétique</b> par unité de masse	<b>2,8 fois</b> plus que l'essence	<b>~ 1,2 fois</b> plus que l'essence	<b>43 MJ/kg</b>
<b>Densité énergétique</b> par unité de volume	<b>4 fois</b> moins que l'essence	<b>1,5 fois</b> moins que l'essence	<b>120 MJ/gallon</b>

<sup>1</sup> La capacité gravimétrique détermine le poids du réservoir de stockage nécessaire pour stocker une quantité donnée d'H<sub>2</sub>

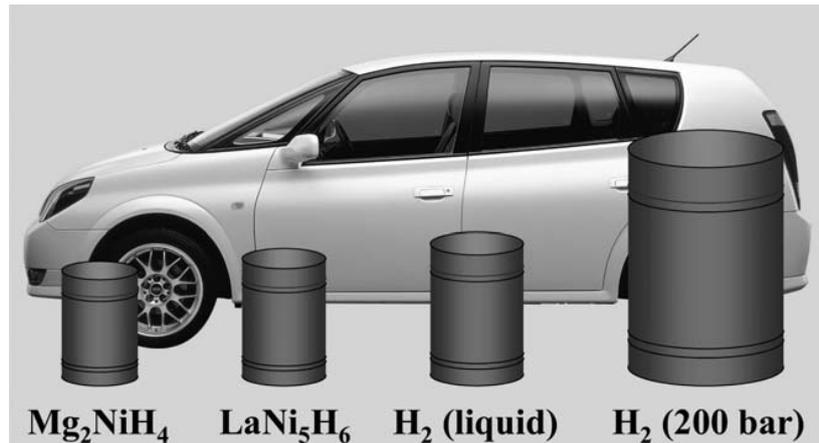


Source : Ministère américain de l'énergie : <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>

Figure 1. Aperçu des technologies de stockage de l'hydrogène

L'hydrogène peut être stocké *physiquement* sous forme de gaz comprimé (cGH<sub>2</sub>) ou de liquide cryogénique (LH<sub>2</sub>). Les systèmes de stockage de l'hydrogène gazeux requièrent généralement des récipients de gaz comprimé, c'est-à-dire des réservoirs pouvant supporter une pression maximale de 700 bar. Le stockage de l'hydrogène sous forme liquide nécessite des températures extrêmement basses car son point d'ébullition est de -253 °C à une pression de 1 atm. Le stockage de LH<sub>2</sub> est couramment utilisé dans le contexte du stockage et du transport de l'hydrogène en vrac (reportez-vous au cours « Présentation des applications de PCH et de la sécurité de l'hydrogène »). L'hydrogène peut également être stocké dans des *matériaux* : à la surface de solides (par adsorption) ou à l'intérieur de solides (par absorption) [1]. La **Figure 1** présente les différentes options de stockage de l'hydrogène.

La **Figure 2**, issue des références [5, 6], illustre les densités volumétriques atteintes ou attendues pour les différentes options de stockage liées aux applications embarquées dans les véhicules. Dans le cadre de son programme de recherche, le Ministère américain de l'énergie a défini des objectifs [7] pour chacun des paramètres. Ainsi, la recherche peut être interrompue s'il apparaît que l'un des objectifs ne pourra pas être atteint.



Source : Rapport danois sur l'énergie Risø 3, 2004.

Figure 2. Volume occupé par 4 kg d'hydrogène stocké de différentes manières, par rapport à la taille d'une voiture.

#### 4. Stockage de l'hydrogène gazeux

Actuellement, la façon la plus courante de stocker l'hydrogène est sous forme de gaz comprimé, à différentes pressions, dans des cylindres métalliques et composites. Comme l'ont expliqué les cours précédents, de nombreuses applications à pile à combustible utilisent l'hydrogène à des pressions élevées. En outre, le processus de compression de l'hydrogène augmente sa densité volumétrique. L'hydrogène destiné aux applications industrielles ou de laboratoire est généralement comprimé à une pression comprise entre 15 et 20 MPa (150 et 200 bar). Dans les véhicules à pile à combustible, l'hydrogène mis sous pression entre 35 et 70 MPa est stocké dans des réservoirs embarqués. Dans les stations-service d'hydrogène, l'hydrogène gazeux est mis sous pression (jusqu'à 100 MPa) par étapes et stocké dans des batteries de réservoirs. Par exemple, trois différents niveaux de pression peuvent être utilisés dans une station-service de stockage de gaz : le stockage à basse pression (dans des réservoirs cylindriques,  $p = 4,5$  MPa), le stockage à moyenne pression (dans un groupe de cylindres,  $p = 20-50$  MPa) et le stockage à haute pression (dans des cylindres composites,  $p = 70-100$  MPa). Les principales préoccupations liées au  $cGH_2$  sont les suivantes :

- la grande quantité d'énergie nécessaire à la compression ;
- les contraintes exercées sur les matériaux des réservoirs en raison du passage répété de basses à hautes pressions ;
- les problèmes de sécurité inhérents à l'utilisation de pressions aussi élevées dans les récipients ;
- les poids élevés et les coûts supplémentaires liés à la conception de ces récipients.

D'autres problèmes tels que la perméation de l'hydrogène et la fragilisation doivent également être pris en compte. Ainsi, les réservoirs utilisés pour stocker le  $cGH_2$  doivent être fabriqués à l'aide de matériaux robustes et doivent résister aux pressions élevées sans perte de confinement.

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

La conception, la fabrication, le transport et l'utilisation de réservoirs adaptés au stockage de l'hydrogène sous pression sont réglementés par des organismes gouvernementaux. Les récipients de stockage d'hydrogène conçus (ainsi que les matériaux qui les composent) doivent être conformes aux exigences des normes RCS élaborées par l'ISO, la CGA, l'ASME et d'autres organisations (pour plus d'informations sur les règlements, codes et normes applicables, reportez-vous au cours « Réglementations, codes et normes destinés au personnel de secours »).

La définition suivante sera utile :

La *pression de service nominale (PSN)* est une pression manométrique qui caractérise le fonctionnement typique d'un système. Pour les réservoirs de cGH<sub>2</sub>, la pression de service nominale est la pression stabilisée du gaz comprimé pour un récipient plein, à une température uniforme de 15 °C [8]. L'hydrogène embarqué dans les véhicules à pile à combustible est généralement stocké à une pression de service nominale de 35 MPa ou de 70 MPa, avec des pressions de remplissage maximales s'élevant à 125 % de la pression de service nominale (soit 43,8 MPa ou 87,5 MPa, respectivement). Le plus souvent, l'hydrogène est distribué à une pression pouvant aller jusqu'à 125 % de la pression de service nominale. Au cours d'un processus normal de (re)remplissage, la pression intérieure des réservoirs peut augmenter de 25 % au-dessus de la pression de service nominale car la compression adiabatique des gaz chauffe l'intérieur des réservoirs. À mesure que le réservoir refroidit suite au remplissage, la pression diminue. Selon la définition susmentionnée, la pression stabilisée du système est égale à la pression de service nominale lorsque le réservoir atteint une température de 15 °C.

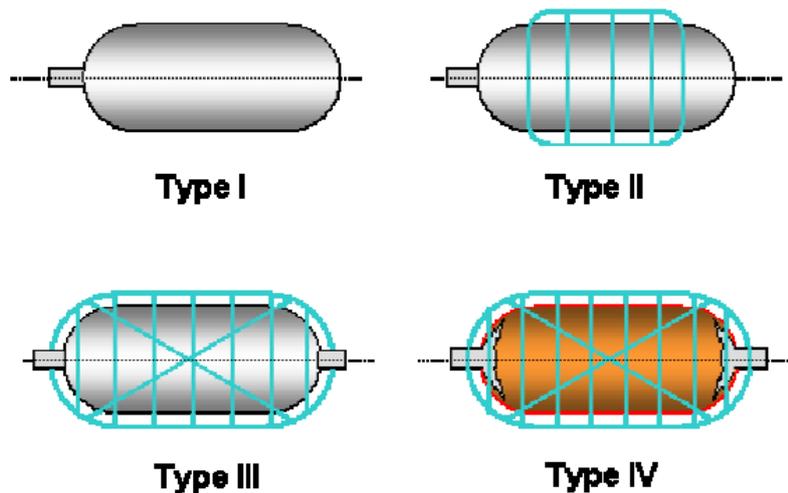
#### 4.1 Types de réservoirs de stockage de cGH<sub>2</sub>

En raison de ses nombreuses propriétés uniques (reportez-vous au cours intitulé « Propriétés de l'hydrogène pertinentes vis-à-vis de la sécurité »), l'hydrogène doit être compatible avec les matériaux qui composent les parois des réservoirs de stockage. Quatre types de réservoirs ont été développés et utilisés aux fins du transport et du stockage de l'hydrogène :

- Type I : réservoir métallique sans soudure
- Type II : réservoir métallique sans soudure bobiné sur la partie cylindrique en composite résine et fibre
- Type III : liners métalliques entièrement bobinés en composite résine et fibre
- Type IV : liner en polymère entièrement bobiné en composite résine et fibre

En 2014, le premier prototype de réservoir de type V a été fabriqué. Il s'agit d'un réservoir entièrement composite sans liner [9]. Les représentations schématiques des différents types de réservoirs utilisés pour stocker le cGH<sub>2</sub> sont illustrées sur la Figure 3.

## Cours 3 : Stockage de l'hydrogène



Source : Barthelemy, 2009 [10].

Figure 3. Types de réservoirs d'hydrogène utilisés pour le stockage de l'hydrogène gazeux comprimé

La pression à laquelle l'hydrogène est stocké influe principalement sur l'épaisseur des parois du réservoir de stockage, la taille ou le poids des réservoirs, le choix des matériaux et les coûts. En général, trois types de matériaux sont utilisés pour la conception et la fabrication des réservoirs de stockage d'hydrogène : les métaux (aluminium ou acier), les polymères (polyéthylène haute densité ou polyamide) et les fibres de carbone imprégnées de résines thermodurcissables ou thermoplastiques. Les métaux ne doivent ni permettre la perméation de l'hydrogène, ni être sensibles à la fragilisation par l'hydrogène, notamment s'ils sont amenés à subir des cycles poussés de pression/température au cours de leur durée de vie. Les réservoirs d'hydrogène sont conçus pour supporter une pression de rupture minimale, l'épaisseur minimale de la paroi étant déterminée par la résistance à la traction du métal [9] ou uniquement par la résistance du composite dans le cas des réservoirs de type IV, dans lesquels le liner ne supporte aucune contrainte. Bien que la conception des réservoirs d'hydrogène ait été améliorée ces dernières années, notamment grâce à l'utilisation de matériaux légers tels que les polymères et l'aluminium, les problèmes liés aux grands volumes et aux poids élevés subsistent. Par exemple, la masse d'hydrogène stockée dans un cylindre métallique ne représente qu'environ 1 % de la masse totale [11].

Les réservoirs de type I sont des récipients sans soudure fabriqués en acier ou en aluminium. Ils sont très lourds et présentent des parois épaisses. Les réservoirs de type I sont conçus pour les pressions inférieures ou égales à 25 MPa. Les réservoirs de type I sont utilisés dans les véhicules fonctionnant au gaz naturel comprimé (GNC) et peuvent être considérés comme une option de stockage relativement peu onéreuse dans certaines applications stationnaires. Les réservoirs de type II comportent une cuve métallique sans soudure entourée d'un bobinage en résine de fibre. Ils sont également très lourds et peuvent supporter une pression maximale de 45 à 80 MPa. Dans les stations-service d'hydrogène, ces réservoirs peuvent être utilisés en tant que tampons à haute pression. En raison du nombre relativement faible de fibres utilisées, leur

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

coût est compétitif (Figure 3). Les réservoirs de type I et de type II ne sont pas adaptés aux applications automobiles en raison de leur poids et de leur taille élevés.

Les réservoirs de type III et de type IV sont généralement plus légers et comportent des parois plus fines que les réservoirs de type I et de type II. Les réservoirs de type III, dont la pression de service nominale s'élève à 35 MPa, présentent des liners en aluminium d'un seul tenant ou soudés, entourés par un bobinage composite en résine de fibre. Les matériaux utilisés sont moins sensibles à la fragilisation par l'hydrogène. Les réservoirs de type IV, dont la pression de service nominale s'élève à 70 MPa, sont constitués de liners non métalliques (en plastique) recouverts d'une couche externe en composite de fibre/résine qui supporte les contraintes. Des bossages métalliques sont également disponibles pour les vannes d'arrêt et l'installation de dispositifs de décompression thermique (DDT). La fibre qui enveloppe le liner en polymère confère le degré de résistance requis pour confiner l'hydrogène sous pression, tandis que le liner fait essentiellement office de barrière anti-perméation [11]. Les rapports de pression de rupture minimale correspondant aux bobinages composites avec différentes fibres, c'est-à-dire la pression de rupture minimale réelle du réservoir divisée par sa pression de service normale, ne doivent pas être inférieurs aux valeurs indiquées dans le Tableau 2.

Tableau 2 Rapports de pression de rupture minimale de différents types de réservoirs d'hydrogène

Construction		Container type			
		Type 1	Type 2	Type 3	Type 4
All metal		2,25			
Over-wrap	Glass		2,4	3,4	3,5
	Aramid		2,25	2,9	3,0
	Carbon		2,25	2,25	2,25
	Hybrid			(1)	

*Explanatory note:*

(1) For container designs using hybrid reinforcement, i.e. two or more different structural fibre types, consideration shall be given to the load share between the different fibres based on the different elastic moduli of the fibres. The calculated stress ratios for each individual structural fibre type shall conform to the specified values. Verification of the stress ratios may also be performed using strain gauges. The minimum burst pressure ratio shall be chosen such that the calculated stress in the structural fibres at the minimum burst pressure ratio times nominal working pressure divided by the calculated stress in the structural fibre at nominal working pressure meets the stress ratio requirements for the fibres used.

Au cours de la révision de la phase 2 des règlements techniques mondiaux n° 13 [32], il a été décidé de réduire la pression de rupture minimale de 225 % à 200 % de la pression de service nominale (PSN). Il convient de noter que l'auteur s'est opposé à cette réduction auprès du comité [33]. Une pression de rupture minimale 2 fois plus importante que la pression de service nominale correspond à seulement 160 % de la pression de service maximale attendue.

Bien que ces cylindres soient plus légers que ceux comportant des liners entièrement métalliques, ils sont plus chers. L'inconvénient des réservoirs de type IV est la possibilité de

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

perméation de l'hydrogène à travers le liner en polymère. Actuellement, ces types de réservoirs sont privilégiés dans les applications automobiles (chariots élévateurs, voitures, bus, etc.).

Dans les applications stationnaires, on peut notamment trouver les réservoirs de stockage suivants : un faisceau ou un panier de cylindres, des faisceaux de tubes fixes ou une remorque à tubes utilisée pour livrer l'hydrogène aux stations-service (Figure 4).



Source : Banque d'images AirLiquide

Figure 4. Exemples de réservoirs de stockage d'hydrogène courants dans les applications stationnaires :

(a) un faisceau de cylindres fixe, (b) un panier de cylindres.

#### 4.2 Stockage de l'hydrogène embarqué

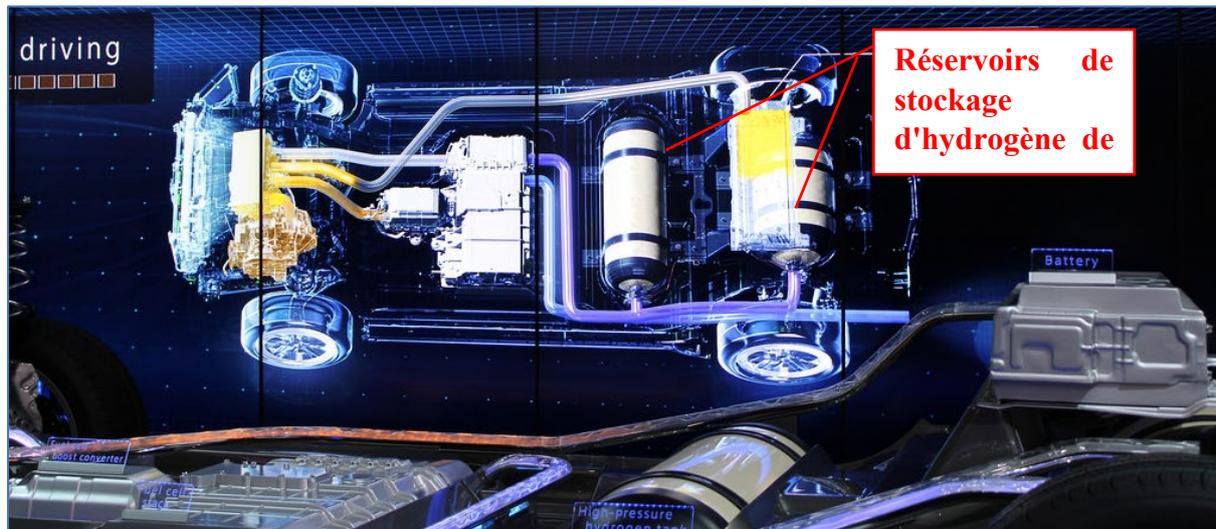
Comme indiqué précédemment, les réservoirs les plus appropriés pour stocker de l'hydrogène embarqué dans des véhicules sont les réservoirs de type III et de type IV. Ces technologies sont également largement utilisées pour le stockage d'autres gaz (par exemple, le gaz naturel ou l'air), à la différence que le stockage d'hydrogène embarqué requiert des pressions beaucoup plus élevées : 35 à 70 MPa pour l'hydrogène, contre 20 MPa pour le gaz naturel. Les systèmes de stockage d'hydrogène installés dans les véhicules doivent assurer les fonctions suivantes :

- recevoir de l'hydrogène lors du (re)remplissage ;
- contenir l'hydrogène tant qu'il n'est pas utilisé ;
- libérer l'hydrogène dans le système à pile à combustible pour alimenter le véhicule.

Actuellement, les véhicules à pile à combustible utilisent des réservoirs pour stocker le  $cGH_2$ . Le stockage du  $LH_2$  dans les véhicules n'est pas encore très répandu dans le commerce [4]. La mise en œuvre du  $LH_2$  dans les applications automobiles est une technologie de pointe en cours de développement. Le système d'hydrogène embarqué comprend généralement un ou plusieurs réservoir(s) de stockage de  $cGH_2$ , un réceptacle de ravitaillement ainsi que des conduites d'hydrogène. Les réservoirs sont généralement situés à l'arrière du véhicule. Chaque réservoir est équipé de son propre dispositif de décompression thermique. En cas d'incendie, les dispositifs de décompression thermique libèrent de l'hydrogène soit individuellement, soit par l'intermédiaire d'un seul point d'évacuation. Lorsque la voiture se trouve en position normale,

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

ses quatre roues touchant le sol, le dispositif de décompression thermique libère de l'hydrogène verticalement vers le bas ou de manière légèrement inclinée [4, 8]. Les conduites d'hydrogène contiennent de l'hydrogène à des pressions beaucoup plus basses (de la pression ambiante à environ 0,7 MPa) que dans les réservoirs. Les conduites sont fabriquées en acier inoxydable compatible avec l'hydrogène. La Figure 5 représente un véhicule à pile à combustible, la Toyota Mirai, et ses réservoirs de stockage d'hydrogène (70 MPa). De plus amples informations sur ce véhicule sont disponibles sur le site Web suivant : <http://www.toyota.com/mirai/fcv.html>



(a)



(b)

Source : Google Images, libre de droits.

Figure 5. (a) Principaux composants du véhicule à pile à combustible Toyota Mirai, et (b) son réservoir de stockage d'hydrogène.

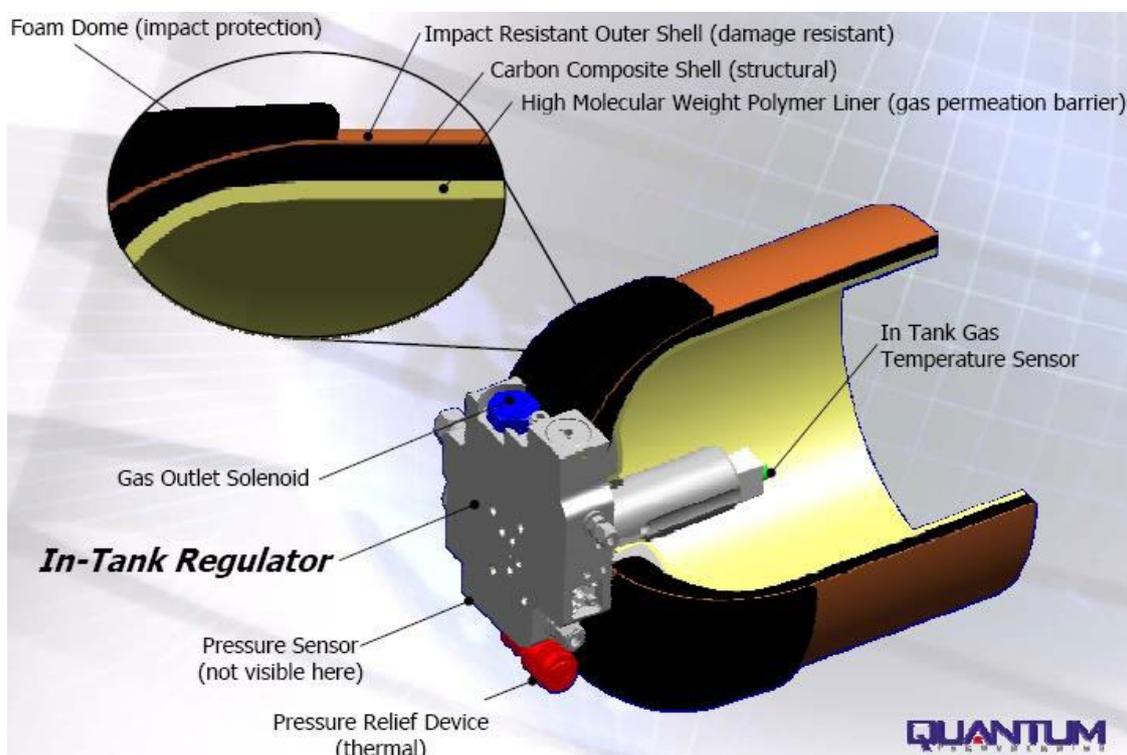
De nos jours, les véhicules utilitaires légers à pile à combustible (VPC) stockent généralement jusqu'à 6 kg d'hydrogène embarqué, ce qui est nécessaire pour assurer une autonomie d'environ 400 à 500 km [4]. À l'instar des bus fonctionnant au gaz naturel comprimé, les bus fonctionnant à l'hydrogène stockent l'hydrogène dans plusieurs réservoirs situés sur le toit. Le bloc de piles à combustible est généralement situé dans le compartiment moteur arrière du bus. Jusqu'à 50 kg d'hydrogène peuvent être stockés à bord d'un bus à pile à combustible. Les constructeurs

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

automobiles comme Toyota ou Honda ne sont pas les seuls à produire des réservoirs de stockage d'hydrogène ; des entreprises telles que Lincoln Composites, Plastic Omnium, Dynatek Industries ou encore Quantum Technologies en font autant.

La Figure 6 présente une coupe transversale de réservoirs de type IV produits par Quantum Technologies. Le réservoir possède :

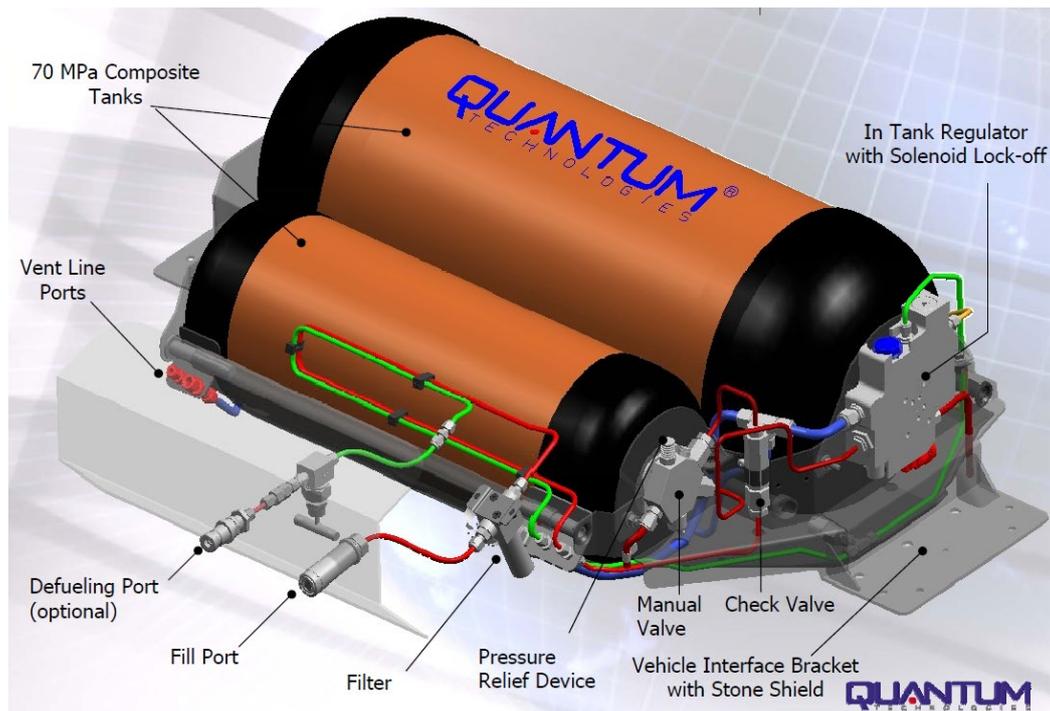
- un dôme en mousse résistant aux impacts, léger, qui absorbe l'énergie et économique ;
- une coque extérieure résistante aux impacts, blindée et qui confère au réservoir une bonne résistance aux coupures et à l'abrasion ;
- une coque en plastique renforcé de fibres de carbone (PRFC), légère, résistante à la corrosion, à l'usure, au fluage et au relâchement ;
- un liner en polymère léger, résistant à la corrosion et agissant comme une barrière anti-perméation.



Source : Warner, 2005 [12]

Figure 6. Coupe transversale d'une paroi de réservoir d'hydrogène Quantum avec systèmes de stockage de combustible intégrés

La Figure 7 présente une vue d'ensemble des réservoirs composites de 70 MPa de Quantum Technologies, avec leurs principaux dispositifs de sécurité et de communication. Ces réservoirs sont extrêmement robustes et beaucoup plus résistants que les réservoirs d'essence fabriqués en plastique.



Source : Source : Warner, 2005 [12]

Figure 7. Réservoir de stockage d'hydrogène gazeux comprimé de type IV de Quantum Technologies

Le principal problème des réservoirs de type IV est la perméation de l'hydrogène à travers le liner en polymère. Selon la réglementation européenne, le taux de perméation de l'hydrogène (à 20 °C) d'une voiture à pile à combustible ne doit pas dépasser 6 Nml/h/L pour éviter la formation de composés inflammables, le pire taux vraisemblable de ventilation pour un garage privé étant de 0,03 renouvellement d'air par heure [13]. Le phénomène de perméation sera abordé plus en détail dans ce cours. La perméation de l'hydrogène à travers le liner en polymère peut conduire à son accumulation dans l'espace situé entre le liner et le PRFC, formant une « cloque ». Cela peut entraîner l'effondrement partiel ou total du liner, lorsque la pression de l'hydrogène accumulé devient supérieure à la pression interne du liner (par exemple, lors de la dépressurisation du réservoir). C'est pourquoi le développement de polymères spécialisés est indispensable pour remédier à ce problème.

### 4.3 Dispositifs de décompression

Le principal dispositif de sécurité des systèmes de stockage de l'hydrogène (tant pour les applications automobiles que stationnaires) est le *dispositif de décompression (DD)*, dont la définition est la suivante : un dispositif de décompression est un dispositif de protection contre les défaillances qui vide partiellement ou complètement le contenu du réservoir de stockage en cas de température élevée, de pression élevée ou d'une combinaison de ces deux éléments [14]. En cas d'incendie, le *dispositif de décompression thermique (DDT)* permet une libération contrôlée de l'hydrogène gazeux  $\text{GH}_2$  d'un réservoir de stockage à haute pression avant que ses parois ne soient fragilisées par les températures élevées et ne subissent une *rupture*

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

*catastrophique*. Les dispositifs de décompression thermique évacuent rapidement tout le contenu du réservoir. Ils ne se referment pas et ne permettent pas de remettre les réservoirs d'hydrogène sous pression.

Les réservoirs de stockage d'hydrogène et les dispositifs de décompression thermique qui ont été exposés à un incendie doivent être mis hors service et détruits [8]. Les dispositifs de décompression sont conçus conformément aux codes et normes en vigueur. Les dispositifs de décompression doivent être fabriqués, installés, exploités, entretenus, inspectés et réparés conformément aux lois et réglementations en vigueur localement [15]. Conformément au règlement (UE) n° 406/2010 de la Commission européenne, en cas de stockage d'hydrogène embarqué, les véhicules doivent être équipés de dispositifs de décompression/dispositifs de décompression thermique [13].

Les dispositifs de décompression sont conçus pour s'ouvrir au-delà d'une certaine valeur de pression ou de température. Les dispositifs de décompression thermique s'ouvrent si la température dépasse 108 à 110 °C. Les réservoirs d'hydrogène doivent être protégés par des dispositifs de décompression thermique non refermables (veuillez noter que les véhicules fonctionnant au gaz naturel comprimé sont généralement équipés de dispositifs de décompression refermables). Il existe de nombreux types de dispositifs de décompression sur le marché. Les plus courants sont les dispositifs de décompression à bouchon fusible métallique, de type « glass bulb » ou à baïonnette (Figure 8). Lorsque la température est supérieure à 110 °C, un bouchon fusible métallique situé à l'intérieur du dispositif de décompression fond, ce qui ouvre et purge tout le contenu du réservoir. Un dispositif de décompression contient une ampoule en verre (« glass bulb ») (Figure 8a) qui est creuse et renferme un liquide. Sous l'effet de la chaleur, le « glass bulb » se brise ; cela libère la tige qui se déplace vers la gauche. Ensuite, le joint torique s'ouvre et le gaz est évacué à travers les ouvertures radiales. Un dispositif de décompression à baïonnette (Figure 8b) fond lorsque la température de déclenchement est atteinte (environ 124 °C), ce qui permet au roulement à billes de se déplacer et de libérer le ressort, qui perce le disque de sécurité avec une baïonnette. Le contenu des réservoirs de stockage est libéré à travers la baïonnette creuse.

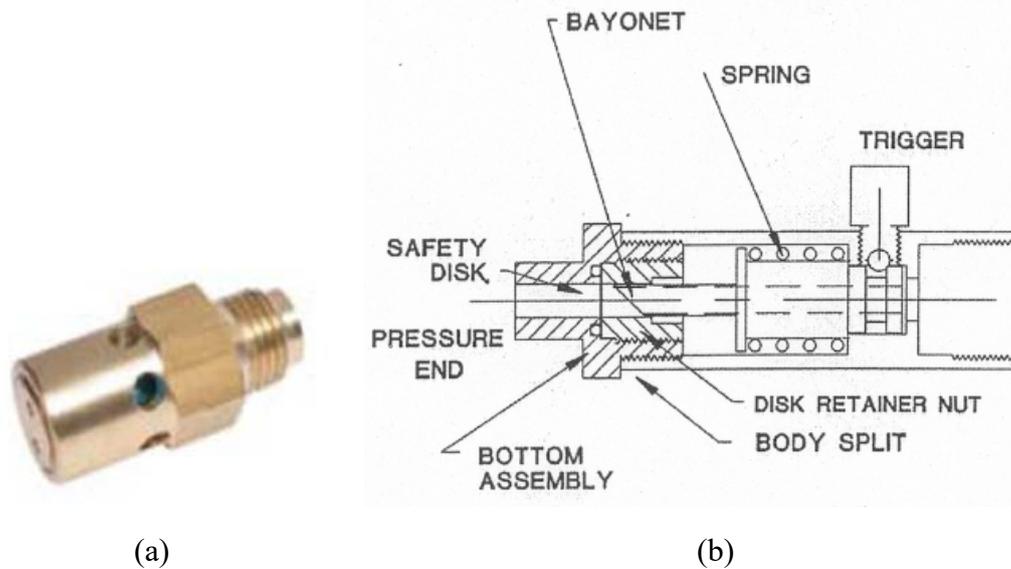


Figure 8. Dispositifs de décompression de type « glass bulb » (a) et à baïonnette (b).

En l'absence de dispositif de décompression, la surchauffe du réservoir de stockage peut entraîner une défaillance catastrophique, la libération du gaz inflammable et de la grande quantité d'énergie mécanique qui y est stockée en raison de la compression. « Même en faisant abstraction de l'énergie chimique libérée par l'inflammation du gaz, la libération mécanique de la pression peut avoir pour effets la rupture par le réservoir de ses dispositifs de retenue, la perforation de l'enceinte de confinement procurée par la carrosserie du véhicule et des projections de matériau sur de grandes distances. Lorsque le dispositif de décompression est en place, la libération contrôlée peut produire une flamme intense de courte durée (une fois que la pression du réservoir est évacuée), mais le risque global sera probablement réduit » [16].

Malheureusement, même lorsque les dispositifs de décompression sont installés, ils peuvent subir diverses formes de défaillances : en raison d'une activation prématurée, d'un défaut d'évacuation ou d'une absence totale d'activation, ce qui représente le scénario le plus dangereux. Les défaillances des dispositifs de décompression peuvent être dues à différentes raisons. Il se peut que les dispositifs de décompression soient colmatés par de la saleté, des gravillons ou de la glace et ne s'activent pas en temps opportun. Ils peuvent être corrodés ou endommagés de sorte à libérer la pression alors qu'ils ne le devraient pas. Les vidéos enregistrées par le Southwest Research Institute dans le cadre d'essais au cours desquels les dispositifs de décompression ne se sont pas activés, à la fois sur des réservoirs de stockage de gaz naturel comprimé et d'hydrogène, peuvent être visionnées ici : <http://depts.washington.edu/vehfire/begin.html>

Selon les règlements techniques mondiaux relatifs aux véhicules fonctionnant à l'hydrogène (2013), un dispositif de décompression doit être un « dispositif thermique non refermable. Il doit être installé directement dans l'ouverture du réservoir, ou d'au moins un réservoir parmi un ensemble de réservoirs, ou dans l'ouverture d'une vanne installée dans le réservoir, de manière à évacuer l'hydrogène dans une canalisation à pression atmosphérique dont la sortie se trouve

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

à l'extérieur du véhicule. Il ne doit pas être possible d'isoler le dispositif de décompression du réservoir dans le cadre du fonctionnement normal ou de la défaillance d'un autre composant » [8].

En outre, conformément aux exigences des règlements techniques mondiaux [8], le dispositif de décompression ne doit pas libérer d'hydrogène gazeux :

- vers des bornes électriques exposées, des interrupteurs électriques exposés ou d'autres sources d'inflammation ;
- dans ou vers l'habitacle ou le coffre à bagages du véhicule ;
- dans ou vers un passage de roue du véhicule ;
- vers tout composant de catégorie 0 ;
- vers l'avant du véhicule, ou horizontalement depuis l'arrière ou les côtés du véhicule [8].

La Figure 9 [4] représente la direction de l'hydrogène libéré par le dispositif de décompression thermique.

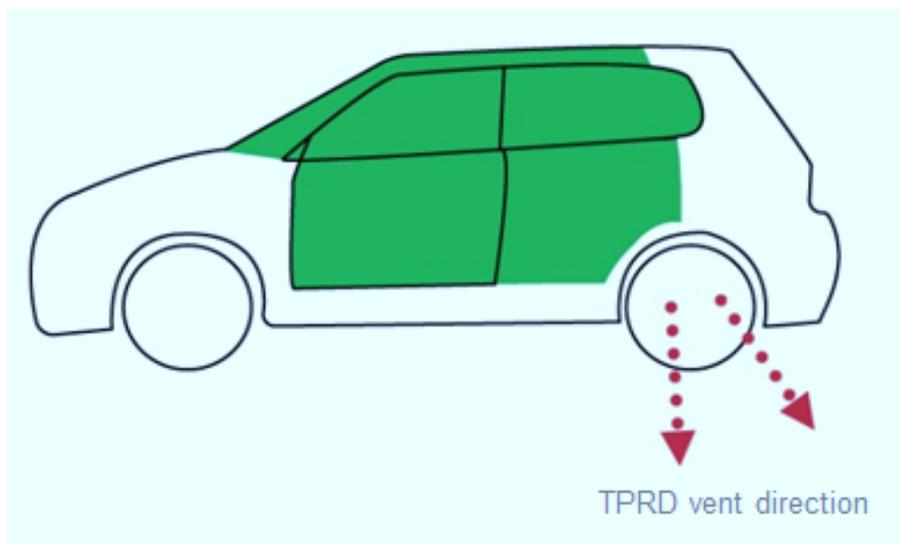


Figure 9. Directions possibles de l'hydrogène libéré en cas d'activation du dispositif de décompression thermique dans une voiture à pile à combustible

#### 4.4 Essais des réservoirs de cGH<sub>2</sub>

Tous les types de réservoirs destinés au stockage du cGH<sub>2</sub> doivent être conçus, fabriqués, testés et entretenus conformément aux codes et normes en vigueur. Les essais des matériaux et des réservoirs de stockage sont effectués au niveau national et international (règlements techniques mondiaux). Voici quelques exemples d'essais de stockage de l'hydrogène [4, 8] :

- *Essai à la flamme vive.* Le dispositif de décompression thermique non refermable doit évacuer les gaz du réservoir. En outre, ce dernier ne doit pas présenter de défaillance

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

lorsqu'il est exposé à une flamme vive pendant 20 minutes. Les conditions de cet essai seront abordées en détail dans ce cours.

- *Essai d'éclatement hydrostatique.* La pression à laquelle le réservoir éclate est généralement égale à plus de 2,25 fois la pression de fonctionnement.
- *Essai de cycles de pression ambiante.* Les réservoirs d'hydrogène ne doivent pas présenter de défaillance avant d'avoir atteint 11 250 cycles de remplissage (ce qui représente une durée d'utilisation de 15 ans dans les véhicules utilitaires lourds).
- *Essai de pénétration.* Le réservoir ne doit pas se rompre lorsqu'une balle perforante ou un élément de frappe d'un diamètre supérieur ou égal à 7,62 mm pénètre entièrement dans sa paroi.
- *Essai de fuite avant rupture.* Le réservoir doit fuir ou doit dépasser le nombre de cycles de remplissage (11 250).

Tous ces essais visent à vérifier que les gaz sont évacués des réservoirs et que ces derniers n'éclatent pas [4].

Examinons en détail l'*essai à la flamme vive*, qui présente un grand intérêt pour les intervenants. Les règlements, codes et normes applicables aux essais à la flamme vive sont indiqués dans le Tableau 3.

Tableau 3. Règlements, codes et normes applicables aux essais à la flamme vive pour les réservoirs de stockage d'hydrogène à haute pression [36].

Règlement, code ou norme	Titre	Pays	Année
SAE J2578	Sécurité générale des véhicules à pile à combustible	États-Unis	2002 Republication en 2009
SAE J2579	Systèmes de combustible des véhicules à pile à combustible et autres véhicules à hydrogène	États-Unis	2008 Republication en 2009
JARI S001	Norme technique relative aux réservoirs d'hydrogène comprimé des véhicules	Japon	2004
ISO 15869	Hydrogène gazeux et mélanges d'hydrogène - Réservoirs de combustible pour véhicules terrestres (spécifications techniques)	International	2009

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

Règlement UE 406/2010	Mise en œuvre du Règlement CE 79/2009 concernant la réception par type des véhicules à moteur fonctionnant à l'hydrogène	Union européenne	2010
GTR 2013	Règlements techniques mondiaux (GTR) sur les véhicules à hydrogène et à pile à combustible. (ECE/TRANS/WP. 29/GRSP/2013/41).	International	2013

La dernière version des règlements techniques mondiaux [8] exige que le réservoir de stockage d'hydrogène soit équipé d'un dispositif de décompression thermique, d'un clapet anti-retour, d'une vanne d'arrêt et de toute autre caractéristique supplémentaire requise, y compris d'une ou plusieurs conduite(s) d'aération et d'un ou plusieurs revêtement(s) de conduites d'aération, ainsi que de toute protection fixée directement sur le réservoir (comme les enveloppes thermiques et les revêtements/barrières des dispositifs de décompression thermique). Un système de stockage de l'hydrogène est mis sous pression jusqu'à la pression de service nominale et est exposé au feu pendant 10 minutes dans le cadre d'un feu localisé (c'est-à-dire qu'une seule partie du réservoir est exposée aux flammes), puis d'un feu enveloppant. Le dispositif de décompression thermique doit évacuer les gaz du réservoir haute pression de manière contrôlée (jusqu'à une pression inférieure à 1 MPa). En outre, le réservoir ne doit pas éclater. S'il s'avère nécessaire de vider le contenu du réservoir d'hydrogène, le dispositif de décompression libère du gaz hors du véhicule, vers le sol, et produit fort probablement une violente flamme d'hydrogène pendant un court laps de temps. Les systèmes des réservoirs libèrent généralement de l'hydrogène (purge) en quelques minutes [4, 8].

Les procédures d'essai à la flamme vive (aussi bien au niveau du feu localisé qu'au niveau du feu enveloppant) sont décrites sur la Figure 10. Les Tableaux 3 à 6 donnent plus de détails sur les conditions et les protocoles d'essai.

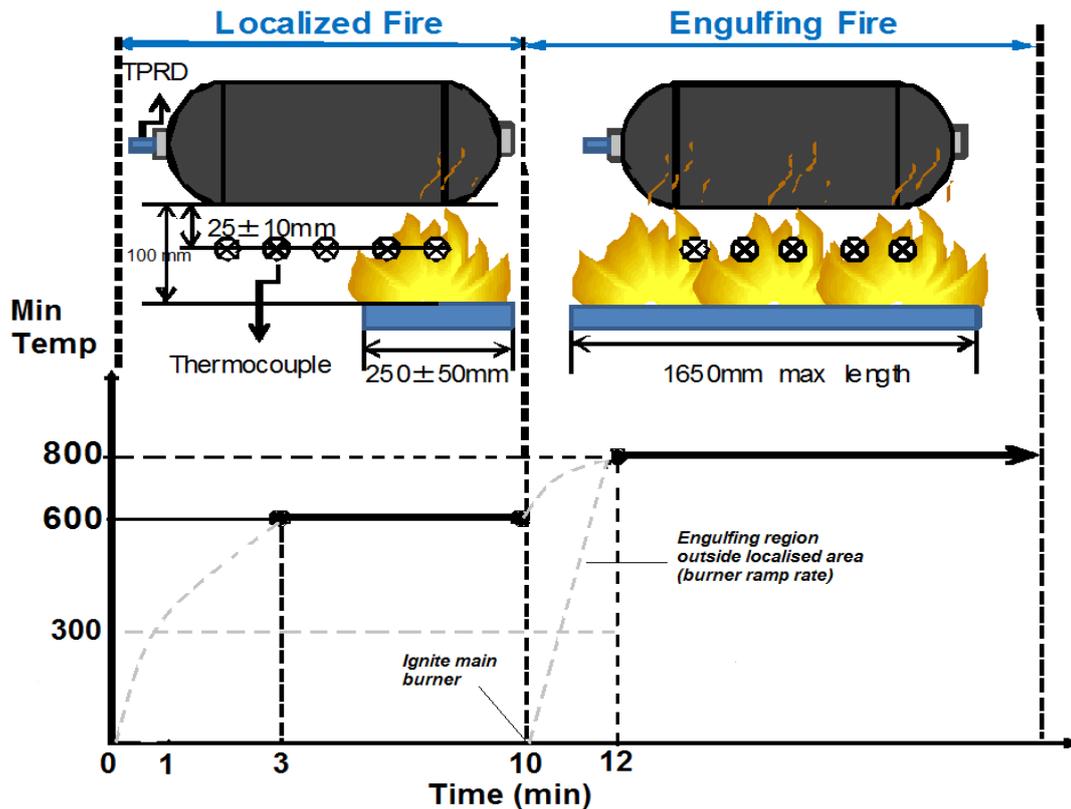


Figure 10. Progression dans le temps de l'essai à la flamme vive [41].

Dans le cadre de l'essai à la flamme vive, le Tableau 5 indique comment doit être positionné le réservoir d'hydrogène dans le feu enveloppant, en fonction de sa taille et du nombre de dispositifs de décompression thermique.

- Le réservoir peut également être exposé à un feu enveloppant (sans phase de feu localisé) lorsqu'aucun composant de protection n'est installé. Dans le cadre de l'essai à la flamme vive, les mesures et les températures de consigne relatives aux feux localisés et enveloppants sont répertoriées dans le Tableau 6. Le Tableau 7 récapitule les conditions de l'essai d'exposition à un feu enveloppant. Les conditions de l'exposition au feu doivent être consignées avec suffisamment de détails pour qu'il soit possible de reproduire le taux d'apport thermique au spécimen d'essai. Pendant l'essai, les températures des thermocouples et la pression du réservoir doivent être consignées à des intervalles de 10 secondes/30 secondes ou moins. Si les températures minimales ou maximales spécifiées ne sont pas respectées, les résultats de l'essai ne sont pas valables. Toute défaillance ou incohérence au niveau de la source d'incendie invalide les résultats de l'essai. Les résultats de l'essai doivent inclure :
  - le temps qui s'écoule entre l'allumage du feu et l'instant d'actionnement des dispositifs de décompression thermique ;
  - la pression maximale et la durée de la phase d'évacuation nécessaire pour réduire la pression à moins de 1 MPa/0,7 MPa.

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

- Malheureusement, les règlements techniques mondiaux ne prévoient pas d'essais à la flamme vive pour les réservoirs non équipés de dispositifs de décompression thermique, alors que cela pourrait fournir des informations utiles sur le *degré de résistance au feu* de ces réservoirs.

Tableau 4. Résumé des conditions de l'essai commencé au niveau d'un feu localisé selon les règlements techniques mondiaux [8]

<b>Méthode d'essai</b>	Méthode 1, essai de l'installation générique (sans dispositifs de protection, protection thermique uniquement) Méthode 2, installation spécifique du véhicule (comprend les dispositifs de protection et d'autres composants du véhicule)
<b>Pression dans le réservoir</b>	100 % de la pression de service nominale (PSN)
<b>Agent dans le réservoir</b>	Si certaines régions ou certains pays en conviennent ainsi, il est possible d'utiliser de l'hydrogène comprimé ou de l'air comprimé
<b>Distance entre le réservoir et la source d'incendie</b>	100 mm
<b>Source d'incendie</b>	Brûleurs à GPL configurés pour produire une température minimale uniforme
<b>Longueur de la source d'incendie</b>	1,65 m
<b>Nombre et emplacement des thermocouples</b>	Au moins 5 thermocouples couvrant la longueur du réservoir jusqu'à 1,65 m au maximum. Au moins 2 thermocouples dans le feu localisé et au moins 3 thermocouples espacés de 0,5 m au maximum dans le reste du feu
<b>Position des thermocouples</b>	25 ± 10 mm de la surface extérieure du réservoir le long de son axe longitudinal
<b>Thermocouples supplémentaires</b>	Au niveau du point de détection du dispositif de décompression thermique ou à tout autre endroit
<b>Pare-vent</b>	Pour assurer un chauffage uniforme
<b>Longueur et largeur du feu localisé</b>	250 ± 50 mm et la largeur englobe tout le diamètre du réservoir
<b>Zone d'exposition au feu localisé</b>	Zone la plus éloignée des dispositifs de décompression thermique - installation générique (méthode 1)
	Il convient d'identifier la zone la plus vulnérable de l'installation spécifique du véhicule (méthode 2). La zone la plus éloignée des dispositifs de décompression thermique doit être placée directement au-dessus de la source d'incendie

Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

<b>T<sub>min</sub> des thermocouples dans le feu localisé</b>	600 °C - de 3 à 10 minutes d'exposition au feu.
<b>Début du feu enveloppant</b>	Au bout de 10 minutes, le brûleur principal est allumé et la source d'incendie est étendue à 1,65 m. Au bout de 12 minutes d'exposition, la température doit être augmentée à au moins 800 °C
<b>T<sub>min</sub> des thermocouples dans le feu enveloppant</b>	800 °C - à partir de 12 minutes jusqu'à la libération d'hydrogène par les dispositifs de décompression thermique
<b>Durée de l'essai</b>	L'essai se poursuit jusqu'à ce qu'un dispositif de décompression thermique soit actionné et que la pression chute sous 1 MPa. L'évacuation doit être continue et le système de stockage ne doit pas éclater. Il ne doit pas se produire de dégagement supplémentaire par fuite (et non par décompression par le dispositif de décompression thermique) produisant une flamme de plus de 0,5 m au-delà du périmètre des flammes du foyer.

Tableau 5. Position du réservoir au-dessus du feu [8]

<b>Longueur du réservoir</b>	<b>Nombre de dispositifs de décompression thermique</b>	<b>Position du réservoir</b>
<b>≤ 1,65 m</b>	1	Horizontal ; au centre au-dessus de la source d'incendie
<b>&gt; 1,65 m</b>	1 dispositif de décompression à une extrémité du réservoir	Horizontal ; au-dessus de la source d'incendie qui commence à l'extrémité opposée du réservoir
<b>&gt; 1,65 m</b>	> 1 dispositif de décompression sur toute la longueur du réservoir	Horizontal ; au centre au-dessus de la source d'incendie, dont le centre se trouve à mi-chemin entre les dispositifs de décompression qui sont séparés par la plus grande distance horizontale

Tableau 6. Protocoles liés à l'essai à la flamme vive tels que définis dans les règlements techniques mondiaux [8]

	<b>Exposition à un feu localisé</b>	<b>Durée, minutes</b>	<b>Exposition à un feu enveloppant (indépendant du feu localisé)</b>
<b>À faire</b>	<b>Allumer les brûleurs</b>	<b>0-1 minute</b>	<b>Sans brûleur</b>
<b>T<sub>min</sub></b>	Non précisée	-	Non précisée
<b>T<sub>max</sub></b>	< 900 °C	-	Non précisée
<b>À faire</b>	<b>Augmenter la température et stabiliser le feu pour une exposition à un feu localisé</b>	<b>1-3 minutes</b>	<b>Sans brûleur</b>
<b>T<sub>min</sub></b>		-	Non précisée
<b>T<sub>max</sub></b>	> 300 °C	-	Non précisée

Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

	< 900 °C		
À faire T <sub>min</sub> T <sub>max</sub>	<b>Poursuite de l'exposition à un feu localisé</b> Moyenne mobile sur 1 minute > 600 °C Moyenne mobile sur 1 minute < 900 °C	<b>3-10 minutes</b>	<b>Sans brûleur</b> Non précisée Non précisée
À faire T <sub>min</sub> T <sub>max</sub>	<b>Augmenter la température</b> Moyenne mobile sur 1 minute > 600 °C Moyenne mobile sur 1 minute < 1 100 °C	<b>10-11 minutes</b>	<b>Allumage du brûleur principal à la 10e minute</b> Non précisée Non précisée
À faire T <sub>min</sub> T <sub>max</sub>	<b>Augmenter la température et stabiliser le feu pour une exposition à un feu enveloppant</b> Moyenne mobile sur 1 minute > 600 °C Moyenne mobile sur 1 minute < 1 100 °C	<b>11-12 minutes</b>	<b>Augmenter la température et stabiliser le feu pour une exposition à un feu enveloppant</b> > 300 °C < 1 100 °C
À faire T <sub>min</sub> T <sub>max</sub>	<b>Poursuite de l'exposition à un feu enveloppant</b> Moyenne mobile sur 1 minute > 800 °C Moyenne mobile sur 1 minute < 1 100 °C	<b>12 minutes - fin de l'essai</b>	<b>Poursuite de l'exposition à un feu enveloppant</b> Moyenne mobile sur 1 minute > 800 °C Moyenne mobile sur 1 minute < 1 100 °C

Tableau 7. Résumé des conditions de l'essai d'exposition à un feu enveloppant [8]

<b>Agent dans le réservoir</b>	Hydrogène comprimé à 100 % de la pression de service nominale
<b>Longueur de la source d'incendie</b>	1,65 m
<b>Nombre de thermocouples</b>	Au moins 3 thermocouples suspendus dans les flammes à environ 25 mm en dessous du fond du réservoir
<b>Distance par rapport à la source d'incendie</b>	100 mm

<b>Protection métallique</b>	Pour éviter l'impact direct de la flamme sur les vannes, les raccords ou les dispositifs de décompression des réservoirs. La protection métallique ne doit pas être en contact direct avec les raccords
<b>Disposition des thermocouples</b>	Les thermocouples peuvent être fixés à des cubes d'acier de 25 mm de côté au maximum
<b>T<sub>min</sub> des thermocouples</b>	Dans les <b>5 minutes</b> suivant l'allumage du feu, la température moyenne des flammes ne doit pas être inférieure à <b>590 °C</b> (selon la moyenne de mesure des deux thermocouples enregistrant les températures les plus élevées à 60 secondes d'intervalle)
<b>Mesures</b>	La température des thermocouples et la pression du réservoir doivent être enregistrées toutes les 30 secondes durant l'essai
<b>Durée de l'essai</b>	Jusqu'à ce que les gaz du réservoir soient complètement évacués (la pression chute sous 0,7 MPa)

## 5. Stockage de l'hydrogène liquéfié

Les réservoirs de stockage de LH<sub>2</sub> peuvent contenir plus d'hydrogène que ceux de GH<sub>2</sub> : à 70 MPa, la capacité volumétrique des réservoirs de LH<sub>2</sub> est de 0,070 kg/L contre 0,030 kg/L pour le GH<sub>2</sub>. Cependant, une quantité importante d'énergie (environ 30 % de l'énergie contenue dans l'hydrogène) est nécessaire pour procéder à la liquéfaction. L'hydrogène peut être liquéfié pour simplifier son transport ou son stockage. Tous les grands fournisseurs de gaz industriels disposent de camions-citernes de livraison cryogénique. Le LH<sub>2</sub> est utilisé dans les stations-service d'hydrogène ainsi que dans les applications liées à l'espace aérien.

Comme vous le savez peut-être déjà, la température normale d'ébullition de l'hydrogène est extrêmement basse : 20,3 K (-253 °C). Le rapport d'expansion volumique du LH<sub>2</sub> par rapport au GH<sub>2</sub> s'élève à 848. Le LH<sub>2</sub> est stocké à de basses températures (cryogéniques) et à des pressions d'environ 0,6 MPa. Le niveau d'isolation des réservoirs doit être approprié et suffisant pour empêcher toute évaporation de gaz. Les coûts des matériaux adaptés aux réservoirs de stockage du LH<sub>2</sub>, ainsi que les volumes et les poids des réservoirs, sont nettement plus élevés que ceux du GH<sub>2</sub>.

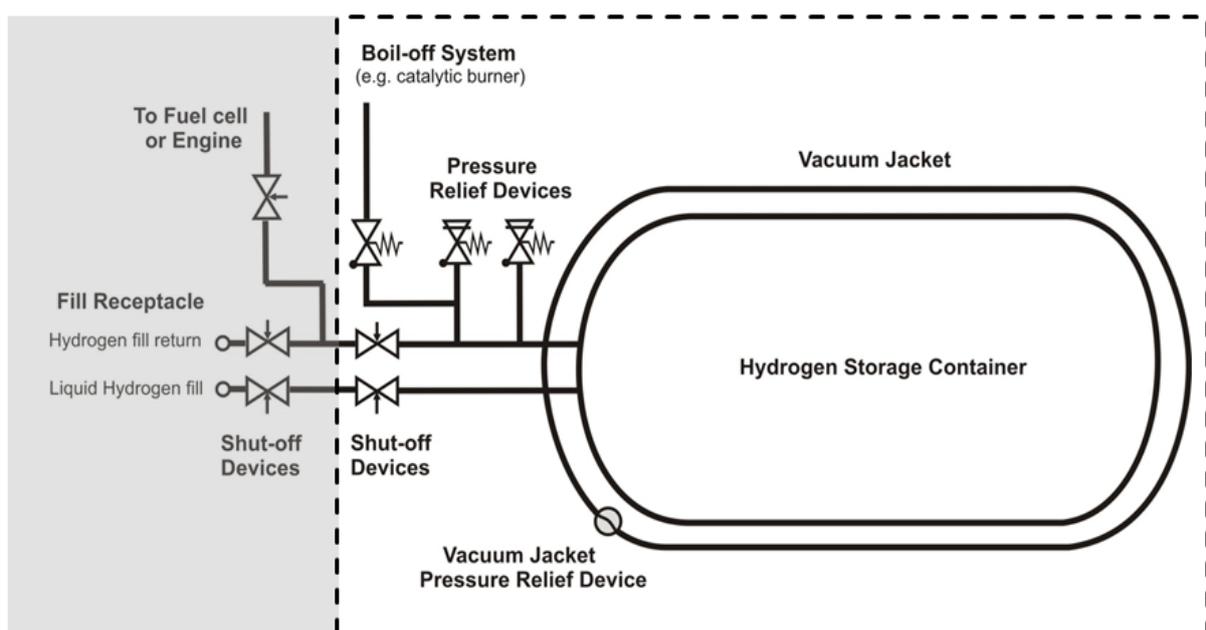
Le réservoir de stockage du LH<sub>2</sub> est un réservoir Dewar à double paroi, isolé sous vide et fabriqué en alliages d'acier légers. Il n'y a pas de perméation car le réservoir à double paroi conserve le vide entre ses parois. Le stockage du LH<sub>2</sub> représente un défi majeur. L'apport de chaleur inhérent à l'environnement peut entraîner le réchauffement et l'ébullition du LH<sub>2</sub> à l'intérieur du réservoir. Lorsque la pression reste constante dans le réservoir de stockage, on dit que les vapeurs produites par l'ébullition du LH<sub>2</sub> s'évaporent. Ces vapeurs peuvent être libérées par un système de ventilation. L'évaporation du LH<sub>2</sub> peut être provoquée par les facteurs suivants :

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

- *Conversion de l'ortho-hydrogène en para-hydrogène* : la conversion de l'ortho-hydrogène en para-hydrogène est une réaction exothermique. Si l'hydrogène normal non converti est placé dans un réservoir de stockage, la chaleur de conversion sera libérée dans le réservoir, ce qui entraînera l'évaporation du liquide.
- *Fuites thermiques résiduelles* : les pertes dues aux fuites de chaleur sont proportionnelles au rapport entre la surface et le volume du réservoir de stockage. Le réservoir cryogénique doit être sphérique, car cette forme présente le rapport surface/volume le plus faible. La présence d'entretoises dans le réservoir constitue l'une des principales causes de fuites de chaleur dans les réservoirs cryogéniques.
- *Ballotement* : mouvement du LH<sub>2</sub> dans un réservoir dû à l'accélération ou à la décélération, qui se produit lors de son transport par des camions-citernes. Une partie de l'énergie d'impact du liquide contre le réservoir est convertie en énergie thermique.
- *Vaporisation instantanée* : se produit lorsque du LH<sub>2</sub> à haute pression passe de camions ou de wagons à un réservoir à basse pression.

Les principaux composants du réservoir de LH<sub>2</sub> embarqué sont présentés sur la Figure 11. Il s'agit notamment des éléments suivants :

- Un réservoir de stockage de LH<sub>2</sub> ;
- Des dispositifs d'arrêt ;
- Un système de gestion de l'évaporation ;
- Des dispositifs de décompression (DD) ;
- La tuyauterie d'interconnexion (le cas échéant) et les raccords entre les composants susmentionnés.



## Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

Figure 11. Représentation schématique d'un système de stockage de LH<sub>2</sub> d'après la référence [17]

Certains problèmes de sécurité liés au stockage du LH<sub>2</sub> sont abordés ci-après :

1. La perte de confinement du LH<sub>2</sub>. La détérioration des parois externes du réservoir peut entraîner la rupture du vide, provoquant un échauffement et une augmentation de la pression à l'intérieur du réservoir. Dans la mesure du possible, cette situation doit être évitée.
2. La formation d'atmosphères enrichies en oxygène. L'air condensé peut former des atmosphères enrichies en oxygène à proximité de l'élément de stockage de LH<sub>2</sub>. Les dépôts solides formés par l'air condensé et le LH<sub>2</sub> peuvent être enrichis en oxygène. Cela présente un risque d'explosion si les parois externes du réservoir sont détériorées. Ce mécanisme est considéré comme l'une des raisons possibles de la puissante explosion secondaire survenue lors d'expériences de libération de LH<sub>2</sub> à grande échelle au sein du Health and Safety Laboratory [18].
3. L'évaporation. Elle suscite des inquiétudes lorsque les véhicules sont stationnés pendant une longue période, car la pression peut augmenter jusqu'à ce que les vannes d'évaporation s'ouvrent.
4. La formation de glace. Les basses températures peuvent entraîner une accumulation de glace sur les éléments de stockage (par exemple les vannes, les vases Dewar), ce qui entraîne une pression extérieure excessive ainsi que la rupture potentielle du récipient.

En cas de fuite ou de déversement de LH<sub>2</sub>, un nuage d'hydrogène se forme. Ce nuage peut s'écouler horizontalement sur une certaine distance ou même vers le bas, en fonction du terrain ainsi que des conditions météorologiques. Le nuage de vapeur de LH<sub>2</sub> peut s'enflammer. Par exemple, lors de récentes expériences menées au sein du Health and Safety Laboratory (Royaume-Uni), une inflammation a été observée lors de 10 des 14 essais [19].

Contrairement aux réservoirs actuels de LH<sub>2</sub> qui utilisent des pressions proches de la pression ambiante, le stockage cryocomprimé associe le stockage de l'hydrogène à des températures cryogéniques dans un réservoir pouvant être mis sous pression (par exemple à 35 MPa). Il est possible de stocker de l'hydrogène liquide ou de l'hydrogène comprimé à froid. Cette technologie, qui en est encore au stade de la recherche et du développement, a été élaborée par le Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) et le groupe BMW. Elle présente les avantages suivants :

- une densité d'hydrogène plus élevée par rapport aux options de stockage de LH<sub>2</sub> et de GH<sub>2</sub> ;
- l'amélioration potentielle du poids, du volume et des coûts globaux des réservoirs ;

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

- une énergie théorique de l'hydrogène cryogénique nettement plus faible, associée à l'éclatement du réservoir ;
- des pertes par évaporation plus faibles que dans les réservoirs d'hydrogène liquide et un poids beaucoup plus léger que pour les hydrures métalliques.

## 6. Stockage de l'hydrogène à l'état solide

Dans le cours d'introduction, nous avons souligné que l'hydrogène pouvait également être stocké chimiquement ou physiquement dans certains matériaux (Tableau 8). Plusieurs mécanismes permettent de stocker l'hydrogène dans les matériaux : l'absorption, l'adsorption ou la réaction chimique. Cette technologie, qui en est actuellement au stade de la recherche et du développement, ne nécessite pas de hautes pressions ni de basses températures. Contrairement aux options de stockage de  $cGH_2$  et de  $LH_2$ , le confinement ne peut être entravé que si les matériaux sont chauffés, ce qui entraîne une libération d'hydrogène [20].

Tableau 8. Gamme de matériaux utilisés aux fins du stockage de l'hydrogène à l'état solide

Carbone et matériaux à surface active élevée	Hydrures chimiques (hydrolyse)	Hydrures rechargeables	Hydrures chimiques (décomposition thermique)
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carbone activé</li> <li>• Nanotubes et nanofibres de graphite</li> <li>• Buckminsterfullerène</li> <li>• Zéolithes</li> <li>• Structures organométalliques</li> <li>• Hydrates de clathrate</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hydrure de sodium encapsulé (NaH)</li> <li>• Hydrures de lithium, de calcium et de magnésium</li> <li>• Hydrures complexes <math>LiAlH_4</math> ; <math>NaAlH_4</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alliages et composés intermétalliques</li> <li>• Composés complexes</li> <li>• Nanocristaux</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hydrure d'aluminium</li> <li>• Borozane d'ammoniac</li> </ul>

Comme vous pouvez le constater, il existe de nombreuses options : hydrures rechargeables, hydrures chimiques, carbone et autres matériaux à surface active élevée. L'option la plus élaborée est celle des hydrures métalliques (potentiel de  $> 8\%$  en poids d' $H_2$  et  $> 90\text{ kg/m}^3$  de capacité de stockage d'hydrogène entre 10 et 60 bar). Les risques et les problèmes de sécurité associés au stockage d'hydrogène à l'état solide sont présentés ci-dessous :

- Matériaux pyrophoriques : ils peuvent réagir spontanément dans l'air (réaction vigoureuse, chauffage, inflammation).
- Stabilité : de nombreux hydrures s'oxydent ou réagissent violemment au contact de l'eau.
- Toxicité : les hydrures métalliques, par exemple, sont toxiques pour l'être humain.

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

- Gestion de la chaleur : un refroidissement s'avère nécessaire car les matériaux dégagent de la chaleur lorsqu'ils absorbent de l'hydrogène.
- Risque d'explosion des nuages de poussière : même pour les composés non pyrophoriques.

Il existe également des problèmes d'ordre technique ou autre tels que le poids, les basses températures de désorption, la durée et la pression de recharge, les coûts élevés, la durée de vie, la compatibilité et l'optimisation des réservoirs.

## 7. Conséquences d'une défaillance catastrophique du stockage d'hydrogène à haute pression (ondes de choc, boules de feu, projectiles)

Que se passe-t-il si un dispositif de décompression thermique ne s'active pas en cas d'incendie ? Les études menées au Southwest Research Institute, aux États-Unis [21, 22], ont démontré que cela entraîne la rupture catastrophique du réservoir. Deux types de réservoirs (type III et type IV), non équipés de dispositifs de décompression thermique, mis sous pression à environ 35 MPa et contenant seulement 1,64 kg d'hydrogène ont été testés. Un brûleur au propane a permis de provoquer un incendie. Un réservoir de type IV comportant un liner en polyéthylène haute densité, une couche structurelle en fibre de carbone et une couche extérieure en fibre de verre (d'une capacité de 72,4 litres et présentant les dimensions suivantes :  $L \times P = 84 \times 41$  cm) a été testé seul. Le taux de dégagement de chaleur de l'incendie s'élevait à 370 kW. La pression à l'intérieur du réservoir s'élevait à 34,3 MPa. Un réservoir de type III (d'une capacité de 88 litres et présentant les dimensions suivantes :  $L \times l = 4,5 \times 1,8$  m) a été placé sous un véhicule utilitaire sport (SUV) classique, à 28 cm au-dessus du sol. Taux de dégagement de chaleur = 265 kW, pression = 31,8 MPa. La température et la pression internes du cylindre n'ont augmenté que marginalement (en raison de la faible conductivité thermique du PRFC), passant de 27 à 39 °C et de 34,5 à 35,7 MPa au cours de la dernière période d'exposition au feu, entre 6 minutes et 6 minutes et 27 secondes, qui a abouti à la rupture catastrophique du réservoir de type IV. La raison à l'origine de ce phénomène n'est pas l'augmentation de la pression mais la dégradation de la coque extérieure du réservoir. La combustion des couches composites du réservoir, évaluée par l'apparition de suie noire, a commencé au bout de 45 secondes pour le réservoir de type IV et au bout de 20 secondes pour le réservoir de type III. Le temps de défaillance suite au début de l'incendie (c'est-à-dire la résistance au feu) s'est élevé à 6 minutes et 27 secondes pour le réservoir de type IV et à 12 minutes et 18 secondes pour le réservoir de type III. Les flammes ont pénétré à l'intérieur du SUV au bout de 4 minutes. Par conséquent, si des passagers s'étaient trouvés dans le véhicule, il aurait fallu qu'ils réussissent à s'échapper ou qu'ils soient secourus dans ce court laps de temps [21].

Pour le réservoir de type IV (autonome), les pressions maximales mesurées de l'onde de choc ont varié entre 300 kPa à 1,9 m et 41 kPa à 6,5 m. La pression la plus élevée a été relevée dans une direction perpendiculaire à l'axe longitudinal du réservoir. Il convient de noter que les

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

pressions supérieures à 83 kPa entraînent des blessures graves, voire mortelles [23]. Pour le réservoir de type III (sous le SUV), les pressions maximales étaient plus faibles : 140 kPa à 1,2 m et 12 kPa à 15 m. Néanmoins, ce niveau est suffisant pour provoquer un effet paralysant (de 10 à 20 kPa) [23]. On remarque également que l'énergie stockée dans un réservoir est proportionnelle au rapport PV (P - pression ; V - volume). En raison de l'onde de choc en cas de rupture du réservoir [21], les réservoirs plus grands et à pression plus élevée présentent un potentiel de danger plus important.

La taille des *boules de feu* produites était de 7,7 m de diamètre au bout de 45 millisecondes après la rupture du réservoir de type IV, et de 24 m de diamètre pour le réservoir de type III. Des boules de feu se sont soulevées en 1 seconde. La durée d'une boule de feu était d'environ 4,5 secondes dans les deux cas (enregistrée par vidéo IR), et deux fois moins lorsqu'elle était enregistrée par des caméras à grande vitesse dans le champ de visibilité. Les valeurs maximales du flux thermique mesurées lors de l'essai du réservoir de type III à une distance de 15,2 m étaient égales à 210 à 300 kW/m<sup>2</sup> (veuillez noter qu'un flux thermique d'environ 35 kW/m<sup>2</sup> entraîne une mortalité de 1 % en 10 secondes) [21].

Dans le cas du réservoir de type IV (essai autonome), le plus gros fragment de projectile correspondait à la moitié supérieure du réservoir et pesait 14 kg ; il a été retrouvé à 82 m de l'emplacement d'origine du réservoir. Dans le cas de l'essai du réservoir de type III (essai SUV), un gros fragment de réservoir a été retrouvé à 41 m du SUV. Des fragments de SUV ont été retrouvés à une distance maximale de 107 m. Il est possible que des fragments aient été projetés encore plus loin et n'aient pas été retrouvés [21]. En outre, une voiture peut être considérée comme un « missile » (déplacement jusqu'à 22 m) selon les expériences rapportées par Weyandt [22]. Les sapeurs-pompiers ne doivent en aucun cas tenter de retirer un réservoir d'hydrogène en feu d'un véhicule. À Ulster, des spécialistes ont mis au point une nouvelle méthode permettant de déterminer les distances de sécurité dans deux cas généraux : les blessures causées aux personnes et les dommages causés aux bâtiments en cas de défaillance catastrophique d'un réservoir d'hydrogène à haute pression [23, 24]. Cette nouvelle approche sera abordée dans le cours consacré aux déflagrations, aux détonations et aux ondes de choc de l'hydrogène.

#### 7.1 Résistance au feu des réservoirs d'hydrogène

Il est urgent que les réservoirs de type III et IV utilisés par les constructeurs automobiles fassent preuve d'une meilleure *résistance au feu* ou qu'ils n'exploient plus en cas d'incendie, même en cas de défaillance des dispositifs de décompression thermique. Par exemple, le niveau actuel de résistance au feu des réservoirs de stockage d'hydrogène de type IV reste faible : il varie entre 3,5 et 6,5 minutes. Même si un dispositif de décompression thermique est installé, la longueur de la flamme produite est trop importante (de 10 à 15 m) en raison du diamètre relativement grand de l'orifice (de 4 à 6 mm) et la distance de sécurité pour le grand public peut être de l'ordre de 50 m [25]. Cela rend l'auto-évacuation ou les opérations de sauvetage sur le lieu de l'accident extrêmement difficiles, voire impossibles.

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

Les travaux menés par Ruban et al. se sont concentrés sur les effets du feu sur les réservoirs composites destinés au stockage de l'hydrogène de type IV, que l'on trouve généralement dans les véhicules à pile à combustible [26]. L'objectif de cette étude était d'étudier le comportement d'un cylindre composite non protégé face à un incendie afin de concevoir une protection appropriée et de réduire la longueur de toute flamme d'hydrogène potentielle [26]. Plusieurs essais ont été réalisés sur un cylindre de 36 L à une pression de 70 MPa. Le temps écoulé entre l'exposition au feu et l'éclatement du cylindre (c'est-à-dire le délai d'éclatement) a été mesuré. Plusieurs effets ont été étudiés pendant l'exposition, dont les effets du type de feu (localisé ou global) et de la pression sur le réservoir. Dans le cas du cylindre étudié, il a été conclu que sans protection thermique, le diamètre de l'orifice pouvait être réduit d'un facteur de 10 par rapport aux pratiques actuelles. Cela permettrait de réduire la longueur de flamme et, par conséquent, la distance de sécurité du même facteur de 10 [26]. Ces travaux ont permis d'évaluer la relation entre la conception du dispositif de décompression thermique, c'est-à-dire le diamètre réduit, et la résistance thermique du réservoir.

Gambone et Wong [27] puis Webster [28] ont étudié plusieurs techniques de protection thermique appliquées aux réservoirs composites. Les solutions testées comprenaient une pulvérisation de matériaux isolants à base de céramique sur la surface extérieure, une couverture de fibres en céramique, une enveloppe de protection, différentes peintures intumescentes, etc. Ces travaux [27, 28] ne visaient pas à analyser la résistance au feu totale des réservoirs, bien que Webster ait atteint une durée d'incendie de 30 minutes sans que le réservoir équipé d'une protection thermique ne soit endommagé [28]. L'isolation thermique peut non seulement conférer un certain degré de résistance au feu, mais également renforcer la protection contre les impacts. Cela pourrait permettre aux concepteurs de réservoirs de réduire la quantité de matériaux composites de renforcement nécessaires et ainsi réduire le coût et le poids des systèmes de stockage [27].

## 7.2 Stratégies de sécurité pour un stockage d'hydrogène à haute pression intrinsèquement plus sûr

L'amélioration du *degré de résistance au feu* des réservoirs de stockage d'hydrogène a fait l'objet de recherches à l'université d'Ulster, au sein du centre HySAFER. L'idée était d'améliorer la résistance au feu des réservoirs composites de stockage d'hydrogène en y appliquant une couche de peinture *intumescence*. L'intumescence est une méthode polyvalente qui permet aux matériaux de réagir et de résister au feu. Lorsqu'il est chauffé au-delà d'une température critique, le matériau intumescence commence à gonfler et à se dilater, formant un revêtement isolant et limitant le transfert thermique et massique. Une peinture ou un revêtement intumescence est un système à plusieurs composants principalement constitué d'un *agent de carbonisation* (par exemple le pentaérythritol), d'un composant acide (par exemple le polyphosphate d'ammonium) et d'un *agent spumogène/gonflant* (par exemple la mélamine). Les travaux expérimentaux menés dans le cadre de l'un des projets dirigés par l'université d'Ulster ont démontré que, même lorsqu'une seule couche de peinture intumescence (de l'ordre

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

de 7 à 20 mm) est appliquée sur un réservoir de type IV, la durée de résistance au feu passe de quelques minutes à 2 heures. Des recherches plus approfondies ont été menées afin de mettre au point une technologie de sécurité empêchant tout éclatement du réservoir en cas d'incendie ; celle-ci sera décrite dans ce cours.

Comme indiqué précédemment, de nombreuses applications qui utilisent l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie requièrent de stocker l'hydrogène sous forme gazeuse, à des pressions pouvant aller jusqu'à 100 MPa. Du fait de ces pressions élevées, les distances de sécurité requises peuvent être très importantes. Par conséquent, pour réduire les coûts des systèmes et infrastructures nécessaires, il convient d'élaborer des systèmes techniques innovants qui permettent de réduire ces distances en toute sécurité, en tenant compte aussi bien des libérations d'hydrogène non enflammées que des jets enflammés. Par exemple, un dispositif de décompression conçu et installé correctement doit produire un jet enflammé présentant la longueur de flamme la plus courte possible ou, en cas de libération non enflammée, un nuage inflammable présentant les plus petites dimensions. À cette fin, un scénario impliquant une buse plane semble réaliste pour étudier les fuites provenant de fissures, de raccords, de connexions, etc. d'équipements à haute pression. Les résultats de l'étude de mécanique des fluides numérique réalisée à l'université d'Ulster (HySAFER) indiquent qu'il est possible de réduire les distances de sécurité en utilisant des dispositifs de décompression thermique à *buse plane* [29]. Nous manquons de données expérimentales relatives aux jets d'hydrogène émanant de buses planes. Le modèle présenté par Makarov et Molkov [29] visait à prédire numériquement le comportement et la structure des jets d'hydrogène fortement sous-détendus émanant de buses rondes et planes et présentant différents rapports hauteur/largeur [29]. Cela a permis de comprendre la décroissance de la concentration en hydrogène et de prédire à quel moment la concentration en hydrogène dans l'air chute sous la limite inférieure d'inflammabilité de 4 % en volume. Au cours de cette étude, les simulations ont été effectuées sur des jets d'hydrogène sous-détendus sans réaction émanant d'un réservoir de stockage d'hydrogène à haute pression, à une pression de 400 bar, à partir de trois buses différentes ; une buse ronde présentant un diamètre interne de 1 mm, une buse plane présentant un rapport hauteur/largeur de 5,0 et une buse plane présentant un rapport hauteur/largeur de 12,8, toutes les buses présentant la même section transversale. Ces travaux ont permis d'étudier les différences de structure subséquentes au niveau des jets produits. Les résultats des simulations effectuées ont révélé que le panache inflammable le plus long atteignait environ 4,1 m en aval et était produit par le jet de la buse ronde. En revanche, les jets de la buse plane ont produit des panaches inflammables beaucoup plus courts : celui de la buse plane présentant un rapport hauteur/largeur de 5,0 a atteint 2,8 m en aval et celui de la buse plane présentant un rapport hauteur/largeur de 12,8 a atteint 2,3 m en aval. Pour la buse présentant un rapport hauteur/largeur de 12,8, le panache inflammable a été raccourci 1,8 fois par rapport à la buse ronde présentant un rapport hauteur/largeur de 1 (Figure 12). Mogi et Horiguchi ont étudié les jets enflammés d'hydrogène à l'aide du dispositif expérimental décrit ci-dessus [30] ; la buse

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

plane présentant un rapport hauteur/largeur de 12,8 a de nouveau produit le jet enflammé le plus court (1 m), tandis que la buse ronde a produit un jet enflammé d'environ 2,0 m de long.

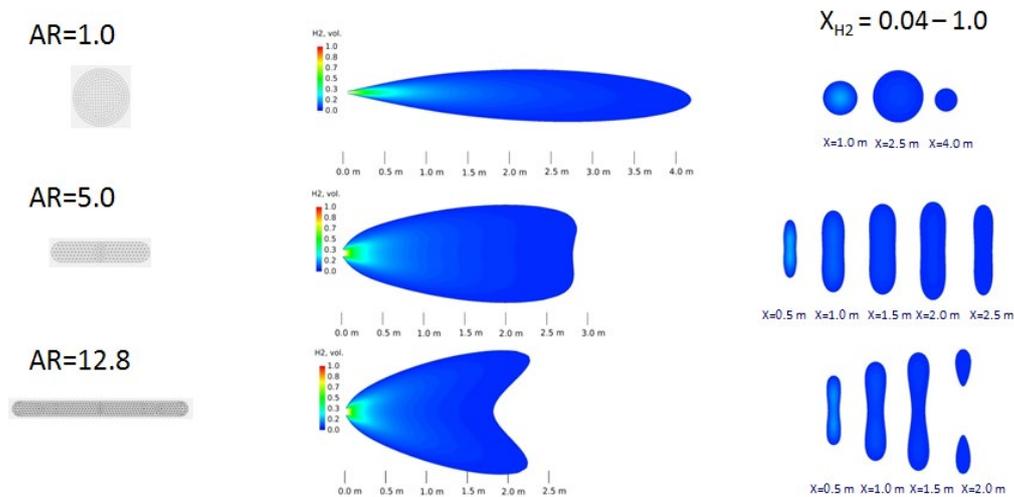


Figure 12. Répartition de la fraction volumique d'hydrogène (plage de 0,04 à 1,0) le long du petit axe pour les buses rondes et planes [29].

### 7.3 Dangers potentiels et problèmes de sécurité liés au cGH<sub>2</sub> : résumé

Parmi les dangers potentiels associés au stockage embarqué d'hydrogène gazeux comprimé, on peut citer les suivants :

- Difficulté d'identification de la libération d'hydrogène car le gaz est inodore, incolore et insipide. Aucune substance odorante ne peut être ajoutée à l'hydrogène.
- L'hydrogène peut provoquer la *fragilisation* des métaux. Cela peut entraîner la diminution de la résistance du matériau et, par conséquent, la rupture du réservoir ainsi qu'une fuite d'hydrogène.
- Accumulation d'hydrogène sur une longue durée, dans un espace clos tel qu'un garage, un atelier mécanique ou l'habitacle d'un véhicule. Le déplacement de l'air par l'hydrogène peut être une cause d'*asphyxie*.
- Formation de mélanges inflammables hydrogène-oxygène ou hydrogène-air. L'admission d'un mélange inflammable dans le système de ventilation d'un bâtiment peut conduire à une déflagration, voire à une détonation.
- Les jets d'hydrogène à haute pression peuvent couper la peau nue [31].
- Une surpression et une impulsion peuvent entraîner : des lésions du tympan, la rupture du réservoir, des projections de débris, des éclats de verre, etc.
- Le *phénomène de pic de pression* peut entraîner l'effondrement d'un garage en l'espace d'une seconde (ce point sera abordé dans les cours suivants).

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

- L'hydrogène peut s'enflammer facilement car son énergie minimale d'inflammation s'élève à 0,017 mJ (soit 10 fois moins par rapport aux autres combustibles). Une étincelle statique peut enflammer une fuite d'hydrogène.
- L'hydrogène pur brûle en émettant des flammes invisibles à la lumière du jour.
- L'hydrogène brûle rapidement et ne produit pas de fumée.
- Un incendie externe, une source de chaleur ou un rayonnement thermique peut provoquer la rupture mécanique d'un réservoir sous l'effet de la décomposition thermique des matériaux polymères et composites. La durée actuelle de la résistance au feu (disponible publiquement) est de 12 minutes maximum avant qu'une défaillance catastrophique ne se produise.
- En cas de dysfonctionnement du dispositif de décompression thermique, le pire scénario est possible : une rupture (c'est-à-dire une défaillance catastrophique) du réservoir de stockage d'hydrogène, produisant une boule de feu, des ondes de choc et des projectiles enflammés.

## 8. Technologie de sécurité de « fuite sans éclatement »

Des réservoirs composites destinés au stockage embarqué d'hydrogène à haute pression ont été produits et mis en service pour des applications routières, ferroviaires, maritimes et aériennes dans de nombreux pays du monde. Le point faible des réservoirs composites est leur réaction au feu. Par exemple, en cas d'incendie localisé, il se peut que le dispositif de décompression thermique ne se déclenche pas, comme l'ont démontré certains accidents survenus aux États-Unis et impliquant des véhicules fonctionnant au gaz naturel comprimé. Par ailleurs, un dispositif de décompression thermique peut être rendu inefficace à la suite d'un incendie lié à un accident, etc. Ces défauts potentiels de conception de sécurité de l'hydrogène peuvent s'avérer extrêmement critiques vis-à-vis de la protection des personnes et des biens en raison des conséquences dramatiques de la rupture d'un réservoir, à savoir les ondes de choc, les boules de feu et les projectiles. L'évaluation quantitative des risques liés à l'utilisation de véhicules à hydrogène sur les routes londoniennes, réalisée par le centre HySAFER de l'université d'Ulster, a démontré que le risque lié à l'utilisation de voitures à hydrogène est acceptable si le délai de rupture du réservoir de stockage d'hydrogène en cas d'incendie, c'est-à-dire le degré de résistance au feu, est d'environ 50 minutes [34]. Cette résistance au feu est très éloignée des valeurs observées dans le cadre des expériences menées actuellement, qui vont de 4 à 6 minutes.

Pour les réservoirs non sujets aux explosions en cas d'incendie, la technologie de sécurité de « fuite sans éclatement » résout ce problème de sécurité et ne nécessite pas de dispositif de décompression thermique [35]. Grâce à cette technologie, les véhicules à hydrogène présentent moins de risques que les véhicules à combustible fossile. Un réservoir sans dispositif de décompression thermique comprend tous les éléments d'un réservoir de stockage ordinaire, à

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

l'exception de la couche de protection thermique qui remplace une partie du bobinage composite du réservoir et qui peut supporter ou non les contraintes. Si nécessaire, le dispositif de décompression thermique peut également être intégré, mais le diamètre de sa buse serait beaucoup plus petit. Le concept fonctionne de telle sorte qu'une certaine combinaison de propriétés et d'épaisseurs prédéterminées de la couche composite primaire/d'origine et de la couche de protection thermique assure l'intégrité du réservoir en cas d'incendie, tandis que le transfert thermique provoque la fusion du liner étanche à l'hydrogène et donc la libération d'hydrogène sous la forme de microfuites à travers la paroi composite. Les microfuites d'hydrogène brûlent en produisant de minuscules flammes invisibles ou se décomposent en dessous de la limite inférieure d'inflammabilité. Les prototypes ont été conçus à Ulster puis fabriqués et testés aux États-Unis dans des conditions d'incendie permanent et d'extinction d'incendie. Tous les prototypes de réservoirs sans dispositif de décompression thermique testés ont commencé à fuir dans les 10 minutes, c'est-à-dire dans la durée réglementée pour les expositions à un feu localisé, et l'hydrogène est sorti en toute sécurité du réservoir jusqu'à égaler la pression atmosphérique.

La Figure 13 illustre le comportement du réservoir « d'origine » lors d'un incendie (à gauche) et le comportement du réservoir relevant de la technologie de fuite sans éclatement (sans dispositif de décompression thermique et non sujets aux explosions en cas d'incendie) (à droite).

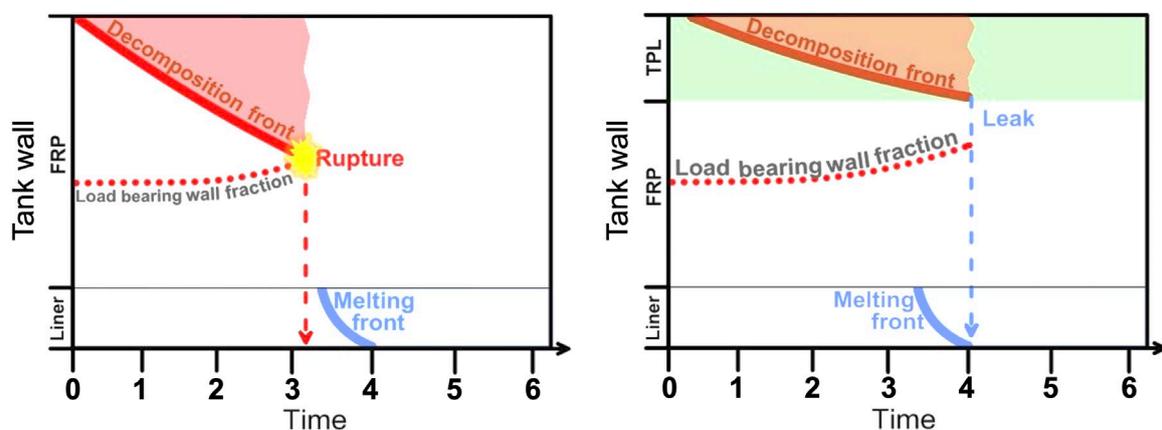


Figure 13. Dynamique schématique du comportement d'un réservoir composite en cas d'incendie : réservoir d'origine (à gauche) et réservoir sans dispositif de décompression thermique (à droite).

Le réservoir comporte un liner qui limite la perméation de l'hydrogène au niveau réglementé et un matériau polymère renforcé de fibres qui supporte les contraintes. En cas d'incendie, la résine qui lie les fibres du matériau composite se dégrade thermiquement depuis les couches extérieures du réservoir vers l'intérieur (il s'agit du « front de décomposition » sur la Figure 13). Les fibres se détachent et ne peuvent plus supporter la pression d'hydrogène derrière le front de décomposition. Du fait du transfert thermique découlant de l'incendie à travers la paroi, la pression d'hydrogène à l'intérieur du réservoir augmente au fil du temps. Ce processus

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

augmente la fraction de l'épaisseur de la paroi qui suffit à supporter la pression correspondant à l'« Épaisseur supportant les contraintes ». Lorsque le front de décomposition entre en contact avec la fraction de la paroi supportant les contraintes (intersection des lignes « Front de décomposition » et « Épaisseur supportant les contraintes » sur la Figure 13, à gauche), la rupture a lieu. La différence de conception entre le réservoir « sans dispositif de décompression thermique » et le réservoir d'origine réside dans l'utilisation d'au moins deux matériaux composites aux propriétés thermiques différentes. Le matériau composite externe, à savoir la couche de protection thermique « TPL » sur la Figure 13, présente une conductivité thermique plus faible, tandis que la partie interne de la paroi composite, à savoir le matériau polymère renforcé de fibres « FRP », présente une conductivité thermique plus élevée. Les paramètres thermiques et l'épaisseur du liner, de la couche de protection thermique et du matériau polymère renforcé de fibres sont choisis de manière à ce que le liner fonde avant que le front de décomposition de la résine n'atteigne la fraction actuelle supportant les contraintes de l'épaisseur de la paroi. Une fois le liner fondu, l'hydrogène commence à fuir en toute sécurité à travers la paroi du réservoir et la pression interne diminue avant que la paroi composite ne devienne incapable de supporter les contraintes.

Outre l'élimination de la rupture du réservoir en cas d'incendie, qui est associée aux ondes de choc, aux boules de feu et aux projectiles inacceptables pour le grand public, cette technologie exclut les longs jets enflammés du dispositif de décompression thermique et le phénomène de pic de pression dans les espaces clos de type garage, qui n'est caractéristique que de l'hydrogène du fait de son poids moléculaire extrêmement faible. Cette technologie est fondée sur les droits de propriété intellectuelle de l'université d'Ulster « Réservoir composite destiné au stockage de l'hydrogène » (demande de brevet européen n° 18706224.5, 5 septembre 2019). Il ne s'agit pas d'une technologie de sécurité visant simplement à augmenter le degré de résistance au feu des réservoirs composites, mais d'une stratégie technique innovante conférant au stockage de l'hydrogène un niveau de sécurité sans précédent.

Cette technologie de sécurité éprouvée présente un fort potentiel commercial vis-à-vis du stockage embarqué de l'hydrogène dans les applications automobiles, ferroviaires, maritimes et aéronautiques, ainsi que du stockage stationnaire dans les applications résidentielles et industrielles de piles à combustible destinées à la production de chaleur et d'électricité, etc. Cette technologie répond aux préoccupations des sapeurs-pompier et des services de secours, notamment dans les espaces confinés tels que les tunnels au sein desquels les ondes de choc ne se décomposent pratiquement pas et les boules de feu se propagent avec une rapidité inacceptable.

## 9. Nouvelles techniques de stockage

Ce chapitre aborde les nouvelles technologies de stockage de l'hydrogène. Cette première version se concentre sur les nouvelles technologies de réservoir liées au stockage de

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

l'hydrogène gazeux comprimé entre 350 et 700 bar pour les véhicules de tourisme électriques à pile à combustible.

De nouvelles technologies de stockage sont nécessaires car les réservoirs actuels de type III (pour 350 bar) et IV (pour 350, 500 et 700 bar) sont encore onéreux, trop lourds, trop encombrants et pas assez conformables.

#### 9.1 Coût de stockage

Même si le prix reste élevé par rapport au système de stockage des véhicules thermiques actuels, les études technico-économiques menées par le CEA dans le cadre du projet FCH-JU-Copernic (2016) et par Polaris-Partner dans le cadre du projet FCH-JU Tahya (2020) montrent que les objectifs de 600 € et de 400 € par kilogramme d'hydrogène stocké ont respectivement été atteints en 2016 et en 2020.

Tableau 9. Objectifs de performance des systèmes de stockage de gaz comprimé

Tank storage system Indicators	Unit	State of the art		FCH-JU Target			FCH-JU Copernic project 2014-2016 (5 000 units/year)	FCH-JU Tahya project 2018-2020 (20000 units/year)
		2012	2017	2020	2024	2030	2016	2020
Cost - Capex (at tank storage system)	(€ tss)/kg H <sub>2</sub>	3000	1500	500	400	300	600	400
Volumetric capacity (at tank storage system)	(kg H <sub>2</sub> )/(L tss)	0,02	0,024	0,03	0,033	0,035	0,022	-
Gravimetric capacity (at tank storage system)	(kg H <sub>2</sub> )/(kg tss)	4	5	5,3	5,7	6	5	-
EC79 Test achieved							yes*	-
R134 achieved							not tested	-

\* H<sub>2</sub> cycling test not scheduled in the project

#### 9.2 Volume de stockage, volume d'encombrement et modularité

Dans la pratique, il convient de distinguer le volume utilisé pour stocker le gaz de l'encombrement du système de stockage. Ce dernier comprend le volume du réservoir ainsi que les volumes perdus liés à l'existence de supports ou à l'empilement de ces réservoirs. Notons par exemple l'association de la forme de bouteille à un encombrement parallélépipédique tandis que, physiquement, le volume de stockage est quasi-cylindrique. Si l'intégration d'un système de stockage dans un véhicule motorisé représente un objectif important, la forme de bouteille pose donc des limites difficilement compatibles avec les architectures actuelles. En fait, au niveau de l'intégration, deux objectifs subsistent : la compacité (le rapport volume de stockage/encombrement qui doit tendre vers l'unité) et la taille (l'encombrement qui doit être le plus faible possible). La notion d'adaptabilité associe les deux aspects précédents. À cela s'ajoute également la notion de modularité, qui permet finalement une grande latitude vis-à-vis de la forme extérieure du système de stockage ainsi que de la masse totale d'hydrogène embarqué, et ce en jouant sur l'assemblage et le nombre de modules. D'autre part, l'aspect de l'adaptabilité voire de la modularité est aussi fortement lié à la réduction du coût des systèmes de stockage et de leur taille. En ce qui concerne l'adaptabilité et outre la compacité et la taille, la modularité pourrait également être un moyen de réduire le volume perdu lors de l'intégration des réservoirs s'il était possible de définir des solutions efficaces à réservoirs multiples. Le

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

tableau ci-dessous présente différents exemples de réservoirs conformables. La plupart de ces réservoirs ne sont que des concepts, car leur coût risque d'être prohibitif en vue d'une utilisation publique (principalement en raison du coût de fabrication).

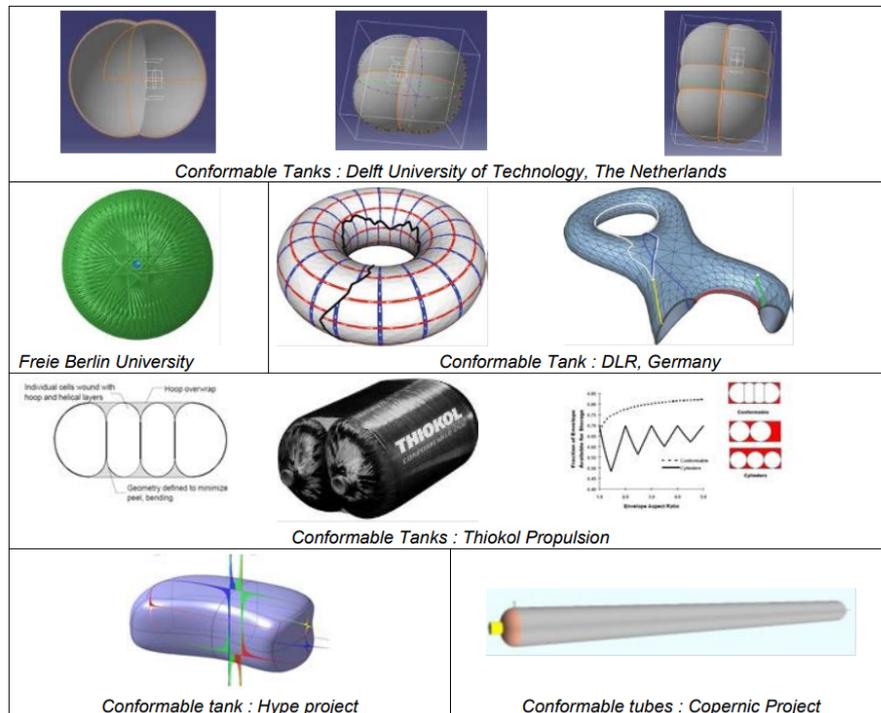


Figure 14. Exemples de nouvelles géométries de réservoirs d'H<sub>2</sub>

### 9.3 Nouvelle tendance 2020

Au cours des 10 dernières années, les grands réservoirs sous pression bobinés en matériaux composites ont constitué une solution pratique pour intégrer le système de stockage de l'hydrogène dans l'architecture actuelle des véhicules, développée principalement pour les moteurs à combustion. En raison de l'essor rapide des véhicules électriques à batterie à travers le monde, les constructeurs automobiles doivent partager la même architecture de véhicules et rechercher un nouveau modèle de systèmes de stockage dotés de réservoirs conformables. L'intégration des deux systèmes d'énergie dans une seule et même carrosserie permettrait de réaliser des économies d'échelle, de simplifier et de réduire les processus d'ingénierie et de fabrication et d'assouplir la production, ce qui pourrait atténuer les fluctuations de la demande tout en continuant à répondre aux attentes des clients en matière d'espace, de performances, de sécurité ou de coût. Dans ce contexte, pour justifier les nouvelles géométries souhaitées par les constructeurs automobiles, on invoque d'une part le besoin d'utiliser la même plateforme pour les véhicules électriques à batterie et les véhicules électriques à pile à combustible (Figure 15). Cela nécessite des réservoirs en forme de « boîte ». D'autre part, on invoque le besoin d'augmenter l'autonomie des véhicules en utilisant l'espace perdu.

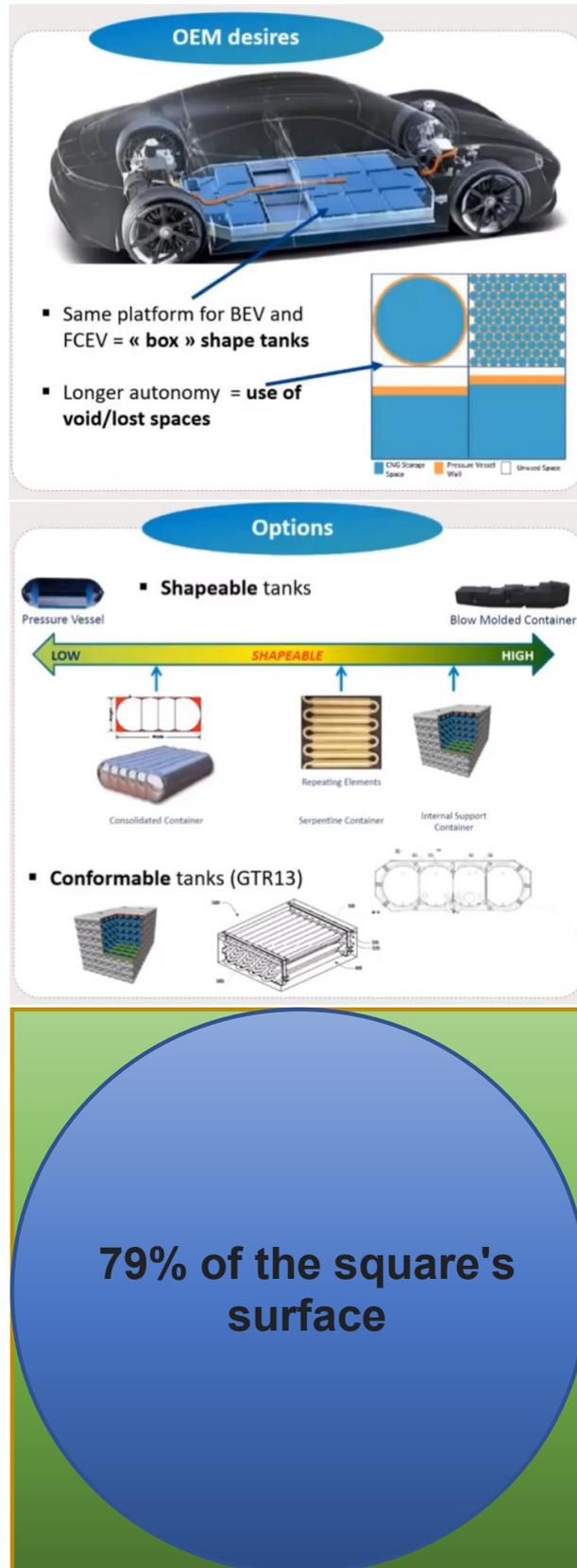


Figure 15 Nouvelle tendance pour l'intégration et les géométries des systèmes de stockage de gaz comprimé

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

La Figure 16 présente un aperçu des différents réservoirs sous pression qui peuvent être utilisés pour intégrer des systèmes alternatifs de stockage de l'hydrogène dans des espaces de conception fonctionnant sur batterie. Les réservoirs sous pression de type I, II, III, IV et V peuvent être intégrés en tant que réservoirs autonomes (tels que ceux actuellement utilisés dans les véhicules à pile à combustible courants) ou bien être agencés à la manière d'un étui à crayons sous le châssis du véhicule, dans l'espace de conception carré de la batterie des véhicules électriques. Les réservoirs peuvent être reliés en série ou en parallèle et constituent les principaux composants du système de stockage de l'hydrogène situé sous le châssis. Ces réservoirs sous pression conservent leur forme cylindrique caractéristique, avec des parties en forme de dôme aux extrémités de chaque cylindre mais, compte tenu de leur capacité à adapter leur forme globale à un espace de conception de forme libre, on pourrait les qualifier de « réservoirs sous pression conformables ». Les réservoirs en « serpentins » et les réservoirs sous pression en forme de palette appartiennent également à cette catégorie des « réservoirs conformables ».

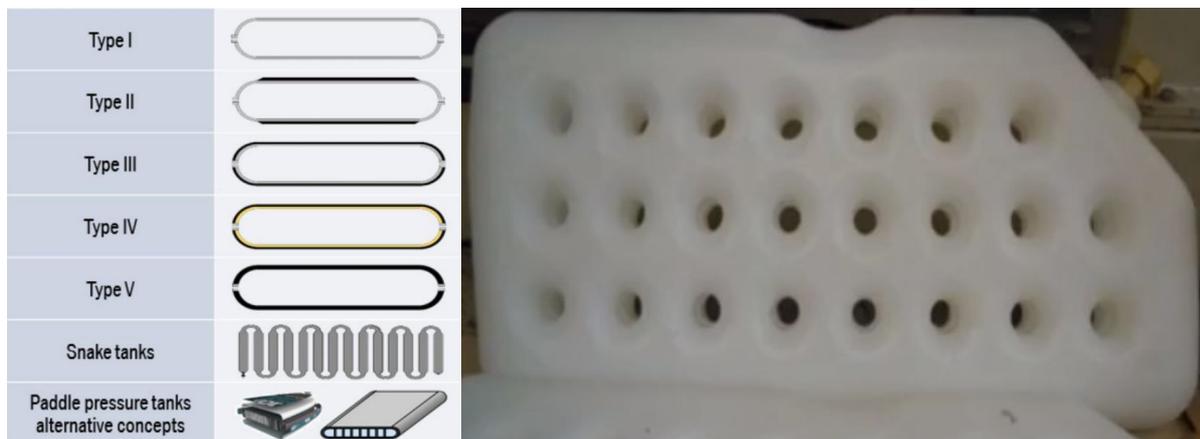


Figure 16 Réservoirs classiques et alternatifs et liner alternatif fabriqués par RAIGI

## 10. Utilisation de l'e-Laboratoire

L'e-Laboratoire pour la sécurité de l'hydrogène a été présenté dans le cours 1. Plusieurs outils s'avèrent particulièrement utiles dans le cadre des applications de stockage. Ils comprennent le calcul de la dynamique de purge d'un réservoir de stockage, le temps avant la rupture du réservoir et les corrélations entre les boules de feu.

### 10.1 Dynamique de purge des réservoirs de stockage

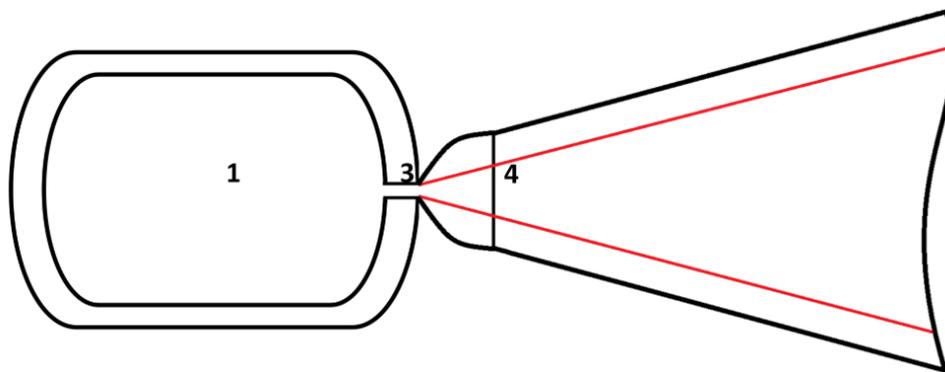


Figure 17. Schéma d'un jet détendu (lignes rouges) et d'un jet sous-détendu (lignes noires).

1 - Réservoir (récipient à haute pression), 3 - Sortie de la buse ou de l'orifice (entrée théorique), 4 - Sortie de la buse ou de l'orifice théorique (où la pression et la vitesse sont respectivement égales à la pression ambiante et à la vitesse locale du son).

Comme le montre la Figure 17, la vitesse d'écoulement dans le réservoir de stockage (1) est nulle. Les paramètres d'écoulement à la sortie réelle de la buse sont similaires au point (3). Pour les écoulements soniques et supersoniques, les paramètres à la sortie de la buse (3) correspondent à ceux d'un écoulement réduit et, par conséquent, la vitesse de sortie de la buse est égale à la vitesse locale du son (nombre de Mach  $M = 1$ ). La buse théorique se situe entre la sortie de la buse réelle (3) et la sortie de la buse théorique (4). À la sortie de la buse théorique (4), les paramètres du jet correspondent à un jet entièrement détendu, avec une pression égale à la pression ambiante et une vitesse d'écoulement uniforme égale à la vitesse locale du son. Dans le modèle suivant, il convient de noter que les pertes par frottement entre l'entrée et la sortie de la buse sont négligées sur toute la longueur de la voie d'écoulement. Dans le cas contraire, les pertes par frottement doivent être prises en compte.

#### 10.1.1 Modèle adiabatique

Le modèle de purge adiabatique est fondé sur l'hypothèse d'une libération rapide à partir d'un réservoir à haute pression et d'effets de transfert thermique négligeables sur la température de l'hydrogène libéré. Il repose sur le modèle de paramètres des jets détendus et sous-détendus de Molkov [25]. Ce dernier décrit les paramètres d'un jet détendu et sous-détendu à travers les étapes caractéristiques de son développement - dans le réservoir (1), la buse ou l'orifice (3) et le diamètre effectif de la buse (4).

#### 10.1.2 Modèle isotherme

La purge isotherme d'un réservoir de stockage repose sur l'hypothèse d'une libération relativement longue à partir d'un réservoir à haute pression, de sorte que le transfert thermique modifie considérablement la température de l'hydrogène sortant.

Ce phénomène a été observé et décrit dans le cadre des expériences réalisées par Schefer et al. [37], où la température de l'hydrogène à l'intérieur du réservoir a d'abord chuté jusqu'à environ

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

T = -45 °C, puis est remontée à T ≈ -35 °C dans le contexte d'une libération de 8 minutes à partir d'un réservoir de stockage pressurisé à 414 bar et présentant une longueur totale de pipeline de 11 m.

La procédure repose sur le modèle de paramètres des jets détendus et sous-détendus (Molkov [25]). Ce dernier décrit les paramètres d'un jet détendu et sous-détendu à travers les étapes caractéristiques de son développement - dans le réservoir (1), la buse ou l'orifice (3) et le diamètre effectif de la buse (4).

Dans les modèles adiabatique et isotherme, le modèle de paramètres des jets sous-détendus est issu de l'équation d'état d'Abel-Noble pour l'hydrogène ainsi que des équations de conservation de la masse et de l'énergie. Le débit massique sortant, qui est déterminé selon le modèle de paramètres des jets sous-détendus, est intégré jusqu'à ce que le rapport entre la pression dans le réservoir  $p_1$  et la pression ambiante  $p_4$  atteigne la valeur critique correspondant aux conditions d'écoulement réduit dans l'orifice :

$$\frac{p_1}{p_4} = \left( \frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (1)$$

Une fois le calcul terminé, il est possible de tracer le graphique de la pression  $p_1$  (axe Y) en fonction du temps  $t$  (axe X) à l'aide de cet outil dans l'e-Laboratoire.

Lors de l'utilisation du modèle adiabatique et isotherme de la dynamique de purge des réservoirs de stockage de l'e-Laboratoire (<https://elab-prod.iket.kit.edu/>), les utilisateurs doivent tout d'abord choisir entre la « Purge adiabatique du réservoir de stockage » ou la « Purge isotherme du réservoir de stockage ». La Figure 18 présente les paramètres d'entrée liés à ces deux cas. Pour la purge isotherme, veuillez noter que la température limite basse de l'hydrogène dans le réservoir est nécessaire en plus d'autres paramètres, par exemple la pression du réservoir, la température, le volume du réservoir, le diamètre de l'orifice, la pression ambiante, le temps d'intégration et le nombre d'intervalles d'intégration.

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

#### » Adiabatic blowdown of storage tank

Pressure in reservoir  
 Pa

Temperature in reservoir  
 K

Tank volume  
 m<sup>3</sup>

Orifice diameter  
 m

Ambient pressure  
 Pa

Initial guess for integration time  
 s

Number of time steps for integrations

#### » Isothermal blowdown of storage tank

Pressure in reservoir  
 Pa

Temperature in reservoir  
 K

Tank volume  
 m<sup>3</sup>

Orifice diameter  
 m

Ambient pressure  
 Pa

Initial guess for integration time  
 s

Number of time steps for integrations

Low limit hydrogen temperature in reservoir  
 K

Figure 18 Paramètres d'entrée de la purge adiabatique et isotherme du réservoir de stockage

Une fois les paramètres d'entrée renseignés, il suffit de cliquer sur le bouton de calcul pour générer le tableau des paramètres de sortie. Ce tableau indique par exemple la pression, la température, la masse et la densité dans le réservoir, la pression et la densité dans l'orifice, la densité, la température et la vitesse dans la buse effective, le diamètre de buse effectif, le débit massique et la durée de purge requise. Comme le montre la Figure 19, le profil de la pression dans le réservoir en fonction du temps peut être tracé en cliquant sur le bouton « Tracer ». Les données peuvent également être exportées au format CSV.

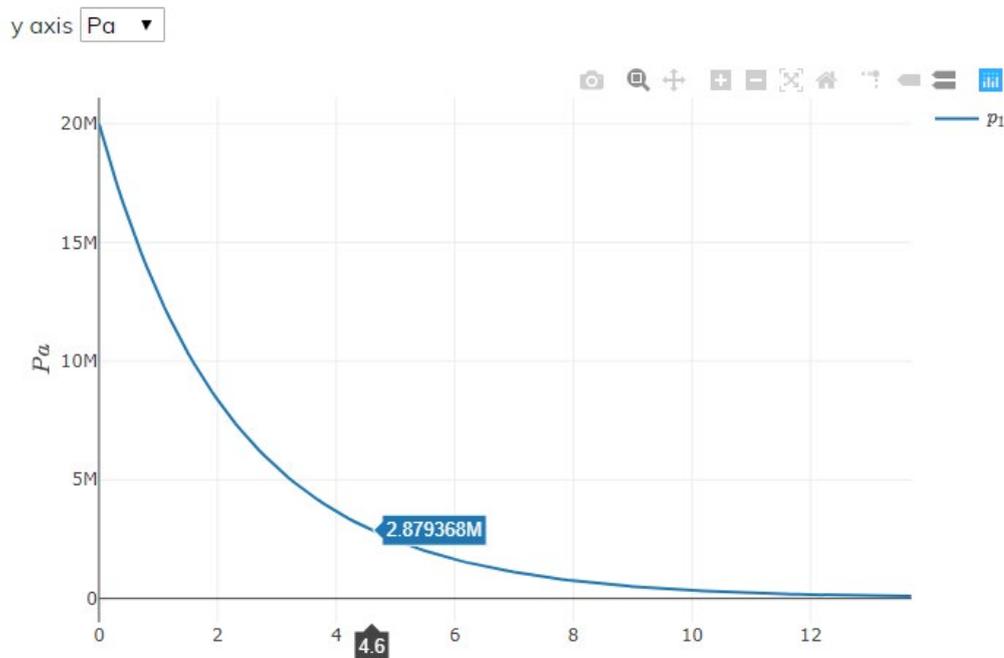


Figure 19 Profil de la pression dans le réservoir en fonction du temps

## 10.2 Corrélations à l'échelle des boules de feu

Ce modèle permet de calculer la taille des boules de feu pour les réservoirs autonomes et embarqués (sous le véhicule).

La méthode est fondée sur les travaux de Dadashzadeh et al [38]. Le calcul de la taille d'une boule de feu suite à l'éclatement d'un réservoir autonome relève de la méthode de calcul de la décomposition de l'onde de choc suite à l'éclatement d'un réservoir de gaz comprimé [24] et des distances de sécurité attribuées aux paramètres de l'onde de choc. Selon cette technique, la taille de la boule de feu est calculée comme un hémisphère occupé par les produits de combustion découlant de la combustion complète de l'hydrogène libéré dans l'air (la combustion turbulente non pré-mélangée sur la surface de contact a lieu à la concentration stœchiométrique des réactifs). La taille estimée de la boule de feu liée au réservoir autonome est ensuite mise à l'échelle pour le réservoir embarqué (réservoir « sous le véhicule » selon la terminologie [24]) en s'appuyant sur les données expérimentales [39, 40].

En bref, le diamètre de la boule de feu peut être calculé à l'aide des deux équations suivantes pour les réservoirs autonomes ( $D_{SA}$ ) et embarqués ( $D_{OB}$ ) :

$$D_{SA} = 2 \times \left( \frac{3V_{burned}}{2\pi} \right)^{1/3} \quad (2)$$

$$D_{OB} = 5.2 \times \left( \frac{3V_{burned}}{2\pi} \right)^{1/3} \quad (3)$$

où  $V_{burned}$  correspond au volume des produits de combustion, qui est exprimé comme suit :

$$V_{brûlé} = (V_{air} + V_{H2}) * 6,85 \quad (4)$$

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

où  $V_{\text{air}}$  et  $V_{\text{H}_2}$  correspondent respectivement au volume d'air permettant de brûler l'hydrogène et au volume d'hydrogène dans le réservoir.

## Références

1. DoE. Hydrogen storage (2015). Available from: <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage> [accessed on 06.11.20].
2. NASA. Summary: space applications of hydrogen and fuel cells. Available from: [http://www.nasa.gov/topics/technology/hydrogen/hydrogen\\_2009.html](http://www.nasa.gov/topics/technology/hydrogen/hydrogen_2009.html) [accessed on 06.11.20].
3. Introduction to Hydrogen for Code Officials, U.S. Department of Energy, Washington DC. Available from: [http://www.hydrogen.energy.gov/training/code\\_official\\_training/](http://www.hydrogen.energy.gov/training/code_official_training/) [accessed on 06.11.20].
4. US DoE, US Department of Energy (2008). Hydrogen safety training for first responders. Available from: <http://hydrogen.pnl.gov/FirstResponders/> [accessed on 06.11.20].
5. Risø Energy Report 3: Hydrogen and its competitors (2004). Edited by Larsen, H, Feidenhans, R and Petersen, LS. Risø National Laboratory. ISBN 87-550-3349-0.
6. Zuettel, A (2013). Hydrogen: production, storage, applications and safety. H2FC European Technical School on Hydrogen and Fuel Cells. 23-27 September 2013, Crete, Greece.
7. DoE targets for on-board hydrogen storage systems for light-duty vehicles (2009). Published on DOE/EERE website. Available from: [http://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f12/targets\\_onboard\\_hydro\\_storage.pdf](http://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f12/targets_onboard_hydro_storage.pdf) [accessed on 06.11.20].
8. GTR, Proposal for a Global Technical Regulation (GTR) on hydrogen fuelled vehicles, 2013. ECE/TRANS/WP.29/GRSP/2013/41. United Nations. Economic Commission for Europe. Inland Transport Committee. World Forum for Harmonization of Vehicle Regulations, 160<sup>th</sup> Session, Geneva, 25-28 June 2013.
9. Mafeld, A. (2015). CPVs: Regional trends in the global market. JEC Asia: Composite Pressure Vessels Forum. Singapore, October 22, 2015.
10. Barthelemy, H (2009). Hydrogen storage technologies: compatibility of materials with hydrogen. Teaching materials of the 4<sup>th</sup> ISCARW, Corsica, June, 2009.
11. Klebanoff, L (Ed) (2012). Hydrogen storage technology: Materials and applications. Boca Raton: CRC Press. Taylor&Francis.
12. Warner, MJ (2005) Low cost, high efficiency, high pressure hydrogen storage tanks, Quantum Technologies, Irvine, CA. Available from:

## Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

[https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/04\\_warner\\_quantum.pdf](https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/04_warner_quantum.pdf)  
[accessed on 06.11.20].

13. EU No 406/2010, Commission Regulation of 26 April 2010 implementing Regulation (EC) No 79/2009 of the European Parliament and of the Council on type-approval of hydrogen-powered motor vehicles. Official Journal of the European Union. Vol. 53, 18 May 2010. Available from: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:122:FULL:EN:PDF> [accessed on 06.11.20].
14. Sunderland, P (2010a). Hydrogen vehicles and safety regulations in the U.S. Teaching materials of the 8th ISCARW, Belfast, UK, June 2010.
15. Malek, MA (2006). Pressure relief devices ASME and API code simplified. New York: McGraw Hill.
16. Motor Vehicle Fire Investigation, computer-based training accessed. Available from: <http://depts.washington.edu/vehfire/topics.html> [accessed on 06.11.20].
17. GTR, Proposal for a Global Technical Regulation (GTR) on hydrogen fuelled vehicles, 2013. ECE/TRANS/WP.29/GRSP/2013/41. United Nations. Economic Commission for Europe. Inland Transport Committee. World Forum for Harmonization of Vehicle Regulations, 160th Session, Geneva, 25-28 June 2013.
18. Royle, M and Willoughby, D (2012). Releases of unignited liquid hydrogen. HSL Report XS/11/70. Available from HSL: Buxton.
19. Hall J, Willoughby DB, Hooker P, 2013. Ignited Releases of Liquid Hydrogen, Buxton: Health and Safety Laboratory
20. Mays, T. (2014). Scientific progress and technological bottlenecks in hydrogen storage H2FC European Technical School on Hydrogen and Fuel Cells. 23-27 June 2014, Crete, Greece.
21. Zalosh, R (2007). Blast waves and fireballs generated by hydrogen fuel tank rupture during fire exposure. Proceedings on the 5th Seminar on Fire and Explosion Hazard, Edinburgh, UK, 23-27 April 2007, pp. 2154-2161.
22. Weyandt, N (2006). Vehicle bonfire to induce catastrophic failure of a 5000-psig hydrogen cylinder installed on a typical SUV, Motor Vehicle Fire Research Institute. Report. December, 2006. Available from: [www.mvfri.org](http://www.mvfri.org) [accessed 06.11.20].
23. Barry, TF (2003). Fire exposure profile modelling: some threshold damage limit (TDL) data. A whitepaper by TFBarry Publications, September 2003.
24. Molkov, V and Kashkarov, S (2015). Blast wave from a high-pressure gas tank rupture in a fire: stand-alone and under-vehicle hydrogen tanks. vol. 40, no. 36, pp. 12581–12603, 2015.

## Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

25. Molkov, V (2012). Fundamentals of hydrogen safety engineering, Part I and Part II. Available from: [www.bookboon.com](http://www.bookboon.com), free download e-book.
26. Ruban, S, Heudier, L, Jamois, D, Proust, C, Bustamante-Valencia, L, Jallais, S, Kremer-Knobloch, K et al (2012). Fire risk on high-pressure full composite cylinders for automotive applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 17630-17638.
27. Gambone, LR and Wong, JY (2007). Fire protection strategy for compressed hydrogen-powered vehicles. 2<sup>nd</sup> International Conference on Hydrogen Safety, San Sebastian, Spain, 11-13 September, 2007.
28. Webster, C (2010). Localized Fire Protection Assessment for Vehicle Compressed Hydrogen Containers. Report DOT HS 811 303.
29. Makarov, D, and Molkov, V. (2013). Plane hydrogen jets. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, no. 19, pp. 8068–8083.
30. Mogi, T and Horiguchi, S (2009). Experimental study on the hazards of high-pressure hydrogen jet diffusion flames. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. Vol. 22, pp. 45-51.
31. Hammer, W (1989). *Occupational Safety Management and Engineering*, 4<sup>th</sup> edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989, ISBN 0-13-629379-4, chapter 19.
32. UN WP.29/GRSP/GTR 13-2:  
<https://wiki.unece.org/download/attachments/87622122/GTR13-7-22%20%20Meeting%20minutes%207th%20IWG%20GTR13%20Phase%202.pdf?api%20v2>. [accessed on 17.11.20].
33. Mair, G. W.: Presentation at UN WP.29/GRSP/GTR 13-2-07:  
[https://wiki.unece.org/download/attachments/87622122/GTR13-715\\_BAM\\_Safety-minimum\\_burst\\_ratio%202019-11-07rev.pdf?api%20v2](https://wiki.unece.org/download/attachments/87622122/GTR13-715_BAM_Safety-minimum_burst_ratio%202019-11-07rev.pdf?api%20v2). [accessed on 17.11.20].
34. M. Dadashzadeh, S. Kashkarov, D. Makarov, and V. Molkov, ‘Risk assessment methodology for onboard hydrogen storage’, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 43, no. 12, pp. 6462–6475.
35. Molkov V., Makarov D., Kashkarov S. Composite vessel for hydrogen storage, European Patent Application No 18706224.5, 2019.
36. Regulation No. 134. Uniform provisions concerning the approval of motor vehicles and their components with regard to the safety-related performance of hydrogen fuelled vehicles (HFCV).
37. Schefer R. W., Houf W. G., Williams T. C., Bourne B., and Colton J., “Characterization of high-pressure, under-expanded hydrogen-jet flames,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 12, pp. 2081–2093, 2007.

### Cours 3 : Stockage de l'hydrogène

38. M. Dadashzadeh, S. Kashkarov, D. Makarov, and V. Molkov, “Socio-Economic Analysis and Quantitative Risk Assessment Methodology for Safety Design of Onboard Storage Systems,” in International Conference on Hydrogen Safety, Hamburg, 2017, vol. 184.
39. N. Weyandt, “Analysis of Induced Catastrophic Failure Of A 5000 psig Type IV Hydrogen Cylinder,” Southwest Research Institute report for the Motor Vehicle Fire Research Institute, 01.06939.01.001, 2005.
40. N. Weyandt, “Vehicle bonfire to induce catastrophic failure of a 5,000-psig hydrogen cylinder installed on a typical SUV,” Southwest Research Institute report for the Motor Vehicle Fire Research Institute, 2006.
41. Y. Tamura, M. Takeuchi, K. Maeda, N. Ohtsuka, K. Sato. Validation of the localized fire test method for on-board hydrogen storage system. SAE Int. J. Passeng. Cars - Mech. Syst. 7(3):1027-1035, 2014.