



Programme européen de formation des formateurs pour le personnel de secours

Cours 5

Sécurité de l'hydrogène liquide

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 et 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 de PRESLHY 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. Nous nous sommes également appuyés sur le document 6.1 - Manuel sur la sécurité de l'hydrogène : Chapitre sur la sécurité du LH2 - du projet de recherches pré-normatives en matière d'utilisation sécurisée de l'hydrogène liquide (PRESLHY) (numéro de convention de subvention 779613).

Résumé

L'hydrogène liquide (LH₂) est nécessaire pour réduire le volume dans diverses applications de l'hydrogène à l'égard desquelles le volume représente un aspect essentiel. Cependant, il existe également d'autres situations où l'état liquide représente une solution raisonnable et économique pour le stockage et la distribution de grandes quantités d'hydrogène, en fonction des exigences de l'utilisateur final. En outre, le LH₂ présente l'avantage d'être extrêmement propre, ce qui le rend approprié dans de nombreuses applications industrielles. L'inconvénient majeur est l'énorme apport d'énergie nécessaire pour liquéfier l'hydrogène gazeux, ce qui a un impact significatif sur les coûts d'utilisation du LH₂.

Les dangers associés à la présence et au fonctionnement des systèmes contenant du LH₂ font l'objet d'évaluations de la sécurité et des risques. La simulation des phénomènes physiques liés à la libération accidentelle de LH₂ dans l'environnement au moyen de modèles de calcul constitue une partie essentielle de ces analyses de séquences d'accidents. Le comportement de propagation et de vaporisation de la nappe cryogénique sur un sol liquide ou solide, ainsi que la combustion potentielle de la nappe, doivent tout particulièrement être bien compris. En outre, des modèles informatiques de pointe ont été développés et validés par rapport aux données expérimentales correspondantes. Toutefois, des questions ouvertes demeurent et requièrent des efforts supplémentaires afin de compléter une base de données expérimentales encore insuffisante.

Ce cours s'appuie sur le document 6.1 - Manuel sur la sécurité de l'hydrogène : Chapitre sur la sécurité du LH₂ - du projet de recherches pré-normatives en matière d'utilisation sécurisée de l'hydrogène liquide (PRESLHY). L'étude expérimentale et théorique des caractéristiques de l'hydrogène liquide, de ses propriétés favorables et défavorables ainsi que les leçons tirées des accidents ont conduit à un ensemble de codes, de normes, de réglementations et de directives qui ont permis d'atteindre le haut niveau de sécurité actuel. Cela s'applique à la fois à la production de LH₂ et aux méthodes de stockage et de transport/distribution mobiles ou fixes de LH₂, ainsi qu'à son application dans le domaine scientifique et industriel.

Mots-clés

Hydrogène liquide, libération cryogénique, déversement accidentel, combustion, technologie de l'hydrogène liquide

Table des matières

Résumé.....	3
Mots-clés	3
1. Public cible	6
1.1 Description du rôle : spécialiste	6
1.2 Niveau de compétence : spécialiste.....	6
1.3 Apprentissage préalable : spécialiste.....	6
2. Introduction et objectifs	6
3. Propriétés de l'hydrogène liquide	7
3.1 Propriétés physiques.....	7
3.2 Propriétés chimiques	12
4. Dangers de l'hydrogène liquide	14
4.1 Impact de l'hydrogène cryogénique sur les matériaux	15
4.2 Problèmes physiologiques liés à l'hydrogène cryogénique.....	17
4.3 Inflammation immédiate d'une libération de LH ₂ sous pression	18
4.4 Inflammation retardée d'une libération de LH ₂ sous pression	19
4.5 Vaporisation d'une nappe d'hydrogène cryogénique.....	19
4.6 Explosion d'un nuage de vapeur non confiné.....	20
4.7 Phénomène BLEVE	20
4.8 Phénomène de transition de phase rapide	21
4.9 Risques purement cryogéniques.....	23
5. Libération cryogénique	24
5.1 Libérations en une seule phase.....	24
5.2 Libérations en plusieurs phases.....	25
6. Combustion	26
6.1 Jets enflammés cryogéniques	26
6.1.1 Charges thermiques.....	26
6.1.2 Charges de pression dues à une inflammation retardée	27
6.1.3 Phénomène de pic de pression	28
6.2 Combustion d'une nappe liquide	28
6.2.1 Phénoménologie.....	28
6.2.2 Travaux expérimentaux	29
6.3 Déflagration d'un mélange d'hydrogène-air froid	33
7. Technologie de l'hydrogène liquide.....	37

Cours 5 : Hydrogène liquide

7.1	Processus et infrastructures de production d'hydrogène liquide	37
7.2	Stockage et transport de l'hydrogène liquide	40
7.2.1	Stockage de l'hydrogène liquide	40
7.2.2	Cryostat pour applications fixes.....	44
7.2.3	Cryostat pour applications mobiles.....	45
7.2.4	Transport de l'hydrogène liquide	46
7.3	Station-service d'hydrogène liquide	55
7.4	Systèmes d'hydrogène liquide destinés à assurer la mobilité.....	60
7.4.1	Voitures.....	60
7.4.2	Bus	62
7.4.3	Camions	63
7.4.4	Navires	65
7.4.5	Aéronefs.....	66
8.	Dangers de l'hydrogène liquide et risques associés pour les intervenants	69
9.	Mesures de sécurité et solutions techniques.....	71
	Références	73

1. Public cible

Les informations figurant dans ce cours sont destinées aux officiers spécialistes. Ce cours est également disponible pour les intervenants de niveau I : sapeur-pompier.

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'utilisation d'hydrogène liquide (LH_2) dans des applications pratiques présente un grand intérêt en raison de la forte densité énergétique du LH_2 par rapport à celle de l'hydrogène gazeux comprimé (cGH_2). Le LH_2 constitue généralement une forme concentrée de stockage de l'hydrogène. Comme pour tout gaz, son stockage prend moins de place sous forme liquide que sous forme gazeuse. La densité du LH_2 n'est que de $70,8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ à la pression et à la température d'ébullition standard (1 atm, 20,3 K). Le LH_2 requiert une technologie de stockage cryogénique, comme des réservoirs spéciaux dotés d'une bonne isolation thermique, ainsi qu'une manipulation particulière commune à tous les combustibles cryogéniques, ce qui entraîne des risques potentiels pour la production, le transport et l'utilisation du LH_2 .

Cours 5 : Hydrogène liquide

L'objectif de ce cours est de fournir aux intervenants des connaissances suffisantes et de présenter les dangers potentiels du LH₂, en les aidant à comprendre les propriétés et le comportement du LH₂.

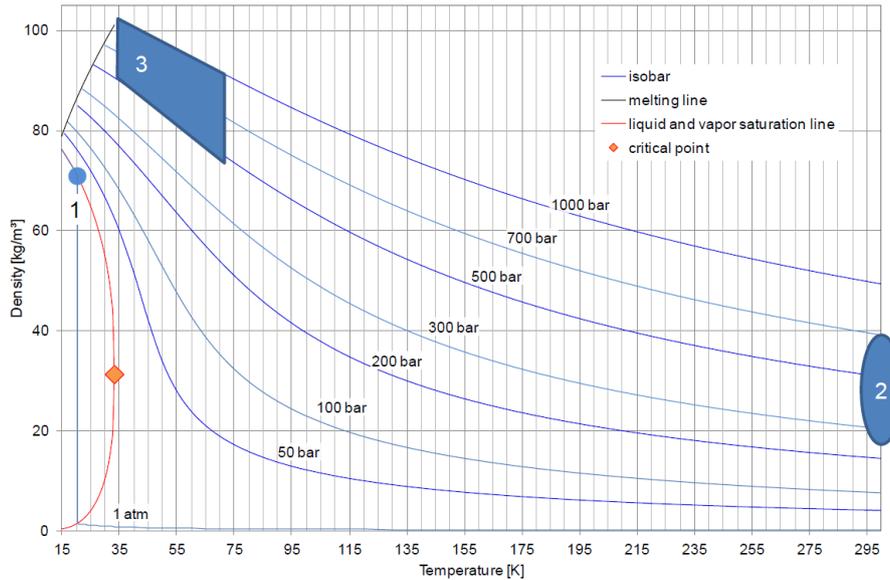
À l'issue de ce cours, les intervenants seront en mesure :

- De comprendre les propriétés, en termes physiques et chimiques, du LH₂ ;
- De connaître les dangers de l'hydrogène cryogénique ;
- De reconnaître la libération et la combustion de l'hydrogène cryogénique ainsi que les risques thermiques et de pression ;
- De comprendre les technologies de génération, de stockage et de transport de LH₂ ;
- D'identifier les risques et les dangers du LH₂ pertinents pour les intervenants.

3. Propriétés de l'hydrogène liquide

3.1 Propriétés physiques

L'hydrogène liquide (LH₂) correspond à l'état liquide de l'élément hydrogène. Pour exister à l'état liquide, l'hydrogène doit être refroidi en dessous de son point critique de 33 K. Cependant, pour qu'il soit entièrement liquide à la pression atmosphérique, l'hydrogène doit être refroidi à 20,28 K (-252,87 °C) [1]. Le point triple de l'hydrogène se situe à 13,81 K [1] et 7,042 kPa [2]. L'hydrogène liquide présente également une énergie spécifique beaucoup plus élevée que l'essence, le gaz naturel ou le diesel. L'hydrogène liquide constitue généralement une forme concentrée de stockage de l'hydrogène. Comme pour tout gaz, son stockage prend moins de place sous forme liquide que sous forme gazeuse dans des conditions normales de température et de pression. Toutefois, la densité de l'hydrogène liquide est très faible par rapport aux autres combustibles courants. Une fois liquéfié, il peut être maintenu sous forme liquide dans des réservoirs mis sous pression et dotés d'une bonne isolation thermique. La densité de l'hydrogène liquide n'est que de 70,99 g/L (à 20 K), ce qui correspond à une densité relative de seulement 0,07 (Figure 1). La densité énergétique de l'hydrogène est très élevée ; 1 kg d'hydrogène contient environ 2,5 fois plus d'énergie que 1 kg de gaz naturel. Bien que son énergie spécifique soit plus de deux fois supérieure à celle des autres combustibles, cela lui confère une densité énergétique volumétrique remarquablement faible, plusieurs fois inférieure. Les principales propriétés du LH₂ sont résumées dans le Tableau 1.



1 - liquide à ~20 K ; 2 - gaz sous pression à ~300 K ; 3 - gaz comprimé cryogénique

Figure 1. Densité de l'hydrogène dans la plage de basses températures en fonction de la pression [3].

Lorsque l'on manipule du LH₂ dans des espaces confinés, l'augmentation du volume par un facteur de 845 constitue un risque. En effet, lorsque le LH₂ est chauffé depuis son point d'ébullition (20,369 K) jusqu'aux conditions ambiantes, la composition de l'atmosphère locale peut changer de manière drastique. Dans un espace clos entièrement rempli de LH₂, la pression finale suite au réchauffement à 300 K peut théoriquement atteindre environ 172 MPa, ce qui entraîne la surpression des systèmes jusqu'à l'éclatement [4].

Une nouvelle baisse de la température sous le point d'ébullition aboutit finalement à la production d'hydrogène solide. Les mélanges d'hydrogène liquide et d'hydrogène solide, ou d'hydrogène pâteux (SLH₂), offrent les avantages suivants : une densité plus élevée (jusqu'à 16 %), une capacité thermique plus élevée (jusqu'à 18 %) et une prolongation de la durée de stockage du cryogène, car la partie solide fond et absorbe la chaleur. Dans le cadre des missions spatiales, il est donc particulièrement intéressant d'utiliser l'hydrogène pâteux en tant que carburant de fusée. Étant donné que la pression de vapeur de l'hydrogène diminue fortement à mesure que les températures baissent, passant de 98 kPa (qui correspond à la pression atmosphérique) à 20 K à 13 kPa à 13 K, les systèmes de SLH₂ doivent être conçus pour fonctionner en toute sécurité à une pression inférieure à la pression atmosphérique. À une pression inférieure à la pression ambiante, le système de stockage doit être protégé contre les infiltrations d'air, qui représentent un danger.

Au point triple de l'hydrogène, à une température de 13,8 K et à une pression de 7,2 kPa, les trois phases peuvent coexister en équilibre (Figure 2). Le point d'ébullition augmente conjointement à la pression jusqu'au point critique qui est indiqué par les valeurs $T_c = 33,15$ K,

Cours 5 : Hydrogène liquide

$p_c = 1,296 \text{ MPa}$ pour une densité critique de $\gamma_c = 31,4 \text{ kg/m}^3$. L'augmentation de la pression au-delà du point critique n'exerce aucune autre influence.

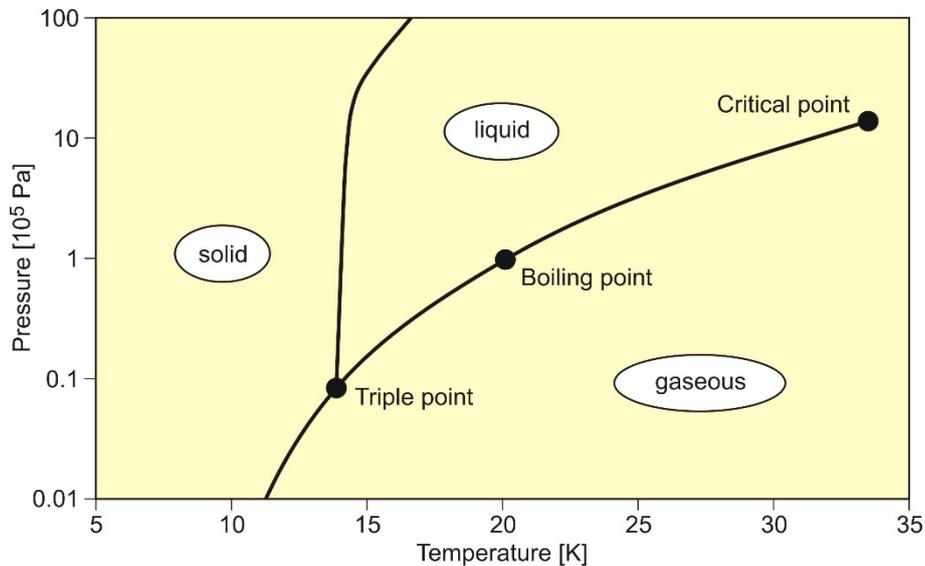


Figure 2. Diagramme de phase de l'hydrogène.

Au-delà de la température critique de l'hydrogène, il n'existe pas de phase liquide. Si un liquide est chauffé et maintenu au-delà de sa température critique, il devient impossible de le liquéfier sous l'effet de la pression. Lorsque la pression est appliquée, un « liquide supercritique » à phase unique se forme, caractérisé par les valeurs T_c et p_c . Le terme « supercritique » fait généralement référence à des conditions supérieures à la température critique et proches de la pression critique. Il possède des caractéristiques similaires à celles d'un gaz et d'un liquide sans que sa structure chimique ne change. Il s'agit d'un gaz dans la mesure où il est compressible et se diffuse facilement à travers les matériaux ; il s'agit d'un liquide dans la mesure où il présente une densité comparable et peut dissoudre les matériaux. Entre les deux, il existe des états de transition caractérisés par d'importantes fluctuations structurales qui entraînent un comportement inhabituel des liquides à proximité du point critique, et ce de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique.

Du fait de la forte dépendance à la température et à la pression à l'état supercritique, les propriétés thermophysiques de l'hydrogène cryogénique varient fortement, notamment dans la zone proche du point critique. En contrôlant correctement la pression et la température, il est possible d'accéder à une gamme importante de propriétés physico-chimiques, à savoir la densité, la viscosité, la diffusivité, sans passer par une limite de phase. La capacité thermique spécifique atteint sa valeur maximale à la température dite pseudo-critique. De même, la compressibilité isotherme est particulièrement importante juste au-dessus de la température critique ; au point critique, elle tend vers l'infini. Pour un liquide très compressible, un petit gradient de température implique un grand gradient de densité. Il présente des débits plus élevés que les liquides. En raison de la dépendance de la viscosité vis-à-vis de la température, le liquide peut subir une transition turbulente-laminaire ; il s'agit d'un facteur important. Les

Cours 5 : Hydrogène liquide

coefficients de transfert thermique sont imprévisibles dans le régime de transition et sont beaucoup plus faibles dans le régime laminaire.

L'hydrogène coexiste sous deux formes isomériques : l'ortho-hydrogène et le para-hydrogène. Les spins des deux protons d'une molécule d'hydrogène sont alignés parallèlement (ortho-hydrogène) ou antiparallèlement (para-hydrogène), ce qui entraîne une légère différence énergétique. En 1929, l'existence de ces deux formes a été prouvée dans le cadre des expériences menées par Bonhoeffer et Harteck [5], qui ont utilisé du charbon de bois en tant que catalyseur pour la séparation. La séparation dépend de la température (Figure 3). À température ambiante, l'hydrogène normal est constitué de 75 % d'ortho-hydrogène et de 25 % de para-hydrogène. Dans la plage de température inférieure à 80 K, le para-hydrogène représente la forme la plus stable. À 20 K, en équilibre thermique, le para-hydrogène atteint une concentration de 99,825 % et l'ortho-hydrogène une concentration de 0,175 %. Le taux de conversion entre les états ortho et para est de $0,0114 \text{ h}^{-1}$ en phase gazeuse. La transition non catalysée se déroule sur une période plus longue (environ 3 à 4 jours), jusqu'à ce qu'un nouvel état d'équilibre soit atteint. Cependant, les matériaux magnétiques et les faibles concentrations d'oxygène peuvent accélérer la conversion de l'ortho-hydrogène en para-hydrogène, augmentant la vitesse de plusieurs ordres de grandeur jusqu'à atteindre quelques heures. Dans de nombreuses applications techniques, le $\text{Fe}(\text{OH})_3$ constitue un très bon catalyseur pour la conversion.

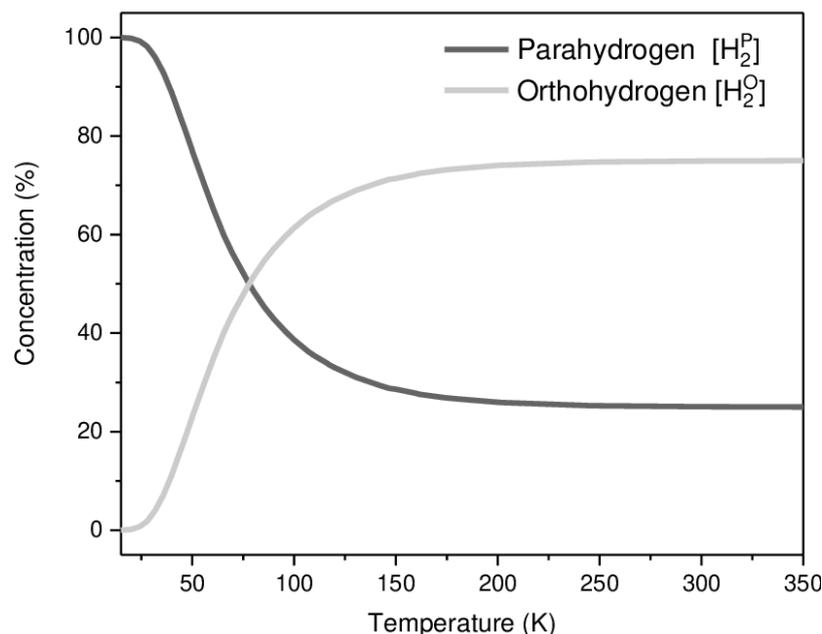


Figure 3. Concentration d'équilibre de l'ortho-hydrogène et du para-hydrogène en fonction de la température [6].

La conversion de l'ortho-hydrogène en para-hydrogène est une réaction exothermique présentant une énergie de conversion de 270 kJ/kg à température ambiante, qui augmente à mesure que la température diminue. À des températures inférieures à 77 K, elle est presque constante à 523 kJ/kg. La chaleur issue de la conversion de l'ortho-hydrogène en para-

Cours 5 : Hydrogène liquide

hydrogène est plus importante que la chaleur latente de vaporisation/condensation (446 kJ/kg à la même température). Cela signifie que l'hydrogène liquide normal est capable de se vaporiser complètement, et ce même dans un récipient parfaitement isolé. Il s'agit donc d'un problème de sécurité qui exige que les systèmes contenant du LH₂ soient conçus de manière à pouvoir éliminer la chaleur issue de la conversion de l'ortho-hydrogène en para-hydrogène en toute sécurité.

Pour le refroidissement interne des gaz, il est possible de recourir à un processus de limitation adiabatique. C'est ce que l'on appelle l'effet Joule-Thomson, qui découle des forces entre les molécules de gaz. Il s'agit d'un « travail interne » contre ou dans la direction des forces de van der Waals agissant entre les molécules. Cela signifie que la température d'un gaz réel chute sous la température d'inversion ($T < T_1$) ou augmente au-delà de cette température ($T > T_1$) lors de l'expansion (dépressurisation) à enthalpie constante.

L'effet Joule-Thomson est quantifié par le coefficient Joule-Thomson, qui décrit le changement de température en fonction du changement de pression à enthalpie constante :

$$\mu_{TJ} = \left(\frac{dT}{dp} \right)_H \quad (1)$$

Il est négatif si la température diminue et positif si la température augmente. Il est nul pour un gaz idéal ou à la température d'inversion. Ainsi, tous les endroits non soumis aux changements de température forment la courbe d'inversion de l'hydrogène en tant que gaz réel ; reportez-vous à la Figure 4. Contrairement à la plupart des autres gaz, la température d'inversion de l'H₂ gazeux s'élève à 193 K à la pression atmosphérique, ce qui est nettement inférieur à la température ambiante. Cela pose un problème de sécurité : la dépressurisation soudaine d'un réservoir de stockage de GH₂ peut entraîner une inflammation en raison du coefficient Joule-Thomson négatif de l'hydrogène à la température standard. Si la pression chute soudainement de 20 MPa à la pression ambiante, l'augmentation réelle de la température ne s'élève cependant qu'à 6 K. Le risque d'inflammation spontanée par ce seul effet est faible. L'inflammation est plus susceptible de se produire du fait de la charge électrostatique des particules de poussière lors de la dépressurisation ou de l'auto-inflammation, de l'inflammation par diffusion des chocs, ou d'autres mécanismes tels que les décharges d'étincelles provenant de conducteurs isolés, les décharges sans flamme ou les décharges « corona » [7].

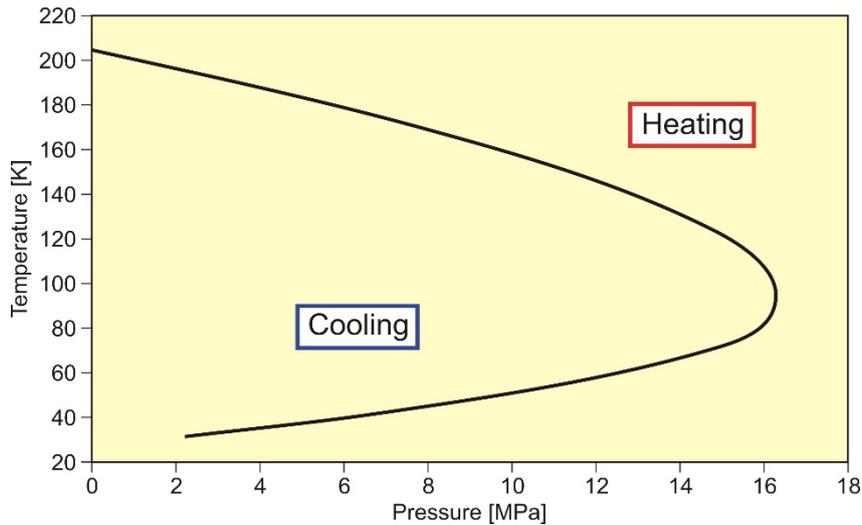


Figure 4. Température d'inversion de l'hydrogène.

3.2 Propriétés chimiques

L'hydrogène est capable de réagir chimiquement avec la plupart des autres éléments. En contact avec l'oxygène, l'hydrogène est hautement inflammable dans une large gamme de concentrations. Il brûle dans une flamme chaude non lumineuse et se transforme en vapeur d'eau, libérant l'énergie liée chimiquement sous forme de chaleur (chaleur brute de combustion : 286 kJ/mol). Un mélange stœchiométrique hydrogène-air contient 29,5 % en volume d'hydrogène. La plage d'inflammabilité va de 4 à 75 % en volume de concentration dans l'air, jusqu'à 95 % en volume dans l'oxygène pur, et s'élargit à mesure que les températures augmentent. La limite inférieure d'inflammabilité (LII), qui correspond à la quantité minimale de combustible permettant la combustion, est généralement la limite la plus importante pour les libérations à faible débit, car elle sera atteinte en premier en cas de fuite continue. Plus important encore, le nuage présentant une concentration en hydrogène supérieure à 4 % peut couvrir de plus grandes distances et une plus grande surface à partir du point de libération. L'équation modifiée de Burgess-Wheeler relative à la limite inférieure d'inflammabilité exprime l'influence de la température sur l'hydrogène (à la pression ambiante) [8] :

$$c_{LFL} = c_{LFL}(300\text{ K}) - \frac{3.14}{\Delta H_c} (T - 300) = 4.0 - 0.013 (T - 300) \text{ (vol\%)} \quad (2)$$

où ΔH_c - chaleur nette de combustion = 242 kJ/mol ; T - température, K.

Pour l'hydrogène juste vaporisé au point d'ébullition, la limite inférieure d'inflammabilité s'élève à 7,7 %. L'équation correspondante pour la limite supérieure d'inflammabilité (LSI) est la suivante [9] :

$$c_{UFL} = 74.0 + 0.026 (T - 300) \text{ (vol\%)} \quad (3)$$

valable pour la plage de température $150 \leq T \leq 300$, la valeur T étant exprimée en K.

Cours 5 : Hydrogène liquide

Une étude expérimentale plus récente [10] conclut à une relation linéaire légèrement modifiée entre les limites d'inflammabilité et la température et recommande les équations suivantes :

$$c_{LFL} = 4.64 - 0.0067 T \text{ (vol\%)} \quad (4)$$

dans la plage de température $-150 \text{ °C} \leq T \leq 400 \text{ °C}$, et

$$c_{UFL} = 73.8 + 0.033 T \text{ (vol\%)} \quad (5)$$

dans la plage de température $-60 \text{ °C} \leq T \leq 400 \text{ °C}$.

Toutes ces corrélations entre la limite inférieure d'inflammabilité et la limite supérieure d'inflammabilité sont illustrées sur la Figure 5.

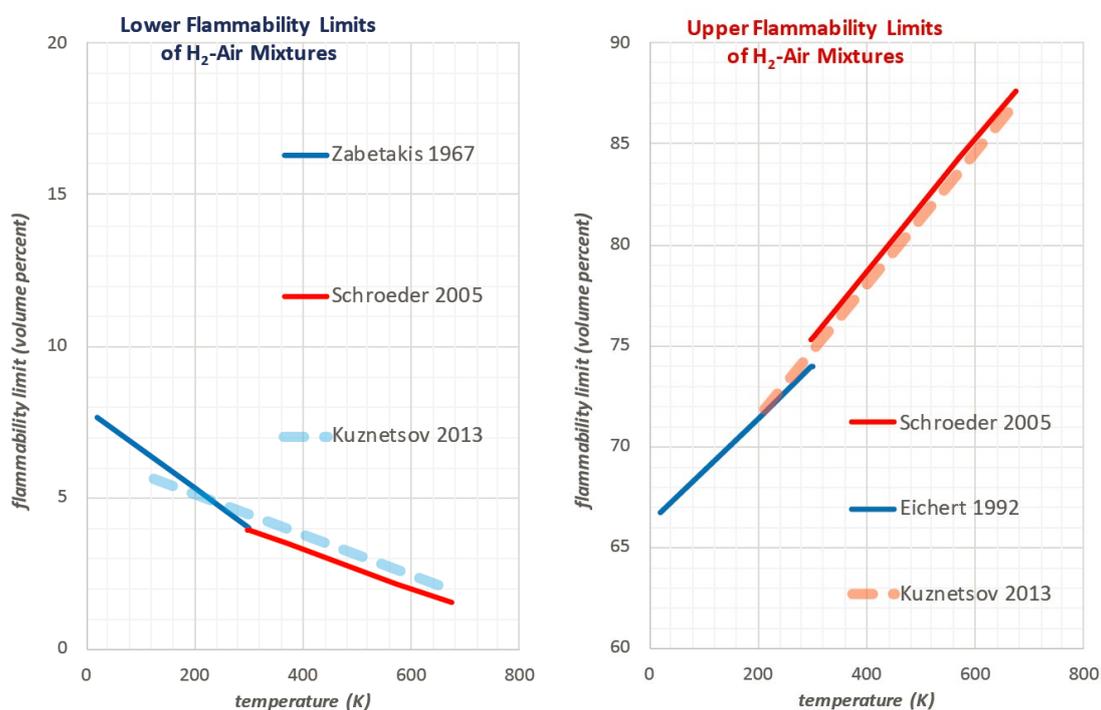


Figure 5. Limites d'inflammabilité des mélanges hydrogène-air, limite inférieure d'inflammabilité (à gauche) et limite supérieure d'inflammabilité (à droite) [8-10].

La température d'auto-inflammation de 858 K est relativement élevée mais peut être réduite par des surfaces catalytiques. L'énergie minimale d'inflammation pour un mélange stœchiométrique est de 17 μJ (température ambiante, pression et inflammation de l'hydrogène dans une composition normale de l'air), ce qui est beaucoup plus faible que pour les mélanges hydrocarbure-air. Une faible étincelle ou la décharge électrostatique d'un corps humain, qui est de l'ordre de 10 mJ, suffirait pour déclencher une inflammation ; ceci reste sensiblement du même ordre de grandeur que pour les autres gaz combustibles. L'énergie minimale d'inflammation diminue davantage à mesure que la température, la pression ou la teneur en oxygène augmente. Des mesures réalisées à des températures cryogéniques ont été fournies récemment [11].

Cours 5 : Hydrogène liquide

Pour les bassins ouverts de LH₂, il faut tenir compte du fait que l'hydrogène gazeux froid est moins volatil que le gaz ambiant et donc plus susceptible de former un mélange inflammable avec l'air. En outre, le LH₂ en contact direct avec l'air ambiant se contamine rapidement en raison de la condensation et de la solidification des composants de l'air. Les particules solides peuvent entraîner l'obstruction des soupapes de décharge de pression, des événements ou des filtres. En outre, du fait des points d'ébullition différents de l'azote (77,3 K) et de l'oxygène (90,2 K), l'oxygène se condense en premier lors du refroidissement ou se vaporise en dernier lors du réchauffement, ces deux situations étant toujours liées à un condensat enrichi en oxygène formant des mélanges explosifs. Par ailleurs, l'oxygène liquide ou solide combiné à un autre matériau combustible, même s'il est solide et donc non « inflammable », peut former des mélanges fortement explosifs présentant des énergies d'inflammation considérablement réduites. Exemple : le LH₂ et l'air solide présentant une fraction d'O₂ supérieure à 40 %, ou l'oxygène liquide déversé sur l'asphalte [8].

4. Dangers de l'hydrogène liquide

L'hydrogène liquide requiert une technologie de stockage cryogénique, comme des réservoirs spéciaux dotés d'une bonne isolation thermique, ainsi qu'une manipulation particulière commune à tous les combustibles cryogéniques. Cette situation est similaire à celle de l'oxygène liquide tout en étant plus contraignante. Même avec des réservoirs dotés d'une bonne isolation thermique, il est difficile de maintenir une température aussi basse et l'hydrogène s'échappe progressivement. Il partage également bon nombre des mêmes problèmes de sécurité que les autres formes d'hydrogène, et il est suffisamment froid pour liquéfier, voire pour solidifier l'oxygène atmosphérique, ce qui peut présenter un risque d'explosion.

En raison des caractéristiques de l'hydrogène liquide et des exigences des applications énergétiques de l'hydrogène, le LH₂ utilisé dans les espaces confinés ne relève pas de la portée du projet HyResponder. Dans le cadre du projet PRES�HY (D2.2 « State of the art analysis », 2018), la documentation relative aux phénomènes physiques associés au LH₂ a été passée en revue. Sur cette base, afin de définir les différents scénarios dangereux et les conséquences associées, seul le stockage de LH₂ est pris en compte. Le Tableau 1 résume ces événements, avec les causes initiales et les conséquences finales potentielles.

Cours 5 : Hydrogène liquide

Tableau 1. Description des événements dangereux potentiels.

Événements redoutés	Conditions principales	Conséquences
1 - Éclatement du réservoir de stockage à la pression de service (P_w) (incendie à impact / fragment)	H ₂ 100 % gazeux - 10 bar - réservoir de type I	Surpression et fragments
2 - Événement accidentel lors du stockage de H ₂ liquide (cas d'incendie) à la pression $2P_w$	Éclatement du réservoir de stockage de LH ₂ Incendie instantané	Phénomène « BLEVE » avec effets thermiques
3 - Défaillance au niveau du stockage (brèche ou perforation)	10 bar, propagation et évaporation rapide de H ₂ liquide sur le sol	Vaporisation de la flaque et formation de nuages cryogéniques avec effets de surpression en cas d'inflammation d'un nuage inflammable
4 - Fuite au niveau du tuyau entre le réservoir de stockage et la pompe	10 bar, liquide * rejet diphasique sous pression * et/ou flaque de H ₂ liquide, vaporisation formant un nuage inflammable	Jet d'hydrogène liquide, condensation potentielle formant une flaque de LH ₂ au sol et effets de surpression dus à l'inflammation d'un mélange inflammable
5 - Fuite au niveau du tuyau entre la pompe et le vaporisateur atmosphérique	1000 bar, liquide * rejet diphasique sous pression mais se comportant comme un jet gazeux à haute pression	Comportement certain du jet haute pression quasiment gazeux avec effets de surpression dus à l'inflammation
6 - Éclatement du réservoir de stockage à la pression de rupture (P_R)	100 % gazeux - 10 bar, type I	Surpression et fragments

Remarque : le terme BLEVE fait référence à l'explosion de vapeurs en expansion provenant d'un liquide en ébullition.

En ce qui concerne les scénarios précédemment résumés, on peut souligner que certains d'entre eux sont spécifiques à l'hydrogène liquide et que d'autres sont des événements redoutés relatifs à l'hydrogène gazeux ou des événements similaires.

Le comportement de l'hydrogène liquide libéré, et donc les conséquences associées, dépendent de la pression initiale. C'est pourquoi le Tableau 1 donne des détails sur la pression et l'état de l'hydrogène pour chaque événement redouté.

4.1 Impact de l'hydrogène cryogénique sur les matériaux

La contrainte que peut supporter un matériau structurel est déterminée par sa ductilité (Figure 6). Un matériau est élastique si, après avoir été allongé sous contrainte, il reprend sa forme et son volume d'origine dès que la contrainte cesse. À partir d'un certain niveau de déformation, le matériau s'écarte de la linéarité, c'est-à-dire qu'il conserve un allongement permanent qui est attribué au comportement de déformation plastique. La contrainte appliquée est appelée la « limite d'élasticité ». En augmentant encore la déformation, on atteint finalement la « limite de rupture ou contrainte de traction », au-delà de laquelle la contrainte diminue régulièrement jusqu'à la rupture. En revanche, un matériau fragile ne présente pas de phase

Cours 5 : Hydrogène liquide

d'élongation plastique permanente et se rompt brusquement et sans avertissement dès qu'il est exposé à la contrainte de traction [5].

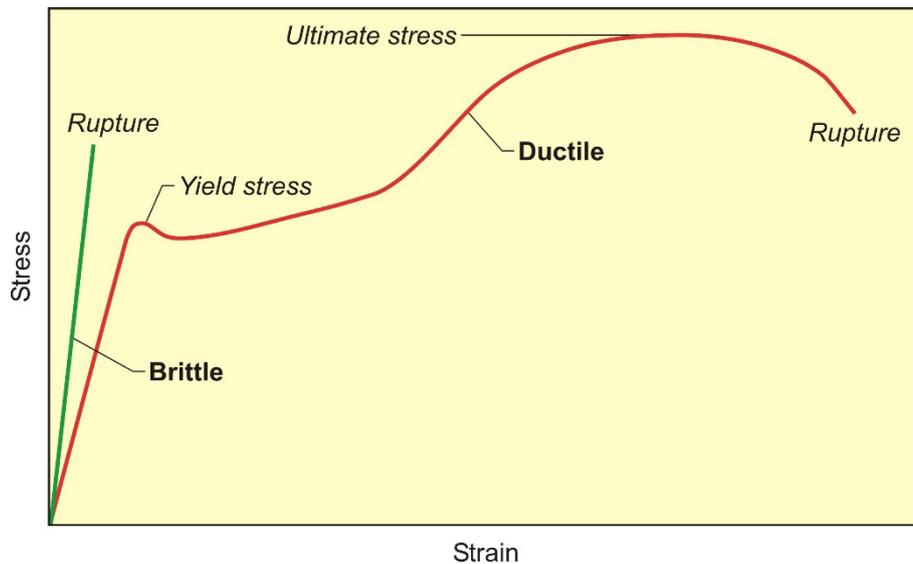


Figure 6. Comportement ductile et fragile des matériaux [5].

Nous savons depuis longtemps que l'hydrogène a un effet délétère sur certains métaux en modifiant leurs propriétés physiques. Cet effet est essentiellement dû à la présence d'atomes d'hydrogène dissous dans le réseau métallique et qui s'accumulent dans les zones perturbées. Outre cet effet de fragilisation par l'hydrogène, une influence supplémentaire est exercée sur les matériaux structurels à des températures cryogéniques. C'est cette influence qui est à l'origine de la plupart des défaillances des matériaux fragiles. À mesure que la température baisse, la limite d'élasticité et la limite de rupture augmentent pour la plupart des métaux. Ce phénomène est généralement associé à une baisse correspondante de la ténacité, qui mesure la capacité des matériaux à résister à la propagation des fissures. Plus la ténacité est faible, plus la longueur de fissure tolérable est réduite.

Un matériau peut passer d'un mode de comportement ductile à fragile dès que la température chute sous ce que l'on appelle la « température de ductilité nulle ». Cette température n'est pas une valeur fixe ; elle peut varier en fonction du traitement thermique ou mécanique préalable, de la composition de l'alliage et des impuretés. En principe, il s'agit de la température minimale à laquelle un matériau structurel est considéré comme utile. Elle peut parfois être nettement plus élevée que la température du cryogène. À des températures cryogéniques, une faible contrainte suffit à briser certains matériaux. Cela peut avoir lieu très rapidement, entraînant une défaillance presque instantanée. Il s'agit d'un effet particulièrement problématique pour les équipements cryogéniques exposés à des changements périodiques. Il a provoqué la défaillance de réservoirs de stockage cryogénique dans le cadre de plusieurs accidents, par exemple la rupture d'un réservoir de GNL de 4 250 m³ à Cleveland, aux États-Unis, en 1944 [8], alors que le comportement des matériaux à des températures cryogéniques était encore assez obscur.

Cours 5 : Hydrogène liquide

Les composants d'un système cryogénique subissent généralement un gradient thermique ; certains uniquement pendant les phases de refroidissement ou de réchauffement, d'autres même dans le cadre du fonctionnement régulier. De forts gradients, en particulier s'ils ne sont pas linéaires, entraînent des contraintes qui peuvent conduire à la rupture. Les gradients thermiques sont importants dans les systèmes présentant des écoulements de cryogènes stratifiés à deux phases.

Si le système ne peut pas s'adapter à la contraction thermique différentielle des matériaux, les basses températures peuvent également affecter les matériaux par contraction thermique, provoquant alors d'importantes contraintes thermiques. Le coefficient d'expansion thermique dépend de la température. Pour de nombreux matériaux refroidis à des températures cryogéniques, plus de 90 % de la contraction totale aura déjà eu lieu jusqu'à 77 K. Le coefficient s'élève à environ 0,3 % pour les alliages à base de fer, à environ 0,4 % pour l'aluminium ou à plus de 1 % pour de nombreux plastiques [5, 12]. Les réservoirs ou les tuyaux cryogéniques doivent tenir compte de cette contraction afin d'éviter d'importantes contraintes thermiques.

Dans les systèmes cryogéniques, il convient d'utiliser des matériaux présentant une résistance et une ductilité suffisamment élevées et fonctionnant bien à basse température. Ceux-ci incluent notamment l'aluminium et la plupart de ses alliages, le cuivre et ses alliages, le nickel et certains de ses alliages, ainsi que les aciers inoxydables austénitiques.

Pour de nombreux matériaux, la chaleur spécifique dépend fortement de la température sous 200 K. Ainsi, il faut beaucoup moins de chaleur pour augmenter la température d'un corps à une température cryogénique qu'à une température ambiante. Exemple : la capacité thermique de l'aluminium passe d'environ 950 J/(kg·K) à température ambiante à moins de 10 J/(kg·K) à 20 K.

4.2 Problèmes physiologiques liés à l'hydrogène cryogénique

Non toxique, non acide et non cancérogène, l'hydrogène est considéré comme un simple asphyxiant sans valeur limite de seuil ni valeur LD50 (dose létale à 50 %) établie [12].

La vaporisation de l'hydrogène liquide libéré affecte la composition de l'atmosphère, en particulier dans les zones (partiellement) confinées, entraînant un risque d'asphyxie. L'énorme rapport d'expansion entre la forme liquide et la forme gazeuse à température ambiante, combiné à la condensation de l'O₂ de l'air ambiant et à la combustion des mélanges inflammables H₂-air, entraîne une dilution importante de l'atmosphère locale. La NASA considère qu'une fraction volumique d'oxygène inférieure à 19,5 % est dangereuse pour l'homme ; une fraction inférieure à 8 % est mortelle en quelques minutes (Tableau 2). Les niveaux d'alarme sont généralement fixés à 19 % d'oxygène.

Tableau 2. Impact sur l'homme d'une atmosphère dont la teneur en oxygène diminue.

Teneur en oxygène dans l'air (%)	Symptômes
~21 - 19	Aucun
~19 - 15	Réduction des temps de réaction, sans effets visibles
~15 - 12	Respiration lourde, rythme cardiaque rapide, troubles de l'attention ou de la coordination
~12 - 10	Vertiges, manque de discernement, mauvaise coordination musculaire, fatigue rapide, lèvres légèrement bleutées
~10 - 8	Nausées, vomissements, incapacité à bouger, perte de connaissance suivie du décès
~8 - 6	Lésion cérébrale au bout de 4 à 8 minutes, décès dans les 8 minutes
< 6	Coma au bout de 40 secondes, insuffisance respiratoire, décès

Le contact direct avec l'hydrogène liquide ou avec des surfaces à très basse température provoque des « brûlures » cryogéniques similaires aux brûlures thermiques. Les tissus vivants gèlent, sauf pendant de très brèves périodes de contact où la différence de température entre le cryogène et la peau est encore élevée (régime d'ébullition du film) et le transfert de chaleur faible. Le gel de la peau sur une surface froide peut entraîner de graves lésions au moment du retrait. Une exposition prolongée de la peau à l'hydrogène froid peut entraîner des gelures. Le principal symptôme est une douleur locale de courte durée. Les tissus gelés sont indolores et semblent cireux, d'une couleur pâle blanchâtre ou jaunâtre. La décongélation des tissus gelés peut provoquer une douleur intense. Il est également possible qu'un choc thermique se produise. L'inhalation prolongée de vapeurs ou de gaz froids peut provoquer de graves lésions pulmonaires. Les yeux sont tout particulièrement sensibles au froid. Une exposition prolongée à des températures froides suite à un déversement important fait baisser la température corporelle, ce qui entraîne une hypothermie, un dysfonctionnement des organes et une dépression respiratoire [5].

En raison de la nature non toxique de l'hydrogène, les déversements accidentels d'hydrogène liquide ne présentent pas de risques environnementaux importants.

4.3 Inflammation immédiate d'une libération de LH₂ sous pression

L'inflammation immédiate d'un jet de LH₂ à haute pression semble être similaire à celle d'un jet d'hydrogène gazeux à haute pression, avec des effets de surpression dus à l'inflammation. Des travaux ont montré que la loi de similitude pouvait être appliquée aux libérations cryogéniques non enflammées, de même que les corrélations de flamme-jet développées pour les libérations gazeuses [13].

Cours 5 : Hydrogène liquide

4.4 Inflammation retardée d'une libération de LH₂ sous pression

La densité plus élevée de la vapeur d'hydrogène saturée à basse température peut entraîner l'écoulement horizontal ou vers le bas du nuage d'hydrogène suite à la libération immédiate de l'hydrogène liquide (ceci doit être pris en compte lors de l'intervention sur le lieu de l'accident). En général, la condensation de l'humidité atmosphérique ajoute également de l'eau au nuage de mélange, ce qui le rend visible et encore plus dense.



Figure 7. Libération à grande échelle de LH₂ et inflammation retardée (5 bar - 12 mm ; projet PRESLEY - HSE).

En raison de la densité élevée du liquide et de sa vaporisation à température ambiante, le nuage inflammable est beaucoup plus important que le nuage induit par une libération d'hydrogène gazeux (Figure 7). Ainsi, les conséquences en cas d'inflammation de ce nuage inflammable peuvent être plus importantes en termes d'intensité et de distance des effets. Dans certaines conditions, si la pression est suffisamment faible ou si le diamètre de libération est suffisamment grand, outre le jet d'hydrogène, un phénomène de condensation (formation de gouttelettes d'hydrogène tombant sur le sol et induisant une nappe d'hydrogène) peut avoir lieu. Dans de tels cas, il est difficile de savoir quel phénomène (entre le jet et la nappe) aura les conséquences les plus importantes en cas d'inflammation, ou quelles seront les conséquences de la combinaison de ces deux phénomènes physiques.

4.5 Vaporisation d'une nappe d'hydrogène cryogénique

Un déversement d'hydrogène liquide peut provoquer la formation d'une nappe. L'hydrogène liquide se vaporise et forme un nuage inflammable d'un volume important. Le vent a un impact significatif sur la propagation et la dispersion de ce nuage. En 2020, des expériences de nappe à petite échelle ont été réalisées par le Karlsruhe Institute of Technology. Elles n'ont pas abouti à l'inflammation spontanée de la nappe d'hydrogène liquide. Cependant, une inflammation forcée (étincelle) au-dessus de la nappe a mis en évidence l'importance des caractéristiques du sol sur les effets de la déflagration. Le sable et le béton entraînent le même comportement, mais les graviers aggravent les conséquences.

Cours 5 : Hydrogène liquide

De plus, les premières simulations réalisées en présence d'une fosse de rétention (visant à limiter la propagation du liquide) soulignent l'impact important de cette configuration sur le taux de vaporisation. En présence d'une fosse de rétention, le taux de vaporisation du LH₂ est considérablement réduit, ce qui se traduit par un nuage dispersé de plus petite taille et de plus longue durée. Le nuage dispersé issu du scénario de libération sans fosse de rétention a tendance à se propager à une plus grande hauteur par rapport au sol et à disparaître rapidement. Ces résultats doivent être confirmés par des calculs supplémentaires ainsi que par des comparaisons avec d'autres expériences à venir.

4.6 Explosion d'un nuage de vapeur non confiné

En cas de déversement de LH₂ sur un site industriel, un nuage H₂/air froid et réactif est susceptible de se former. En cas d'inflammation, les flammes peuvent interagir avec les obstacles (vaporisateur, support de tuyauterie, végétation), ce qui peut entraîner leur intensification, voire la transformation de la déflagration en détonation dans le pire des cas.

4.7 Phénomène BLEVE

Le phénomène BLEVE (explosion de vapeurs en expansion provenant d'un liquide en ébullition) est un événement associé à la défaillance catastrophique d'un réservoir sous pression contenant un liquide stocké à une température supérieure à sa température de saturation à la pression atmosphérique. Lors de la défaillance, une partie du liquide se transforme en vapeur, ce qui entraîne une surpression. L'inflammation du contenu libéré produit une importante boule de feu qui permet de déterminer la plage de danger. Ce danger concerne donc le LH₂ qui, bien que stocké de manière cryogénique, se trouve également à une pression modeste. Bien que les réservoirs de LH₂ soient conçus pour se décharger en toute sécurité en cas de perte du vide d'isolation, la défaillance ou le blocage de ce système pourrait conduire au phénomène BLEVE ; un incendie pourrait également augmenter la pression et provoquer le phénomène BLEVE ainsi qu'une boule de feu en raison de l'évacuation inappropriée de la pression.

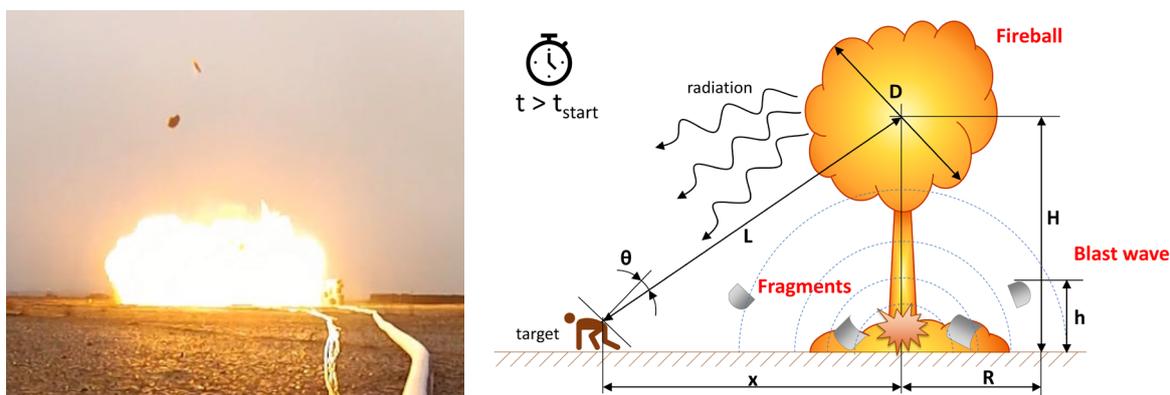


Figure 8. Conséquences principales du phénomène BLEVE (photo : phénomène BLEVE sur un réservoir de GNL) [17].

De nombreuses études expérimentales et analytiques sur le phénomène BLEVE sont disponibles pour des substances telles que le butane, le propane, le GNL, etc. [14]. En revanche,

Cours 5 : Hydrogène liquide

peu d'études ont été menées sur l'éventualité et les conséquences du phénomène BLEVE lié au LH₂. Une étude [15] a tenté de définir une corrélation permettant d'évaluer le volume de la flamme produite par l'inflammation du mélange hydrogène-air créé à partir de déversements d'hydrogène liquide dans la plage 2,8 ℓ-89 ℓ. Le volume de la flamme s'est avéré proportionnel au volume d'hydrogène liquide (ℓ), le coefficient de proportionnalité s'élevant à 750. Les auteurs ont publié une corrélation permettant de définir la hauteur et la largeur d'une boule de feu en fonction de la masse m_{LH_2} d'hydrogène liquide :

$$H_{max} = W_{max} = 8.056 \sqrt{m_{LH_2}} \quad (6)$$

La corrélation de la taille des boules de feu a été mise à jour d'après les travaux de la référence [15], afin d'ajuster au mieux les expériences et de calculer les distances de sécurité pour la rupture d'un réservoir de stockage d'hydrogène liquide dans le contexte d'un incendie à ciel ouvert [16]. Les références [17, 18] proposent des modèles analytiques et théoriques permettant d'évaluer les conséquences du phénomène BLEVE en termes de pression et de risques thermiques.

En 1996, une série d'expériences a été menée pour étudier les risques potentiels liés à la rupture des réservoirs de LH₂ [19]. Dans le cadre de ces essais, un réservoir à simple paroi d'un volume de 120 ℓ a été utilisé. Au total, dix essais ont été réalisés. La masse d'hydrogène était comprise entre 1,8 et 5,4 kg. La pression maximale dans le réservoir s'élevait à 1,13 MPa. Les réservoirs se sont rompus en raison de la charge perforante observée le long de leur circonférence. La charge a duré environ 2 millisecondes et n'a pas beaucoup contribué à l'explosion. Les caractéristiques de la dynamique de pression de l'onde de choc ont varié d'un essai à l'autre en fonction de la manière dont les différentes contributions ci-après ont eu lieu (successivement ou simultanément) :

- Explosion de la charge perforante ;
- Vaporisation spontanée de la fraction liquide suite à la rupture du réservoir et l'expansion soudaine de l'hydrogène gazeux dans le réservoir ;
- Accélération des flammes et expansion des produits de combustion issus des mélanges hydrogène/air.

Une surpression maximale d'environ 50 kPa a été mesurée à 3 m de distance du réservoir. En fonction de la pression du réservoir, la boule de feu a atteint un diamètre maximal variant entre 6 et 15 m. La boule de feu a atteint une hauteur maximale au-dessus du sol variant entre 16 et 20 m avant de s'éteindre au bout d'environ 4 secondes.

4.8 Phénomène de transition de phase rapide

La libération involontaire d'hydrogène liquide sur de l'eau peut conduire à la vaporisation soudaine et violente de l'hydrogène liquide ; c'est ce que l'on appelle la transition de phase rapide. Dans le cadre du projet PRESLHY, le Health and Safety Executive a cherché à déterminer si des transitions de phase rapides et les effets de pression associés étaient

Cours 5 : Hydrogène liquide

susceptibles d'être observés lorsque de l'eau provenant d'arroseurs ou de tuyaux était appliquée sur de l'hydrogène liquide dans un bac mesurant 800 × 800 mm × 100 mm. L'équipement expérimental (Figure 9) comprenait des transducteurs de pression permettant de détecter toute surpression et d'évaluer la transition de phase rapide.



Figure 9. Installation expérimentale pour l'étude de la transition de phase rapide. À gauche : pulvérisation d'eau globale provenant d'arroseurs. À droite : application d'un jet d'eau au centre du bac (à droite).

Comme l'ont montré les expériences réalisées avec les arroseurs, la majeure partie de la vapeur a été produite en environ 30 secondes (Figure 10).



Cours 5 : Hydrogène liquide

Figure 10. Production de vapeur au bout de 5, 10, 20 et 30 secondes d'impact de la pulvérisation d'eau.

Au cours des expériences impliquant des arroseurs et des systèmes à jet d'eau, aucune surpression significative n'a été enregistrée et aucun signe de transition de phase rapide n'a été observé. Dans le cas de l'essai impliquant des arroseurs, une quantité non négligeable de glace s'est formée et déposée dans le bac. Les relevés de température suggèrent que de l'air condensé s'est accumulé au fond du bac. Au contraire, à la fin de l'essai impliquant des jets d'eau, il n'y avait aucune trace de glace dans le bac. L'eau a probablement déplacé l'hydrogène liquide si rapidement qu'il n'a pas eu le temps de geler. Les essais ont mis en évidence une augmentation du taux de vaporisation du LH_2 , ce qui, en cas d'inflammation, pourrait avoir de graves conséquences.

4.9 Risques purement cryogéniques

- **Fragilisation des matériaux**

Les températures cryogéniques peuvent réduire la résistance de la structure des matériaux jusqu'à provoquer des défaillances irréversibles.

- **Solidification des composants de l'air**

En cas de libération de LH_2 ou d' H_2 froid, il est possible que des particules solides (gel de l'eau et du CO_2) et/ou des gouttelettes de LH_2 et de condensat d'air (frottement et rupture) s'enflamment.

- **Risques liés au froid extrême**

Les liquides cryogéniques ainsi que les vapeurs et gaz froids associés peuvent produire des effets similaires à ceux d'une brûlure thermique sur la peau. De brèves expositions qui n'affectent pas la peau du visage ni des mains peuvent endommager des tissus délicats tels que les tissus oculaires. L'exposition prolongée de la peau ou le contact avec des surfaces froides peut provoquer des engelures. La peau paraît jaune et cireuse. Au départ, la personne concernée ne ressent pas de douleur puis, lorsque les tissus gelés dégèlent, la douleur est intense.

La peau non protégée peut adhérer au métal refroidi par des liquides cryogéniques. La peau peut alors se déchirer lorsqu'on la tire. À basse température, même le contact avec des matériaux non métalliques peut s'avérer dangereux. L'inhalation prolongée d'air extrêmement froid risque d'endommager les poumons.

- **Risque d'asphyxie**

Lorsque les liquides cryogéniques se transforment en gaz, ce dernier est très froid et généralement plus lourd que l'air. Ce gaz froid et lourd ne se disperse pas très bien et peut s'accumuler à proximité du sol. Même si ce gaz n'est pas toxique, il déplace l'air. Lorsqu'il n'y a pas suffisamment d'air ou d'oxygène, cela peut entraîner une asphyxie, voire la mort. Dans les espaces clos ou confinés, le manque d'oxygène constitue un grave danger.

Cours 5 : Hydrogène liquide

De petites quantités de liquide peuvent s'évaporer et former de très grands volumes de gaz. Par exemple, un litre d'hydrogène liquide se transforme en 848 litres d'hydrogène gazeux lorsqu'il est réchauffé à température ambiante.

5. Libération cryogénique

Les processus de libération et de diffusion ultérieure d'un gaz dépendent fortement de son état thermodynamique pendant le stockage. En cas de défaillance complète du réservoir de stockage, les gaz sous pression forment un jet libre ou sont libérés de manière instantanée. En cas de stockage cryogénique, la substance sera libérée, en fonction de l'emplacement de la fuite, sous forme de vapeur saturée ou de liquide qui commence à se vaporiser immédiatement. Les paramètres à prendre en compte sont l'expansion du nuage de vapeur inflammable, la hauteur qu'il peut atteindre, le temps nécessaire pour qu'il soit suffisamment dilué sous les limites d'inflammabilité et la quantité totale de combustible dans le nuage.

5.1 Libérations en une seule phase

Les libérations d'hydrogène cryocomprimé ont fait l'objet d'expériences à des températures de 50, 200 et 300 K et à des pressions allant jusqu'à 90 MPa [20]. Le diamètre des libérations était compris entre 0,2 et 1 mm. Les résultats ont montré que, pour une température d'alimentation décroissante, le débit de fuite et la concentration en hydrogène augmentaient. Les résultats de la distribution de l'hydrogène ont été utilisés pour établir une relation empirique permettant de déterminer la distance de concentration de 1 % sur la base du débit massique de l'hydrogène.

L'Université d'Ulster a analysé l'applicabilité des buses théoriques [21] dans les simulations de mécanique des fluides numérique afin de prédire la décroissance de la concentration dans les jets cryogéniques sous-détendus (PRESLHY D3.2, 2021). Le modèle de mécanique des fluides numérique a mis en œuvre une approche RANS ainsi qu'une modélisation κ - ε réalisable de la turbulence. Pour une pression de libération allant jusqu'à 0,5 MPa et une température comprise entre 50 et 61 K, les résultats de la simulation concordent avec ceux des expériences abordées dans la référence [22] (Figure 11). Les résultats relevant de la mécanique des fluides numérique ont montré que, pour le scénario donné, la présence d'un co-écoulement d'air dans le jet n'affectait pas la décroissance axiale de l'hydrogène. Lorsqu'elle a été modifiée dans la plage expérimentale de 2 à 8 m/s, la vitesse d'extraction au niveau de la hotte n'a pas eu d'incidence sur les résultats.

Cours 5 : Hydrogène liquide

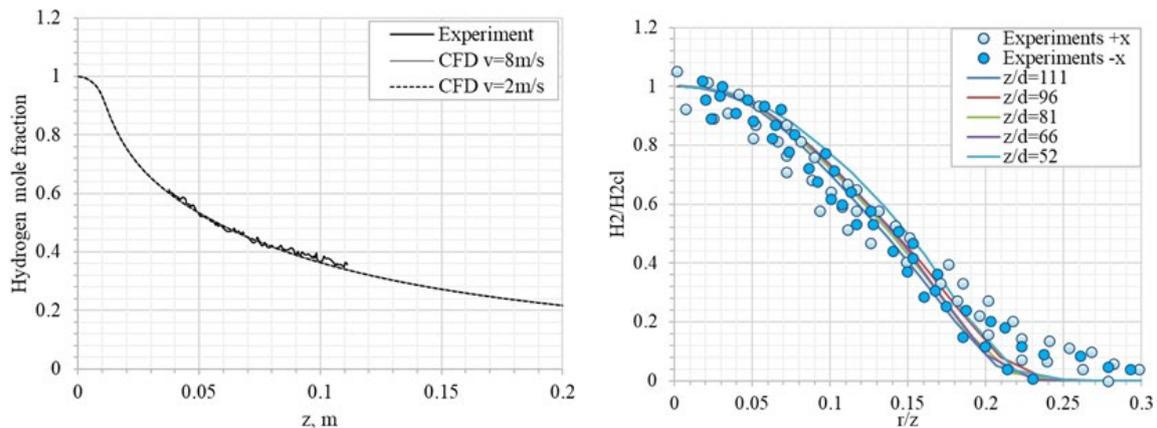


Figure 12. Concentration en hydrogène le long de l'axe du jet (à gauche) et distance radiale normalisée (à droite) : résultats de la simulation par rapport à ceux des expériences pour $T = 61\text{ K}$, $P = 0,2\text{ MPa}$, et $d = 1,25\text{ mm}$.

Le transfert thermique à travers la paroi d'un tuyau non isolé reliant le système de stockage à la buse peut avoir une incidence considérable sur les propriétés du débit cryogénique au niveau de la buse. L'Université d'Ulster a réalisé une étude numérique à ce sujet (PRESLHY D3.2, 2021). Les résultats ont montré que, même dans un tuyau de libération de seulement 60 mm exposé à la température de l'air ambiant externe, le transfert thermique pouvait entraîner une diminution de 9 % du débit massique de l'hydrogène ainsi qu'un changement significatif de la température et des propriétés du débit au niveau de la buse.

5.2 Libérations en plusieurs phases

Des expériences ont été menées sur des libérations d'hydrogène cryogénique à écoulement réduit à travers une buse convergente-divergente elliptique présentant un diamètre de col de 2,934 mm [23]. Les conditions de stagnation de l'hydrogène examinées correspondaient à un régime liquide sous-refroidi. Les pressions étaient comprises entre 1,29 et 5,89 MPa et les températures entre 27,2 et 32,3 K. Plusieurs études de modélisation ont utilisé les expériences de la NASA pour évaluer la capacité des modèles de libérations en plusieurs phases à prédire le débit massique et les propriétés de l'hydrogène au niveau de la buse.

Un modèle homogène de flash hors équilibre (HNEM) tenant compte de la surchauffe du liquide par le biais d'un paramètre « hors équilibre » constant a été utilisé [24, 25]. Cette approche met en œuvre l'équation d'état de l'institut NIST [26]. Les calculs ont fait état de flux de masse systématiquement plus importants que ceux mesurés dans le cadre des expériences, avec une variation de 10 %. Le modèle d'équilibre homogène (HEM) a été utilisé pour modéliser les libérations de la NASA [27, 28]. Dans ce cas, l'équation d'état de l'institut NIST a également été utilisée et le débit massique a été prédit avec une précision de 10 %.

6. Combustion

6.1 Jets enflammés cryogéniques

6.1.1 Charges thermiques

Les risques thermiques liés aux jets enflammés d'hydrogène cryogénique ont fait l'objet de plusieurs études expérimentales. Les travaux de Friedrich et al. [29] ont analysé des libérations d'hydrogène enflammées présentant une pression absolue allant jusqu'à 3,5 MPa ainsi que des températures comprises entre 34 et 65 K. Un niveau de rayonnement allant jusqu'à 10 kW/m² a été enregistré à 0,75 m du jet enflammé. Selon les critères de nocivité publiés [30], une personne souffrirait de brûlures au deuxième degré si elle était exposée à cette distance du jet enflammé pendant 20 secondes. Les laboratoires américains Sandia (SNL) ont mesuré le flux thermique radiatif de jets enflammés cryogéniques pour des températures de libération allant jusqu'à 37 K et des pressions allant jusqu'à 0,6 MPa [31]. Les expériences ont montré que pour un même débit massique, la diminution de la température de libération entraînait l'augmentation du flux thermique radiatif. La longueur de flamme correspondait bien à la racine carrée du nombre de Reynolds.

Saffers et al. [32] ont suggéré une corrélation sans dimension permettant de déterminer la longueur de flamme des jets enflammés d'hydrogène détendus et sous-détendus. Cette corrélation a été validée pour les jets enflammés présentant une pression comprise entre 1 et 90 MPa et une température comprise entre 187 et 300 K. Dans la référence [33], la plage de validation de la corrélation a été élargie aux températures de libération comprises entre 46 et 295 K et aux pressions de libération absolues comprises entre 0,2 et 0,6 MPa.

Différentes expériences réalisées par les laboratoires SNL [31] ont été utilisées pour valider un modèle de dynamique des fluides numérique (CFD) permettant de simuler la longueur de flamme et le flux thermique radiatif des jets enflammés d'hydrogène cryogénique présentant une pression absolue allant jusqu'à 0,5 MPa et une température comprise entre 48 et 82 K [34]. Pour de tels jets enflammés, la dose thermique a été évaluée dans la référence [34]. Les différents essais ont permis de conclure que, pour ne pas subir de brûlures au premier degré, une personne ne devait pas être exposée à 0,5 m de l'axe de la flamme pendant plus de 30 secondes. Dans le cadre du projet PRESLHY (PRESLHY D5.2, 2021), l'Université d'Ulster a étendu la validation du modèle de mécanique des fluides numérique aux jets enflammés d'hydrogène cryogénique horizontaux présentant des pressions allant jusqu'à 2 MPa, en comparaison avec les expériences menées par Breitung et al. [35]. Les résultats numériques ont permis de mieux comprendre les risques thermiques liés aux jets enflammés horizontaux et les distances associées aux niveaux « sans danger » pour les personnes. Il s'avère que la flottabilité des produits de combustion a un effet positif sur la réduction de la distance « sans danger » définie par la température le long de la direction de la libération. Cette distance est passée de $x = 3,5 \times L_f$ pour les jets enflammés verticaux à $x = 2,2 \times L_f$ pour les jets enflammés horizontaux (L_f correspondant à la longueur de flamme). Par rapport à la distance de sécurité définie par la

Cours 5 : Hydrogène liquide

température, le rayonnement thermique a conduit à des distances « sans danger » plus longues dans la direction du jet ($x = (3,0-3,2) \times L_f$). L'Université d'Ulster a élaboré un outil réduit permettant d'évaluer le flux thermique radiatif dans l'environnement des jets enflammés d'hydrogène provenant de libérations verticales et horizontales d'hydrogène à température ambiante et cryogénique (PRESLHY D6.5, 2021). Cet outil réduit est fondé sur le modèle de rayonnement de flamme multi-source pondéré élaboré par [36] et élargi par [37] aux fins de l'application aux flammes à grande échelle. La prédiction du flux thermique radiatif dépend de l'évaluation de la fraction radiante X , qui correspond au rapport entre l'énergie effectivement émise par la flamme sous forme de rayonnement et l'énergie chimique associée au flux de combustible, sur la base de la corrélation suivante [38] :

$$X = 0.08916 \log_{10}(t_f \cdot \alpha_f \cdot T_{ad}^4) - 1.2172 \quad (7)$$

L'Université d'Ulster a adapté le modèle pour y inclure l'évaluation de la longueur et de la largeur de flamme par le biais de la corrélation sans dimension validée par rapport aux libérations cryogéniques de la référence [33]. Elle a également étendu la plage de validation aux jets enflammés d'hydrogène présentant une pression comprise entre 0,2 et 90 MPa et une température comprise entre 48 et 315 K.

6.1.2 Charges de pression dues à une inflammation retardée

Un décalage entre le début de la libération et l'inflammation du mélange inflammable dans le jet d'hydrogène hautement turbulent peut donner lieu à des pressions de déflagration importantes. Lors d'expériences portant sur l'inflammation retardée de libérations à température ambiante et à une pression de jaillissement de 40 MPa, une surpression allant jusqu'à 20 kPa a été observée à une distance de 4 m [39]. Plusieurs études expérimentales sur les libérations d'hydrogène dans l'air ambiant ont montré que la surpression de l'onde de choc dépendait des conditions de libération, c'est-à-dire de la pression et du diamètre de l'orifice, ainsi que des paramètres d'inflammation, c'est-à-dire du délai et de l'emplacement [40, 41].

L'étude de Friedrich et al. [42] présente des expériences portant sur l'inflammation retardée de libérations d'hydrogène pour une pression allant jusqu'à 3,5 MPa, des températures de libération comprises entre 34 et 65 K et des diamètres de buse compris entre 0,5 et 1,0 mm. La distance d'inflammation maximale a été observée pour l'emplacement correspondant à 7 % en volume d'hydrogène dans l'air. La distance maximale de retour de flamme a été observée pour une concentration en H₂ de 9 % en volume. Cela s'avère légèrement inférieur à la distance maximale liée aux libérations à température ambiante, qui peut être observée pour une concentration de 11 %. Au cours des essais, les niveaux sonores mesurés se sont avérés inférieurs à 120 dB(A).

Dans le cadre du projet PRESLHY, l'Université d'Ulster a élaboré une corrélation technique afin de prédire la surpression maximale que pourrait produire un jet d'hydrogène pour une pression de stockage et un diamètre de libération donnés (PRESLHY D6.5, 2021). L'analyse

Cours 5 : Hydrogène liquide

de similitude a été effectuée afin d'établir une corrélation. La surpression sans dimension produite par l'inflammation retardée de libérations d'hydrogène à un endroit arbitraire, $\Delta P_{\text{exp}}/P_o$, est corrélée au paramètre sans dimension composé du produit du rapport de la pression de stockage sans dimension, P_s/P_o , et du carré du rapport du diamètre de libération à la distance entre le centre du mélange à combustion rapide dans le jet (25 à 35 % en volume) et l'emplacement cible, $(d/R_w)^2$.

6.1.3 Phénomène de pic de pression

Le phénomène de pic de pression (PPP) peut être induit par des libérations d'hydrogène dans des espaces confinés dotés d'une ventilation limitée. Ce phénomène se caractérise par une dynamique de pression transitoire ainsi que par un pic distinctif dépassant la valeur régulière de pression. L'ampleur du pic de pression dépend principalement du taux de libération d'hydrogène, du taux de ventilation et du volume de l'espace. Les phénomènes de pic de pression provoqués par des libérations d'hydrogène à température ambiante ont fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux, analytiques et numériques [43-49]. Dans le cadre du projet PRESLHY, l'Université d'Ulster a étudié le phénomène de pic de pression lié aux libérations enflammées d'hydrogène cryogénique dans un garage par l'intermédiaire de la modélisation numérique (PRESLHY D5.2, 2021).

Pour une pression de stockage constante (11,78 MPa) et une buse de libération fixe (4 mm), lorsque la température de stockage chute de 227 à 100 K, l'hydrogène libéré passe de 11,37 à 23,16 g/s. En conséquence, le pic de pression passe de 20,86 à 42,82 kPa (il double presque).

6.2 Combustion d'une nappe liquide

6.2.1 Phénoménologie

En ce qui concerne les nappes de liquides inflammables brûlant à ciel ouvert, les principaux paramètres sont la vitesse de combustion, la température et la distribution du flux thermique. Pour un nuage de gaz brûlant au-dessus d'une nappe ou d'un réservoir au sol, le transport de chaleur du nuage brûlant vers la nappe est déterminé par la conduction, la convection et le rayonnement qui augmentent respectivement le taux de vaporisation et le taux de régression de la nappe. Le feu issu d'un nuage de vapeur brûlant peut également retourner au point de déversement et continuer à brûler sous la forme d'un feu en nappe. Les risques associés aux feux en nappe dépendent fortement de la taille et de la forme de la nappe, de la vitesse de combustion, de la géométrie de la flamme et du rayonnement thermique.

Pour le taux de régression, deux régimes ont été identifiés en fonction des dimensions de la nappe [8]. Pour les petits diamètres ($D < 0,2$ m), le transport de chaleur par conduction prédomine et le taux de régression diminue à mesure que le rayon augmente (Figure 12).

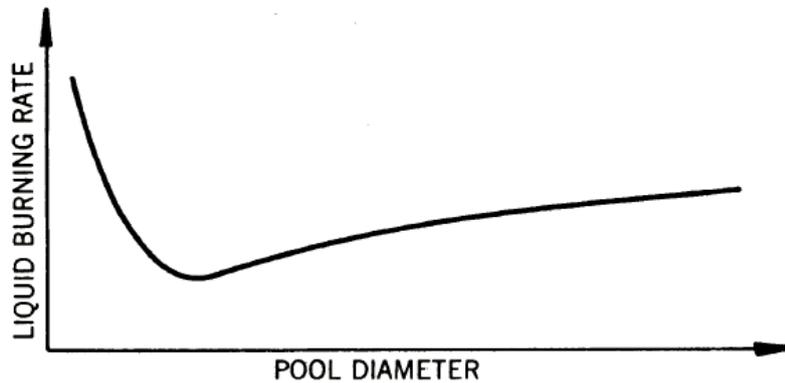


Figure 12. Dépendance qualitative de la vitesse de combustion du liquide en fonction du diamètre de la nappe [8].

Les feux en nappe d'hydrogène liquide sont dynamiques, non homogènes et présentent une structure de flamme pulsée très intermittente. Ce changement cyclique de la hauteur de flamme est principalement dû au mélange turbulent de l'air et à la combustion qui s'ensuit ; en outre, il influe sur la température de la flamme. La hauteur de flamme reflète le risque de rayonnement lié à l'incendie, puisqu'elle est directement liée au transfert thermique de la flamme vers l'environnement. Habituellement, la hauteur de flamme est définie comme la hauteur à laquelle la flamme est présente au moins 50 % du temps.

Le vent a des effets complexes sur la longueur de flamme. Pour les plus petites nappes, une ventilation de meilleure qualité peut améliorer l'entraînement de l'air et donc assurer une combustion plus efficace. Le vent incline la flamme en élargissant la surface de base de la flamme et en modifiant la distribution du flux thermique radiatif. Cette influence peut même améliorer le taux de régression. Pour les grandes nappes, les mesures font état de vitesses de combustion plus élevées. Les très grandes nappes ($D > 5-10$ m) connaissent toutefois une légère diminution, ce qui pourrait s'expliquer par l'existence de plusieurs cellules de combustion distinctes plutôt que d'un seul grand feu en nappe [50, 51].

Concernant les feux en nappe de GNL, les vitesses de combustion et les hauteurs de flamme des nappes situées sur l'eau sont multipliées par 2 par rapport à celles des nappes situées sur un sol ferme [52]. Cela s'explique par le transfert thermique plus important de l'eau vers la nappe, en raison de l'interaction rapide avec l'eau et de la fragmentation de la nappe augmentant la surface de transfert thermique. Cet effet tend à produire des diamètres de nappe plus petits, mais des flammes plus hautes. La surface totale de rayonnement est réduite, car une plus grande partie de la vapeur produite peut s'échapper du panache sans être brûlée.

6.2.2 Travaux expérimentaux

Dans le cadre d'expériences réalisées entre janvier 1958 et décembre 1959, le Bureau des Mines des États-Unis a mesuré les vitesses de combustion des nappes de LH_2 et les a comparées à celles d'autres combustibles liquides [8]. La Figure 13 compare les valeurs régulières des

Cours 5 : Hydrogène liquide

vitesse de combustion du LH₂ et du gaz naturel liquide, qui ont été mesurées dans un réservoir Dewar de 150 mm de diamètre¹.

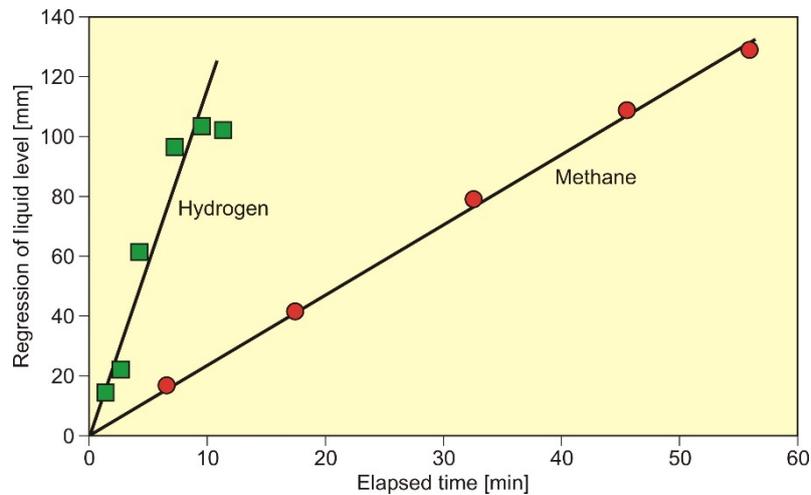


Figure 13. Comparaison des valeurs régulières des vitesses de combustion du LH₂ et du LCH₄ [8].

Pour les tests de déversement et d'inflammation du LH₂, les surpressions ont été mesurées à une distance d'environ 50 m pour 54 à 90 ℓ déposés sur une plaque en acier ou du gravier (reportez-vous à la Figure 14). Comme le montre la Figure 15, les pressions de choc générées dépendent du délai d'inflammation [8]. La pression de choc augmente d'abord avec le délai (jusqu'à 5 à 6 secondes), puis diminue conjointement à la concentration en H₂ dans les nuages de vapeur ascendants et diffusants.



¹ fiole à double paroi en métal ou en verre argenté comportant un vide entre les parois, utilisée pour conserver des liquides à une température bien inférieure à la température ambiante.

Cours 5 : Hydrogène liquide

Figure 14. Inflammation du nuage de vapeur de LH₂ lorsque le vent est faible (pas d'explosion secondaire).

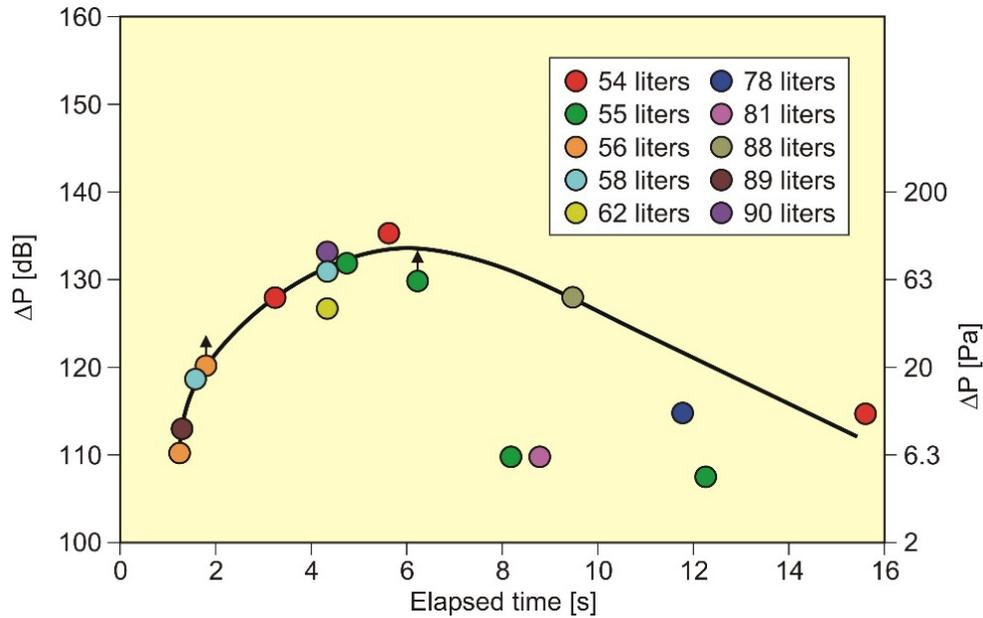


Figure 15. Surpressions mesurées à 49 m de distance suite à l'inflammation du nuage de vapeur au-dessus des nappes de LH₂ en fonction du délai d'inflammation après le déversement [8].

Un délai d'inflammation plus long permet d'accumuler un nuage inflammable plus important et reproduit les phénomènes de nappe liquide/solide lors de libérations de LH₂ non enflammées [53]. L'étendue du nuage inflammable semble correspondre à l'étendue du nuage de vapeur d'eau visible engendré par le nuage d'hydrogène très froid. À mesure que la durée de libération augmentait, la vitesse de flamme est passée de 25 m/s à 50 m/s.

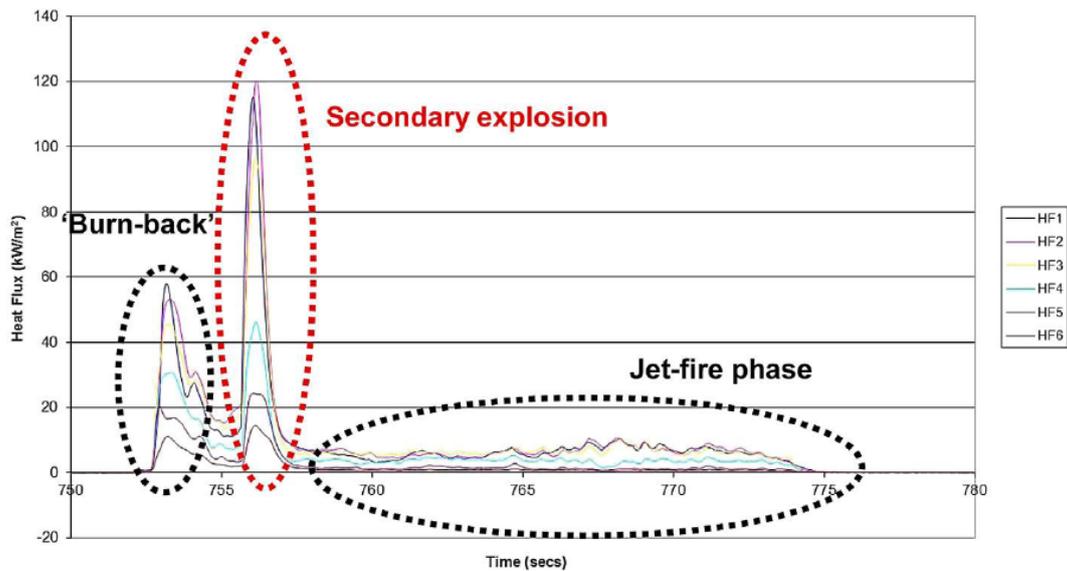


Figure 16. Relevés radiométriques issus d'une libération enflammée associée à une explosion secondaire.

Cours 5 : Hydrogène liquide

Lorsque le nuage inflammable s'est enflammé, il s'est consumé à la source et a ainsi généré un jet enflammé, puis une explosion secondaire a eu lieu au niveau de la nappe liquide/solide. Les différentes phases du nuage brûlant sont mises en évidence dans le tracé radiométrique du test illustré sur la Figure 16. Sur le tracé, le premier pic représente la déflagration initiale du nuage vers le point de libération ou le « retour de flamme » ; le second pic, plus important, représente l'explosion secondaire et la phase radiative plus longue qui suit représente le jet enflammé qui en a découlé.

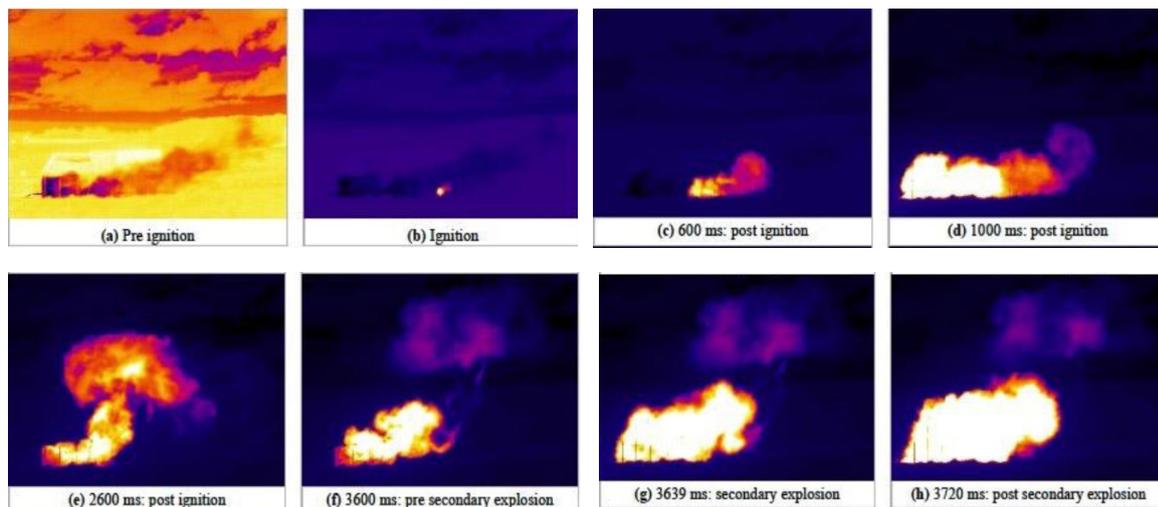


Figure 17. Images vidéo IR du test 6, y compris l'explosion secondaire.

Lors du test 6, l'inflammation a eu lieu au niveau de l'allumeur n° 3 et s'est propagée à travers le nuage horizontal en direction du point de libération. Le front de flamme a accéléré jusqu'à atteindre une vitesse de 50 m/s et a commencé à s'élever une fois l'impulsion perdue. Une fois le nuage de vapeur consumé, un jet de flamme a continué à brûler au niveau du point de libération, comme lors du test précédent. Cependant, environ 3,6 secondes après l'inflammation initiale du nuage, une explosion secondaire a eu lieu au niveau de la nappe liquide/solide (Figure 17, images f-h). Cette explosion secondaire a généré une boule de feu hémisphérique de 8 m de diamètre autour de la nappe solide/liquide et a émis un bruit audible à plus d'un kilomètre et demi de distance. À la suite de l'explosion secondaire observée lors du test 6, d'autres tests ont été effectués pour tenter de reproduire ce phénomène. Toutefois, les conditions météorologiques n'étaient pas les mêmes lors des autres tests que lors du test 6, et aucune explosion secondaire n'a pu être reproduite.

Les expériences menées au cours des 50 dernières années [15, 54-59] montrent que même les déversements très importants de LH₂ n'entraînent pas les situations dangereuses durables qui caractérisent les déversements d'hydrocarbures. La charge thermique produite par un feu en nappe de LH₂ est environ 3 à 3,5 fois inférieure à celle produite par des nappes d'hydrocarbures de taille équivalente.

À ciel ouvert, il n'y a pas non plus de propension à la détonation. Le phénomène le plus dangereux se produit lorsque l'air solidifié s'enrichit en oxygène et entre en contact avec un

Cours 5 : Hydrogène liquide

panache ou un jet d'hydrogène enflammé (par ailleurs relativement modéré). De ce point de vue, une explosion secondaire induite par de l'air solide enrichi en oxygène (comme l'a enregistré le laboratoire HSL lors du test 6) semble être un événement plus dangereux qu'un phénomène BLEVE (si l'on considère qu'un déversement de LH₂ et un phénomène BLEVE se produisent sur un camion-citerne de même taille).

Bien sûr, un phénomène BLEVE qui entraînerait la défaillance du réservoir et le déversement instantané de tout le stock de LH₂ gèlerait l'air environnant. Toutefois, étant donné que la quantité de LH₂ serait dominante (contrairement à un déversement progressif), cet air solide n'aurait pas le temps de s'enrichir en oxygène. Ce dernier étant plus lourd que le LH₂, il serait couvert par le liquide en train de se vaporiser. Les expériences de la NASA et du laboratoire ADL nous ont appris que l'inflammation ou la non-inflammation du liquide n'affectait pas l'évaporation de la nappe de LH₂ ni son taux de régression. Comme l'a montré Urano [58], le seul véritable accélérateur est le contact avec de l'air solide enrichi en oxygène. Toutefois, ce dernier étant couvert par l'hydrogène liquide en cas de BLEVE, il ne participe pas à la combustion tant que la majeure partie du liquide ne s'est pas vaporisée et élevée dans l'atmosphère. Par conséquent, l'air solidifié ne pourrait affecter qu'une quantité relativement faible d'hydrogène. Ce même air solidifié n'étant pas enrichi en oxygène, la probabilité d'« explosion » (qui serait en fait une déflagration rapide) serait faible, comme l'ont montré les expériences du laboratoire HSL.

Le test sans inflammation réalisé par le laboratoire HSL à 86 cm au-dessus du sol n'a pas entraîné de solidification de l'air. Une sorte de « pluie » d'air ou de gouttelettes peut être présente dans le jet. Toutefois, en raison de la teneur en humidité de l'air qui se condense avec l'air dans le panache d'hydrogène froid, le potentiel d'enrichissement de l'air en oxygène est considérablement réduit, voire complètement éliminé. Dans ce cas, l'explosion secondaire ne pourrait pas avoir lieu. Cependant, dans la mesure où le panache d'hydrogène est suffisamment élevé au-dessus du sol et donc non soumis à la friction, il peut se déplacer plus loin que le nuage de vapeur provenant de la nappe de LH₂. Ce scénario présente donc une nouvelle condition qui mérite d'être analysée séparément.

Enfin, l'analyse récente des expériences sans inflammation du laboratoire HSL montre que la boue à base de gaz-liquide sortant de l'orifice de libération se présente sous forme de liquide à deux phases avant même d'atteindre l'orifice. Les calculs suggèrent qu'à la sortie, le composant gazeux s'élève respectivement à 96 % en volume et 31 % en masse. Cela indique que l'analyse des fuites d'hydrogène gazeux (froid) est aussi pertinente que l'analyse des fuites de liquide.

6.3 Déflagration d'un mélange d'hydrogène-air froid

Dans les limites d'inflammabilité, il existe trois régimes de propagation de flamme pour les mélanges gazeux :

- les déflagrations subsoniques lentes ($v < c_t$ - la vitesse de la flamme v est inférieure à la vitesse du son dans les réactifs c_t) ;

Cours 5 : Hydrogène liquide

- les flammes supersoniques rapides ($c_r < v < c_p$ - la vitesse de la flamme est inférieure à la vitesse du son dans les produits c_p , mais supérieure à la vitesse du son dans les réactifs) ;
- les détonations ($v = D_{CJ}$).

La Figure 18 présente les régimes possibles pour les mélanges hydrogène-air à la pression initiale de 0,1 MPa. Les mélanges dont le taux d'expansion σ est inférieur au taux d'expansion critique σ^* ne peuvent pas entraîner d'accélération efficace et seul un régime de combustion subsonique peut être observé. Dans ce cas, les charges de pression caractéristiques sont comprises entre 0,1 et 0,2 MPa pour une pression initiale de 0,1 MPa. Les mélanges présentant un rapport $\sigma > \sigma^*$ peuvent entraîner une accélération efficace ainsi qu'une détonation si la condition $L > 7\lambda$ est vérifiée, L correspondant à la taille caractéristique du domaine combustible et λ à la taille de la cellule de détonation. Dans de tels cas, les charges de pression caractéristiques peuvent varier entre 0,6-0,8 MPa pour les flammes soniques et 2-4 MPa pour les détonations.

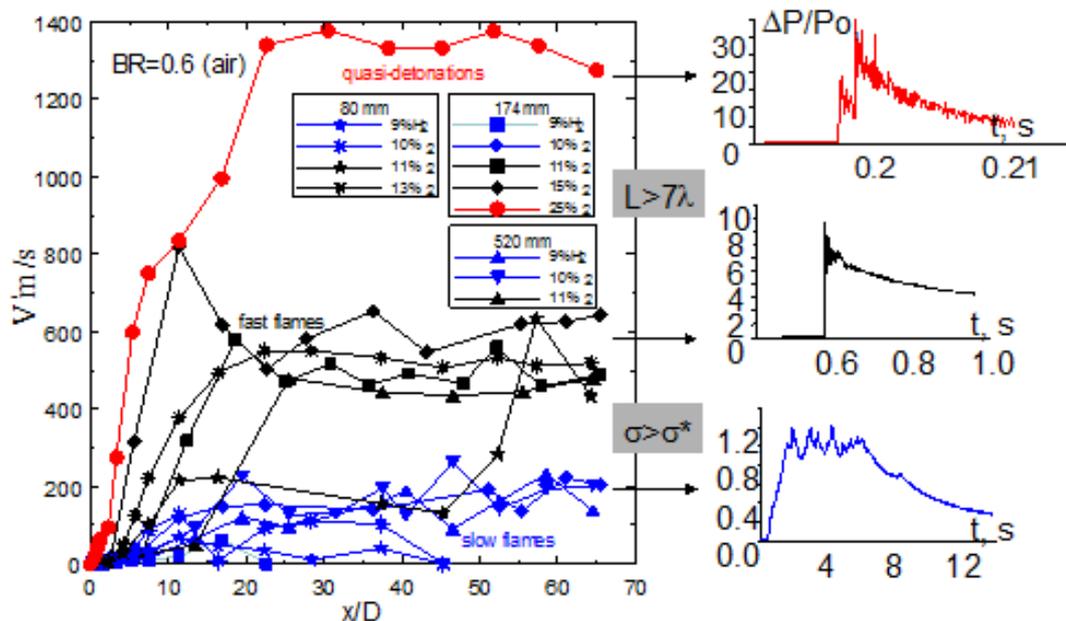


Figure 18. Régimes de combustion pour différents mélanges hydrogène-air ($P = 0,1$ MPa, $T = 293$ K) : les images de droite correspondent aux signaux de pression des différents régimes [60, 61].

Le rapport d'expansion critique σ^* diminue conjointement à l'augmentation de la température initiale T_u et à la diminution de l'énergie globale d'activation E_a (le rapport E_a/T_u diminue) (Figure 19).

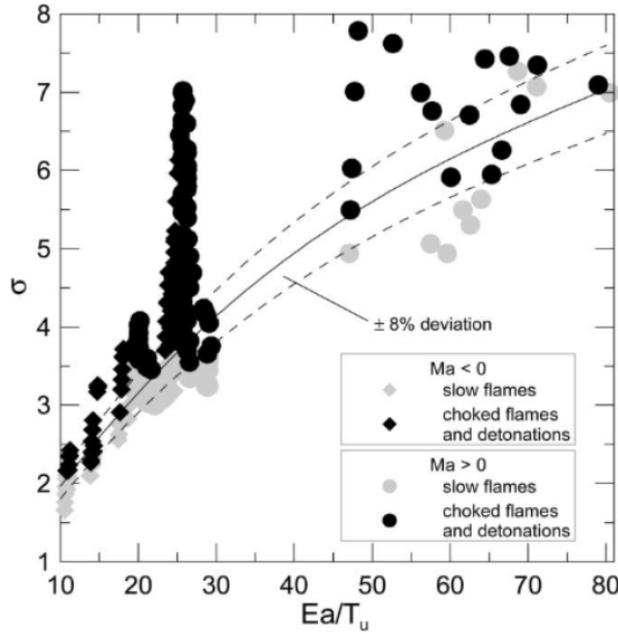


Figure 19. Régime de combustion obtenu en fonction du rapport d'expansion σ et de l'énergie d'activation effective sans dimension, E_a/RT_u , pour les mélanges d'hydrogène et d'hydrocarbures [60].

La Figure 20 (à gauche) illustre l'extrapolation du rapport d'expansion critique σ^* aux mélanges cryogéniques. La Figure 20 (à droite) indique le seuil de concentration en H_2 par mol permettant de faire accélérer la flamme à une vitesse supérieure à la vitesse du son. Cette limite passe de 11 % à 9 % lorsque la température chute de 300 K à 78 K.

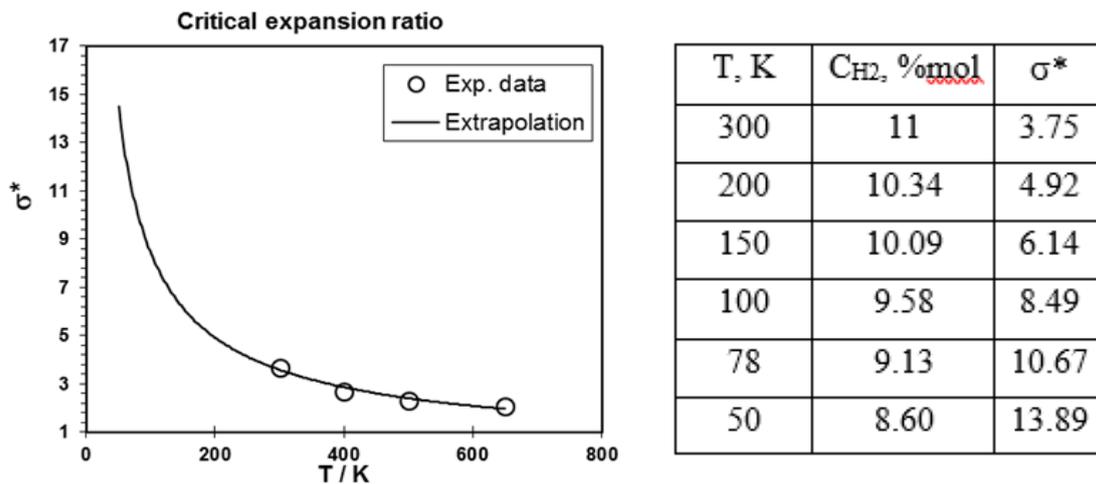


Figure 20. Rapports d'expansion du mélange critique en fonction de la température initiale : extrapolation aux températures cryogéniques (ligne continue) [60].

Dans le cadre du projet PRESLHY, le HSE a mené une vaste campagne expérimentale pour évaluer l'effet de la congestion ou du confinement sur un nuage d'hydrogène enflammé provenant d'une libération de LH_2 et pouvant conduire à la transformation de la déflagration en détonation (TDD). Les mesures expérimentales portaient sur la surpression, le flux thermique

Cours 5 : Hydrogène liquide

et les niveaux de bruit. Au total, 23 essais d'inflammation ont été réalisés sur des libérations de LH₂ provenant d'un camion-citerne à une pression de 1 ou 5 barg et à travers des diamètres de buse de 6 mm, 12 mm et 25,4 mm.

Une structure en acier configurable placée directement sur la trajectoire de la libération a permis de créer des conditions de congestion et de confinement. Les résultats ont montré que l'augmentation de la congestion volumétrique accroissait les surpressions mesurées dans les libérations présentant les mêmes conditions initiales. Dans le cas d'une zone fortement encombrée présentant un rapport de blocage volumétrique et un volume respectivement supérieurs à 4 % et 15 m³, il semble raisonnable d'envisager une explosion de haut niveau ou une transformation de la déflagration en détonation. Les résultats ont également montré qu'une augmentation du stock d'hydrogène pouvait entraîner une inflammation plus importante, soit par le biais de l'augmentation de la pression de libération, soit par le biais d'une buse plus grande. Les conditions ambiantes, et tout particulièrement la vitesse et la direction du vent, ont joué un rôle important dans l'issue de chaque inflammation (Figure 21).



Cours 5 : Hydrogène liquide

Figure 21. Images représentant une rafale soudaine juste avant l'inflammation dans le cadre du test avec libération : $p = 1$ bar, $d = 12$ mm et vitesse du vent = 2 m/s.

7. Technologie de l'hydrogène liquide

7.1 Processus et infrastructures de production d'hydrogène liquide

Pour construire une économie de l'hydrogène, l'un des défis à relever est la mise en place d'une infrastructure de production et d'approvisionnement efficace. La distribution à grande échelle favorise la phase liquide relativement dense du LH₂, mais la liquéfaction souffre encore de faibles rendements énergétiques. Par le passé, le LH₂ était principalement utilisé en tant que carburant de fusée ; un domaine dans lequel la faible efficacité de la production importait peu. Un important programme de liquéfaction de l'hydrogène a été lancé aux États-Unis dans le cadre des programmes spatiaux, ce qui a conduit à la conception et à la construction d'usines de liquéfaction à grande échelle.

La liquéfaction de H₂ est un processus à forte intensité énergétique. L'énergie minimale requise pour la liquéfaction de l'hydrogène (à l'équilibre ortho-para) s'élève à 3,92 kWh d'électricité par kg d'H₂ ou à 0,12 kWh par kWh d'H₂. Les valeurs classiques pour l'ensemble du processus se trouvent toutefois dans la plage de 8 à 14 kWh/kg pour les unités de liquéfaction relativement grandes. La réduction de la consommation d'énergie des liquéficateurs est un sujet de développement actif pour l'industrie du LH₂ (voir le projet IDEALHy FCH JU par exemple).

Les installations à grande échelle sont généralement mises en œuvre selon le processus Claude avec pré-refroidissement au LN₂, ce qui permet d'obtenir des rendements acceptables, du moins pour l'ancienne utilisation en tant que carburant de fusée. Le processus complet comprend une unité de purification initiale, des refroidisseurs externes supplémentaires avec de l'hélium ou des réfrigérants mixtes en tant que fluide de fonctionnement. L'expansion est divisée en 6 étapes et plusieurs convertisseurs ortho-para sont intégrés. Toutes les parties froides sont montées dans une boîte froide dotée d'une bonne isolation thermique, constituée par exemple de perlite.

Au niveau mondial, près de 30 liquéficateurs à grande échelle sont en activité. Leur capacité de production va de 1 à environ 35 tonnes/jour de LH₂ (reportez-vous à la Figure 22, par exemple). La plupart et les plus grandes de ces capacités sont installées aux États-Unis. Dans l'Union européenne et en Asie, notamment au Japon, les capacités de liquéfaction de l'H₂ sont en hausse. En outre, plusieurs liquéficateurs de laboratoire d'une capacité de quelques kg/jour sont en service [62]. Le Tableau 3 dresse la liste des usines de liquéfaction actuellement en activité dans le monde. En outre, le Tableau 4 répertorie les usines de liquéfaction en cours de construction ou dont la mise en service est prévue dans un futur proche.

Cours 5 : Hydrogène liquide



Figure 22. Stations-service de LH₂ Air Liquide (à gauche : Little Town, États-Unis ; à droite : Bécancour, Canada).

Tableau 3. Usines commerciales de liquéfaction de l'hydrogène en activité dans le monde.

Lieu	Opérateur	Capacité (tonnes/jour)	En activité depuis
<i>Europe</i>			
Rozenburg, Pays-Bas	Air Products	5,0	1987
Waziers/Lille, France	Air Liquide	10,5	1987
Kourou, Guyane française	Air Liquide	2,5	1990
Ingolstadt, Allemagne	Linde	4,5	1992
Leuna, Allemagne	Linde	5,3	2007
Total pour l'Europe		27,8	
<i>Amérique</i>			
Ontario, Canada	Linde-Praxair	20	1962
Nouvelle-Orléans, Louisiane	Air Products	34 + 34	1977
Chutes du Niagara, New York	Praxair	38	1981/1989
Sarnia, Ontario	Air Products	29	1982
Bécancour, Québec	Air Liquide	11	1986
Montréal, Québec	Air Liquide	10	1986
Sacramento, Californie	Air Products	5	1986
Magog, Québec	Linde	15	1990
Pace, Floride	Air Products	29	1994
McIntosh, Alabama	Praxair	24	1995
East Chicago, Indiana	Praxair	30	1999
Total pour l'Amérique		279	
<i>Asie</i>			
Pékin, Chine	CALT	0,6	1995

Cours 5 : Hydrogène liquide

Mahendragiri, Inde	ISRO	0,3	1992
Inde	Asiatic Oxygen	1,2	
Inde	Andhra Sugars	1,2	
Ooita, Japon	Pacific Hydrogen Co.	1,9	1986
Kimitsu, Japon	Nippon Steel Corp.	0,2	2004
Sakai (Osaka), Japon	Hydro Edge Co., Ltd.	5,1 + 5,1	2006
Ichihara (Chiba), Japon	Iwatani Industrial Gases Corp	5,1	2009
Shunan (Yamaguchi), Japon	Yamaguchi Liquid Hydrogen Corp	5,1	2013
Harima (Akashi), Japon	Kawasaki Heavy Ind.	4,2	2015
Baïkonour, Kazakhstan	Cryogenmash	4 - 17	~ 1960
Plesetsk, Russie			
Total pour l'Asie		~ 47	
Total mondial		~ 355	

Tableau 4. Usines commerciales de liquéfaction de l'hydrogène en construction ou en projet dans le monde.

Lieu	Opérateur	Capacité (tonnes/jour)	Mise en service prévue
Leuna, 2 ^{ème} usine	Linde	5	2021
Carson, Californie	Air Products	10	2021
La Porte, Texas	Air Products	~ 28	2021
Las Vegas, Nevada	Air Liquide	30	2022
États-Unis	Chart Industries	14 + 14	2022
Haiyan, Chine	Air Products	30	2022
Weinan, Chine		8,5	
Préfecture de Chubu, Japon	Ituchu-Air Liquide	30	~ 2025
Ulsan, Corée du Sud	Hyosung/Linde	35,6	
Changwon, Corée du Sud	Doosan Heavy Ind. / Air Liquide	5	2023
Total		~ 210	

Veillez noter que les Tableaux 3 et 4 sont disponibles dans le document 6.1 - Manuel sur la sécurité de l'hydrogène : chapitre sur la sécurité du LH₂ du projet de recherches prénormatives en matière d'utilisation sécurisée de l'hydrogène liquide (PRESLHY). La consommation d'énergie spécifique A des liquéficateurs d'hydrogène actuels est de l'ordre de 12-15 kWh/kg de LH₂, soit 3 à 4 fois plus que l'énergie minimale requise (3,9 kWh/kg). Cela correspond à une

Cours 5 : Hydrogène liquide

efficacité énergétique (A_{\min}/A) de l'ordre de 25 % à 33 %. Pour une conception de liquéfacteur optimisée, la valeur cible s'élève à 6,2 kWh/kg [63]. L'élaboration de nouveaux matériaux et de nouvelles technologies de compression/d'expansion devrait améliorer l'efficacité. À titre d'exemple, l'usine récemment construite à Leuna, en Allemagne, fait état d'une consommation d'énergie spécifique de 10,3 kWh/kg (compression d'alimentation exclue) [64].

7.2 Stockage et transport de l'hydrogène liquide

7.2.1 Stockage de l'hydrogène liquide

Pour les professionnels, le stockage de l'hydrogène liquide existe déjà depuis longtemps. À ce jour, le stockage d'hydrogène liquide n'existe toutefois pas dans le domaine public. Les réservoirs de stockage de LH₂ peuvent contenir plus d'hydrogène que ceux de GH₂ : à 70 MPa, la capacité volumétrique des réservoirs de LH₂ est de 0,070 kg/L contre 0,030 kg/L pour le GH₂. 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 LH₂ est utilisé dans les stations-service d'hydrogène ainsi que dans les applications liées à l'espace aérien.

Le rapport d'expansion volumique du LH₂ par rapport au GH₂ s'élève à 848. Le LH₂ 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 LH₂, ainsi que les volumes et les poids des réservoirs, sont nettement plus élevés que ceux du GH₂.

Le réservoir de stockage du LH₂ 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 LH₂ représente un défi majeur. L'apport de chaleur inhérent à l'environnement peut entraîner le réchauffement et l'ébullition du LH₂ 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 LH₂ s'évaporent. Ces vapeurs peuvent être libérées par un système de ventilation. L'évaporation du LH₂ peut être provoquée par les facteurs suivants :

- *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.

Cours 5 : Hydrogène liquide

- *Ballotement* : mouvement du LH₂ 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 LH₂ à haute pression passe de camions ou de wagons à un réservoir à basse pression.

Les principaux composants du réservoir de LH₂ embarqué sont présentés sur la [Figure 23](#). Il s'agit notamment des éléments suivants :

- Un réservoir de stockage de LH₂ ;
- Des dispositifs d'arrêt ;
- Un système de gestion de l'évaporation ;
- Des dispositifs de décompression thermique (DDT) ;
- La tuyauterie d'interconnexion (le cas échéant) et les raccords entre les composants susmentionnés.

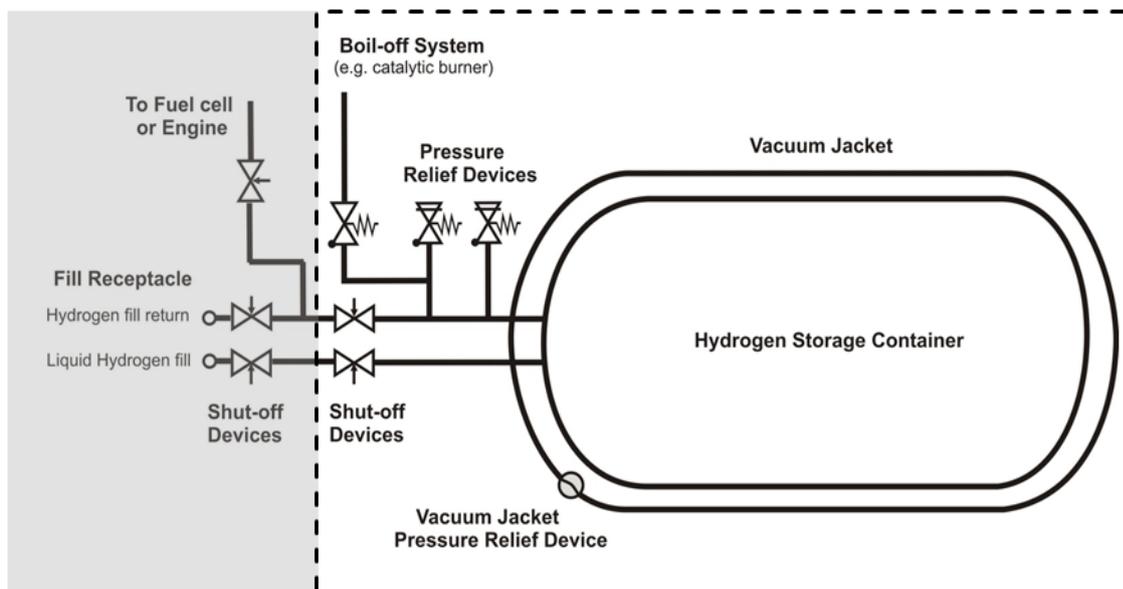


Figure 23. Représentation schématique d'un système de stockage de LH₂ d'après la référence [65]

Certains problèmes de sécurité liés au stockage du LH₂ sont abordés ci-après :

1. La perte de confinement du LH₂. 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 LH₂. Les dépôts solides formés par l'air condensé et le LH₂ peuvent être enrichis en oxygène. Cela

Cours 5 : Hydrogène liquide

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 LH₂ à grande échelle au sein du Health and Safety Laboratory [66].

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.

Contrairement aux réservoirs actuels de LH₂ 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 LH₂ et de GH₂ ;
- l'amélioration potentielle du poids, du volume et des coûts globaux des réservoirs ;
- une énergie théorique de l'hydrogène cryogénique nettement plus faible, associée à l'éclatement du réservoir ;
- des pertes par évaporation plus faibles que pour l'hydrogène liquide et des réservoirs beaucoup plus légers que pour les hydrures métalliques.

Ces éléments de stockage peuvent se trouver en position verticale ou horizontale. Les éléments de stockage fixes cryogéniques présentent un volume de 10 m³ à 300 m³ ainsi qu'une pression interne d'environ 12 bar.



Figure 24. Éléments de stockage d'hydrogène liquide horizontaux et verticaux. (Source Air Liquide).

Cours 5 : Hydrogène liquide

À -253 °C , on utilise des réservoirs sous pression, à double paroi et isolés sous vide pour gérer les grands volumes de stockage ($> 100\text{ m}^3$ de volume d'eau). Ces réservoirs se composent d'un récipient sous pression interne, d'une enveloppe protectrice externe et de perlite comprimée sous vide dans l'espace situé entre le récipient intérieur et l'enveloppe extérieure. La perlite est un verre volcanique amorphe inorganique qui constitue un bon compromis entre le coût et les propriétés d'isolation. Pour les plus petits volumes de stockage ($< 100\text{ m}^3$), on utilise un réservoir sous pression à simple paroi et doté d'un revêtement isolant multicouche.

Dans la plupart des cas, les éléments de stockage de LH_2 sont aériens. Néanmoins, il existe quelques éléments de stockage de LH_2 souterrains, enterrés ou en cavité, tels qu'illustrés et définis sur la [Figure 25](#).

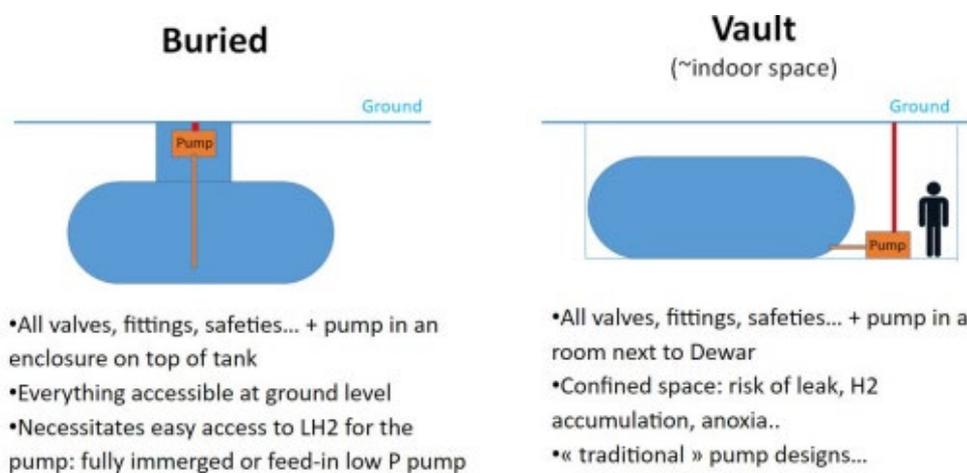


Figure 25. Les deux principales conceptions possibles pour les éléments de stockage de LH_2 souterrains.

La conception « enterrée » est avantageuse en termes de sécurité mais requiert une pompe de LH_2 immergée (à basse ou haute pression), soit une technologie qui n'est pas très bien maîtrisée. La conception « en voûte » évite tout contact direct entre la terre/le remblai et le système grâce à un mur. Elle ne présente pas d'obstacles techniques, mais fait face à des limites en termes de sécurité (fuites, anoxie) ainsi qu'à un coût de travaux de génie civil éventuellement plus élevé.

Tableau 5. Liste des installations de stockage souterraines d'hydrogène liquide connues.

Année	Lieu	Conception	Exploitant de la station
2004	Washington DC	Verticale, dans un manchon	Shell
2005	Londres	En voûte	BP
2007	Munich	En voûte	Total
2010	Berlin	En voûte	NA

Cours 5 : Hydrogène liquide

7.2.2 Cryostat pour applications fixes

Depuis plus de 70 ans, les réservoirs cryogéniques sont couramment utilisés aux fins du stockage et du transport de l'hydrogène liquide. Comme pour le stockage comprimé, il existe deux grandes catégories de réservoirs de stockage de LH₂. Certains cryostats sont destinés aux applications fixes et d'autres aux applications mobiles. Le réservoir illustré sur la Figure 26 est le plus grand réservoir de LH₂ au monde. Il se trouve au Centre spatial Kennedy (KSC) de la NASA, en Floride. Il s'agit d'un réservoir de stockage sphérique (diamètre interne/externe = 18,75/21,34 m), isolé sous vide et à double paroi en perlite (1,3 m d'épaisseur) de 3 800 m³ (3 218 m³ de LH₂). Ce réservoir fonctionne à une pression de 0,62 MPa et présente un taux d'évaporation de 0,025 %/jour.



Figure 26. Réservoir de stockage de LH₂ d'une capacité de 3 800 m³ au Centre spatial Kennedy, en Floride (source : NASA).

À -253 °C, on utilise des réservoirs sous pression, à double paroi et isolés sous vide pour gérer les grands volumes de stockage (> 100 m³ de volume d'eau). Ces réservoirs se composent d'un récipient sous pression interne et d'une enveloppe protectrice externe. Le volume situé entre le récipient interne et l'enveloppe est rempli de perlite comprimée sous vide. La perlite est un verre volcanique amorphe inorganique qui constitue un bon compromis entre le coût et les propriétés d'isolation.

Bien qu'à grande échelle, de nombreux réservoirs présentent une forme sphérique afin de limiter les pertes thermiques vers l'extérieur, les réservoirs de LH₂ sont généralement disposés à l'horizontale sur les sites de production. Sur le site de lancement Ariane de Kourou, en Guyane française, Air Liquide exploite cinq réservoirs semi-mobiles de 320 m³ chacun (0,39 MPa) ainsi qu'un réservoir de 110 m³ (1,1 MPa). La capacité totale s'élève à 22 tonnes. La Figure 27 présente un autre exemple : des réservoirs de stockage de LH₂ au sein de l'usine de liquéfaction de Waziers, en France (unité de liquéfaction = 10 tonnes/jour). Air Liquide

Cours 5 : Hydrogène liquide

exploite quatre réservoirs horizontaux de 250 m³ chacun (diamètre interne/externe = 4,02/5,1 m ; épaisseur de perlite = 500 mm).



Figure 27. Stockage de LH₂ au sein de l'usine de liquéfaction de Waziers.

Les réservoirs modernes destinés à la production d'hydrogène liquide permettent de réduire au minimum les pertes par évaporation [67]. Néanmoins, dans le cadre du stockage au sein de la station-service, on suppose qu'environ 1 % de l'hydrogène liquide est perdu par évaporation [68]. La période de stockage moyenne est estimée à environ trois jours.

Pour les plus petits volumes de stockage (< 100 m³), on utilise également un réservoir sous pression à simple paroi et doté d'un revêtement isolant multicouche. Cette technologie fait l'objet d'une description plus approfondie dans la Section 6.2.4 - Transport de l'hydrogène liquide.

7.2.3 Cryostat pour applications mobiles

Pour le petit cryostat automobile illustré sur la Figure 28, qui présente un volume interne d'environ 100 l, l'absorption de chaleur est ainsi réduite à environ 1 W. Cet apport de chaleur conduit à l'évaporation par l'intermédiaire d'une soupape de limitation de pression. Pour les petits cryostats, l'évaporation équivaut à une perte de 1,5 % de l'énergie stockée chaque jour. Ainsi, une masse stockée type d'environ 7 kg sera perdue en l'espace de deux mois si la voiture n'est pas utilisée.

Cours 5 : Hydrogène liquide

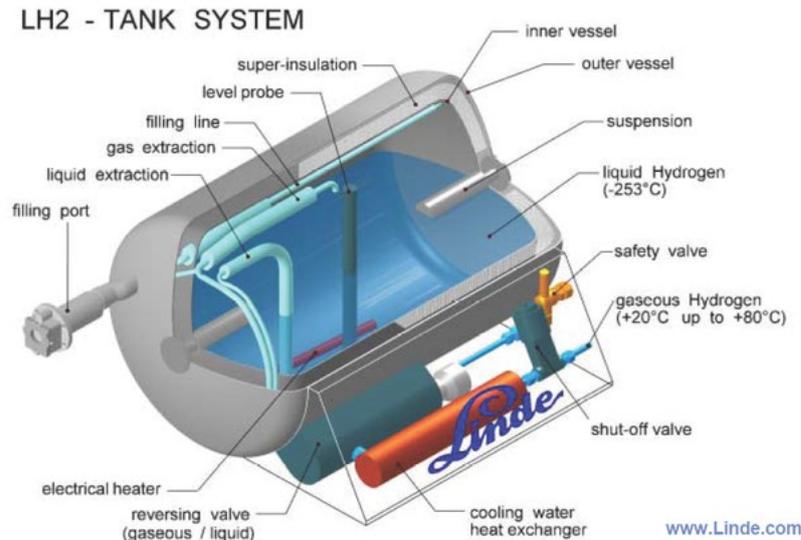


Figure 28. Présentation schématique d'un réservoir de LH₂ destiné à une application automobile (BMW 750h) produit par Magna Steyr (source : Linde).

La gestion de l'évaporation permet de réduire ces pertes ou au moins de réduire le risque associé à la libération d'hydrogène par les moyens suivants :

- la combustion à froid avec de l'air dans des recombineurs catalytiques ;
- le stockage des gaz d'évaporation dans des réservoirs d'hydrure métallique ;
- le recyclage dans le cadre d'une nouvelle liquéfaction ;
- l'utilisation directe de l'énergie, dans une pile à combustible par exemple.

Il ne fait aucun doute que les températures impliquées sont exigeantes, non seulement à l'égard de la conception du stockage proprement dit, mais également à l'égard de la compatibilité de toutes les technologies connexes, telles que les techniques de mesure, les armatures, les soupapes et la tuyauterie.

7.2.4 Transport de l'hydrogène liquide

En fonction de l'échelle et de l'utilisation souhaitée, l'hydrogène comprimé ou l'hydrogène liquide peut être transporté par lots. Malgré les rendements supérieurs liés aux densités plus élevées du LH₂, dans la plupart des cas, l'hydrogène gazeux à haute pression est plus apprécié que l'hydrogène liquide. Cela s'explique par le petit nombre de liquéficateurs disponibles au niveau mondial et par les quantités d'énergie plus élevées requises aux fins de la liquéfaction. Ainsi, l'hydrogène liquide constitue généralement l'option privilégiée pour le transport sur de longues distances.

7.2.4.1 Transport routier

Actuellement, le transport routier d'hydrogène gazeux a lieu au moyen de camions équipés de cylindres en acier d'une capacité maximale de 90 l à une pression de 20 à 30 MPa ou de grands cylindres sans soudure appelés « tubes » d'une capacité maximale de 3 000 l à une pression de

Cours 5 : Hydrogène liquide

20 à 25 MPa. Pour le transport à plus grande échelle, il est possible d'utiliser des pressions de 50 à 60 MPa, voire supérieures. En raison du poids des réservoirs à une pression de 20 MPa, un camion de 40 tonnes transportant de l'hydrogène comprimé ne peut livrer que 400 kg d'hydrogène.

Sur de longues distances, le transport routier est plus intéressant pour l'hydrogène liquide que pour l'hydrogène gazeux. Les remorques d'hydrogène liquide cryogénique peuvent transporter jusqu'à 5 000 kg d'hydrogène et fonctionner jusqu'à 1,2 MPa. Malgré la super isolation de ces camions-citernes, l'hydrogène peut potentiellement s'évaporer à hauteur de 0,5 % par jour pendant le transport. L'hydrogène liquide s'évapore également à hauteur d'environ 5 % dans le cadre du déchargement, lors de la livraison.

Les réservoirs de LH₂ situés sur les remorques sont isolés à l'aide d'une super isolation sous vide. Cette isolation est également utilisée sur les systèmes de tuyauterie de transfert (tuyauterie à isolation multicouche sous vide). La super isolation sous vide est un système d'isolation thermique comprenant les éléments suivants :

- Un espace d'isolation à double enveloppe (espace intermédiaire) dans lequel un vide poussé statique ou dynamique (pour les grands volumes de stockage) limite le transfert thermique par conduction et convection.
- Une couverture composée d'une alternance de couches d'écrans extrêmement réfléchissants (par exemple en aluminium) et d'entretoises isolantes (par exemple Lydall) empêche le transfert thermique par rayonnement et par conduction entre les écrans.
- Pour atteindre un niveau de vide adéquat à basse température par adsorption des gaz résiduels et de l'humidité, un matériau adsorbant (tamis moléculaire) est placé dans l'espace sous vide.

Les deux exemples de remorques de LH₂ de la Figure 29 sont plutôt limités par les dimensions maximales des véhicules de transport. Leur poids avoisine généralement les 25 tonnes métriques lorsque le réservoir est vide, auquel s'ajoute une charge de 2 à 3 tonnes de LH₂.



MAX. GROSS WT.	31,282	LBS.
	14,189	KG.
TARE WT.	24,945	LBS.
	11,315	KG.
WATER CAPACITY	40,232	LBS.
	18,248	KG.

Figure 29. Exemples de transport routier de LH₂ par camion [69].

7.2.4.2 Transport par pipeline

À l'instar des réseaux de gaz naturel qui sont monnaie courante, le transport d'hydrogène à haute pression par le biais de systèmes de pipelines a déjà été mis en œuvre à grande échelle. En revanche, le transport d'hydrogène liquide par pipeline n'a lieu qu'à petite échelle. Les tuyaux destinés au transfert d'hydrogène liquide cryogénique doivent être adaptés à la température extrêmement basse du LH₂ ainsi qu'aux exigences d'isolation connexes. Comme les réservoirs de stockage de LH₂, les pipelines comportent une double paroi et une enveloppe sous vide. Un tuyau de transfert de LH₂ type est donc constitué d'au moins deux tubes concentriques combinés à un matériau de super isolation dans l'espace sous vide. L'acier inoxydable est généralement utilisé pour la conduite interne et des entretoises à faible conduction thermique soutiennent l'enveloppe sous vide. En raison de leur coût élevé qui augmente proportionnellement à la distance, les pipelines de LH₂ ne sont intéressants que sur de courtes distances. Le transfert a lieu via la différence de pression plutôt que via des pompes. Il existe des variantes rigides ou flexibles. Outre les fuites de chaleur, les principaux problèmes

Cours 5 : Hydrogène liquide

sont les contraintes mécaniques imposées à la conduite interne du fait de la contraction/l'expansion, des fluctuations de pression lors du refroidissement ou de l'écoulement à deux phases. Par conséquent, les tuyaux cryogéniques doivent être suffisamment flexibles. À cette fin, il convient de réaliser un acheminement correct et d'utiliser des joints de dilatation.

Pendant la période de refroidissement d'une conduite de LH₂, un écoulement à deux phases se met en place. Comme le montre schématiquement la Figure 30, il est stratifié pour les écoulements horizontaux et présente une couche de vapeur au-dessus du liquide en raison de la vaporisation ainsi qu'une fine pellicule sous la couche de liquide [70]. Ce phénomène se manifeste tout particulièrement dans les conduites de ravitaillement qui doivent être refroidies avant le début du processus de ravitaillement lui-même pour éviter que la phase gazeuse ne pénètre dans le réservoir.

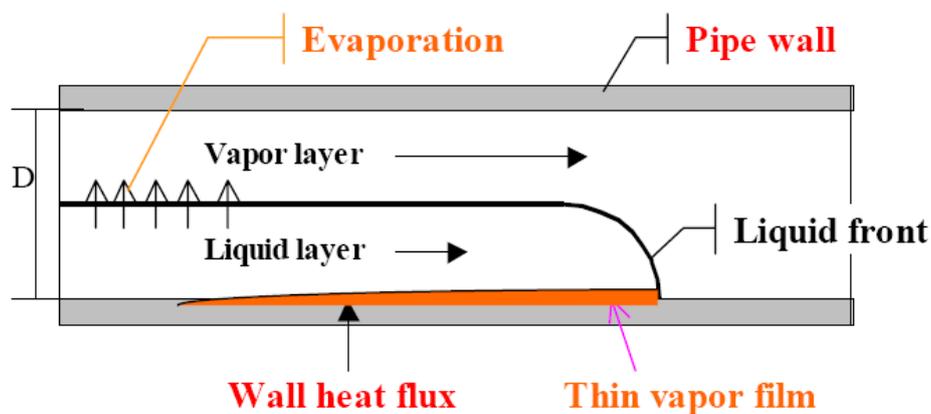


Figure 30. Écoulement à deux phases sur une conduite horizontale [70].

La Figure 31 représente des ingénieurs et des techniciens du Centre spatial Kennedy de la NASA inspectant un flexible d'alimentation en LH₂ sur l'aire de lancement 39B. Ils passent en revue les procédures permettant de vérifier la bonne adaptation du nouveau flexible de transfert de LH₂ depuis le camion d'approvisionnement jusqu'au réservoir de LH₂ de l'aire 39B, afin de confirmer que le flexible s'adapte et fonctionne correctement.



Cours 5 : Hydrogène liquide

Figure 31. Inspection d'un flexible d'alimentation en LH₂ au Centre spatial Kennedy de la NASA (crédit photo : NASA/Frankie Martin).

Le programme de développement et d'exploitation des systèmes au sol du centre spatial supervise les mises à niveau et les modifications des installations de traitement de l'aire 39B afin de veiller à ce que tout soit prêt pour l'Exploration Mission 1, le premier vol de la fusée Space Launch System et du vaisseau spatial Orion, actuellement prévu pour novembre 2021. Ces deux engins doivent participer au voyage de la NASA sur Mars.

Pour transférer du LH₂ par pipeline d'un espace de stockage à l'autre (par exemple d'un grand espace stockage stationnaire à un camion ou d'une remorque à un réservoir de stockage sur le site de l'utilisateur), il existe deux méthodes :

- la montée en pression (accumulation naturelle de la pression ou vaporisation volontaire de LH₂ via un petit échangeur thermique externe). Ainsi, la pression de l'espace de stockage d'origine devient supérieure à celle de l'espace de stockage d'arrivée et le transfert de LH₂ est aisé. Les principaux inconvénients de cette méthode sont la longue durée et l'augmentation de la pression de l'espace de stockage d'origine, ce qui nécessite parfois une décompression ;
- le pompage dans l'espace de stockage d'origine à l'aide d'une pompe cryogénique centrifuge de transfert appropriée. Les principaux inconvénients de cette méthode sont le coût de la pompe et la nécessité de l'entretenir fréquemment, principalement en raison de la cavitation (faible hauteur de charge nette absolue à l'aspiration disponible : différence entre la pression du liquide et la pression de vapeur saturante du composé considéré, du fait de la faible densité du LH₂).

Dans une station de ravitaillement en LH₂, ce dernier est généralement livré à l'aide d'un camion de LH₂. Ce camion de LH₂ est constitué d'un réservoir horizontal de 40 m³ fonctionnant entre 0,1 et 1,2 MPa. Le raccordement entre l'espace de stockage et le camion est assuré par une conduite de transfert flexible (Figure 33). Le transfert a lieu sans pompe. Un petit vaporiseur se trouve sur la remorque pour produire une montée en pression dans le réservoir du camion et permettre le transfert de l'H₂ liquide dans l'espace de stockage vertical stationnaire.

Cours 5 : Hydrogène liquide

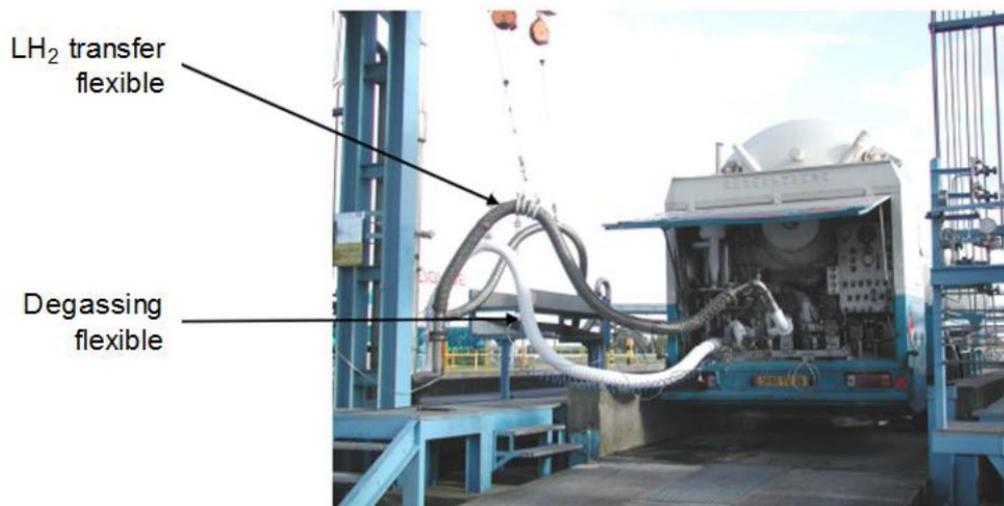


Figure 32. Conduite de transfert de LH₂ de la remorque de LH₂.

Dans le cadre d'un projet de recherche et de développement appelé icefuel, mené avec les partenaires industriels de premier plan Evonik et LEONI, un tuyau flexible en plastique a été testé en vue du transport combiné de LH₂ et d'électricité via un supraconducteur à température élevée (Figure 33). Un matériau de super isolation et un bouclier d'azote liquide ont été utilisés aux fins de l'isolation. Ce pipeline flexible d'un diamètre externe de seulement 40 mm peut être utilisé pour alimenter des zones résidentielles en énergie chimique et électrique. Sa capacité de transport maximale est comprise entre 100 et 200 kW (pouvoir calorifique inférieur) [71].



Figure 34. Câble icefuel (avec l'autorisation de LEONI, Nuremberg).

7.2.4.3 Transport par bateau

Dans le cadre des programmes spatiaux américain et français, des barges de transport d'hydrogène liquide ont été utilisées pour assurer l'approvisionnement en combustible. Depuis l'époque du projet Apollo de la NASA, des réservoirs de stockage de LH₂ d'une capacité de 947 m³ (Figure 34) se trouvent entre la Louisiane et la Floride et sont aujourd'hui utilisés pour la navette spatiale. Dans le cadre du projet européen Ariane, du LH₂ a été transporté par voie

Cours 5 : Hydrogène liquide

maritime de la Nouvelle-Orléans à Kourou, en Guyane française, dans des réservoirs de stockage de 20 m³ dotés d'une isolation multicouche refroidie à la vapeur ou au LN₂ [72]. En 1990, la mise en service d'une usine de liquéfaction sur site d'une capacité de 5 tonnes/jour a interrompu ces transports.



Figure 34. Flotte de barges d'hydrogène liquide de la NASA. (Sources : NASA)

En tant que projet d'envergure s'inscrivant dans le contexte du développement d'une « chaîne d'approvisionnement en hydrogène sans CO₂ », le projet HySTRA, auquel participe la société Kawasaki Heavy Industries (KHI), prévoit de présenter toutes les technologies nécessaires à l'échelle pilote et d'examiner les emplacements, les échelles, les configurations et la rentabilité optimisés des différents composants de la chaîne [73]. Cela inclut notamment les éléments suivants :

- la production d'hydrogène en Australie par le biais de la gazéification du lignite et de l'électrolyse, avec une capacité globale de 2 660 tonnes/an ;
- la liquéfaction de l'hydrogène à raison de 4,2 tonnes/jour ;
- un navire transporteur d'hydrogène liquide d'une capacité de 2 500 m³ pour assurer le transport maritime de 873 tonnes/an de l'Australie au Japon (ce qui correspond à cinq allers-retours par an) ;
- une installation de stockage stationnaire d'hydrogène liquide d'une capacité de 3 400 m³ ;
- une centrale électrique à turbine à gaz à hydrogène consommant 4,2 tonnes de combustible par jour.

En décembre 2019, une étape essentielle du projet HySTRA a été franchie avec la construction et l'achèvement du premier navire transporteur de LH₂ au monde, le SUISE FRONTIER, à Kobe, au Japon (Figure 35). Ce navire mesure 116 m de long, 19 m de large, pèse 8 000 tonnes et est équipé d'un système de propulsion diesel-électrique pouvant atteindre une vitesse de

Cours 5 : Hydrogène liquide

13,0 nœuds (environ 24 km/h) [74]. Il est actuellement doté d'un seul réservoir de LH₂ d'une capacité de 1 250 m³ ainsi que d'une structure à double coque comportant une isolation sous vide entre les deux coques [75].



Figure 35. Le SUISEO FRONTIER, le premier navire transporteur de LH₂ au monde lancé en 2019 et doté d'un réservoir de stockage de LH₂ [75].

La réalisation d'un terminal de réception de LH₂ conçu pour décharger 2 500 m³ de LH₂ à Kobe (Figures 2 à 13) a constitué une autre première mondiale et a permis de franchir une autre étape importante. Ce terminal comprend un réservoir sphérique stationnaire de LH₂ d'une capacité de 2 500 m³ pour le stockage à long terme [76].

Il a été construit dans le cadre du projet HySTRA (Association de recherche technologique sur les chaînes d'approvisionnement en hydrogène sans CO₂). Le projet HESC (Chaîne d'approvisionnement en hydrogène) est le fruit d'une collaboration entre le Japon et l'Australie.



Figure 36. Terminal de réception de LH₂ KHI à Kobe [76].

À l'échelle commerciale, il faudrait élaborer des navires beaucoup plus grands, semblables aux transporteurs de GNL actuels d'une capacité minimale de 160 000 m³. Dans le cadre du projet Euro-Québec, un projet mené entre le Canada et l'Europe pour l'avenir du transport maritime,

Cours 5 : Hydrogène liquide

différentes conceptions de navires ont été mises au point [77, 78]. Le transporteur envisagé lors de la première phase a été conçu comme un navire d'accostage de 180 m de long et de 29 m de large pouvant transporter cinq barges (reportez-vous également au chapitre précédent) et contenir 15 000 m³ de LH₂ au total. Les navires-citernes de LH₂ suivants sont le navire d'accostage et le navire SWATH (double coque à petite aire de flottaison), mis au point par les sociétés allemandes Howaldtswerke Deutsche Werft, Noell-LGA Gastechnik et Germanischer Lloyd [78]. Ces deux navires ont été conçus avec une capacité de charge de 125 000 m³ afin de transporter 8 150 tonnes de LH₂. Mesurant plus de 300 m de long, le navire SWATH comporte quatre réservoirs sphériques de LH₂. Le système de propulsion à l'hydrogène suggéré, qui fonctionne au LH₂ et qui est sujet aux pertes par évaporation (environ 0,1 %/jour), est une turbine à gaz à injection de vapeur de 41 MW.

7.2.4.4 Transport ferroviaire

Le transport de cryogènes dans des wagons-citernes a débuté au début des années 1940, lorsque l'oxygène liquide a gagné en importance vis-à-vis de la production d'acier. Dans les années 1960, la société Linde a commencé à transporter de l'hydrogène liquide dans des wagons au moyen d'un réservoir de 107 m³. L'espace annulaire entre les réservoirs interne et externe était rempli de vide et équipé d'un système d'isolation utilisant de la perlite granulaire ou une enveloppe alternant plusieurs couches de papier d'aluminium et de papier. Le taux d'évaporation mesuré s'élevait à 0,2 %/jour. La société américaine Praxair exploite une flotte de 16 wagons d'hydrogène. Ils fonctionnent à une surpression de 55 kPa et un système de contrôle de la pression ouvre la soupape de décharge de sécurité à une surpression de 117 kPa. Environ 70 tonnes de LH₂ peuvent être transportées sur de longues distances (> 1 000 km) dans les wagons [79].

À Baïkonour, un vaste réseau ferroviaire permet de transporter les produits cryogéniques depuis les réservoirs de stockage jusqu'à l'aire de lancement avec des wagons.

La Figure 37 représente un wagon destiné au transport de l'hydrogène liquide (et d'autres produits cryogéniques) fabriqué par la société chinoise CRRC Xi'an Co., Ltd., une entreprise traditionnelle exerçant ses activités dans le domaine des équipements de transport ferroviaire. Le réservoir est thermiquement isolé, présente un volume total de 85 m³ ainsi qu'une charge utile de 5 tonnes. Il peut être utilisé pour le chargement direct, le déchargement ou le remplissage par transfert [80].



Figure 37. Wagon-citerne d'hydrogène liquide de type T85 [80].

7.3 Station-service d'hydrogène liquide

Comme le montre la Figure 38, une station-service de LH₂ se compose essentiellement des éléments suivants :

- un réservoir de LH₂ (d'environ 20 m³ - 1 000 kg de H₂) à une pression de fonctionnement maximale de 10,3 bar ;
- une chaîne de production isolée allant du fond de l'élément de stockage à la pompe de LH₂, conduisant le LH₂ du réservoir de stockage à un vaporisateur ; ce dispositif permet de pomper le LH₂ jusqu'à 1 000 bar ;
- un réchauffeur (nommé VAP : huile chaude, électrique afin de réchauffer l'hydrogène à 1 000 bar) ;
- des tampons gazeux à 1 000 bar (quelques m³) ; ces tampons sont en général des faisceaux de type I ou II (à savoir des cylindres métalliques ou de longs tubes métalliques).

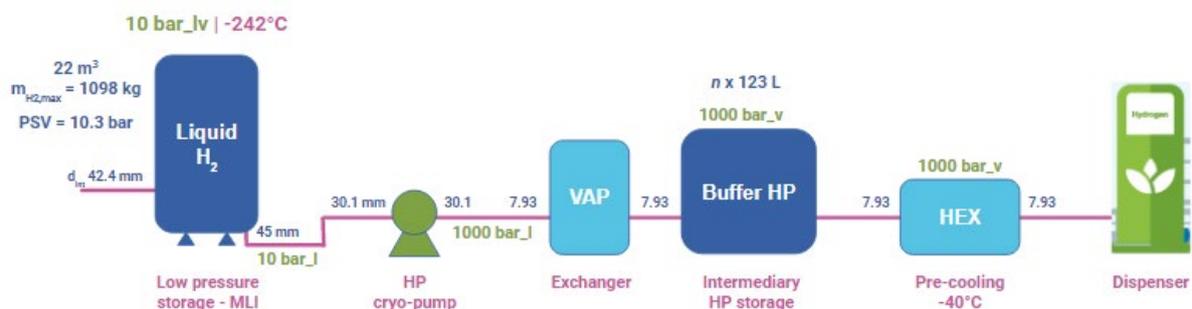


Figure 38. Schéma simplifié d'une station-service d'hydrogène liquide.

Toutes les autres pièces (par exemple le distributeur, le flexible de remplissage, etc.) de la station-service sont semblables à celles des stations-service de gaz classiques (reportez-vous à la comparaison sur la Figure 39).

Cours 5 : Hydrogène liquide

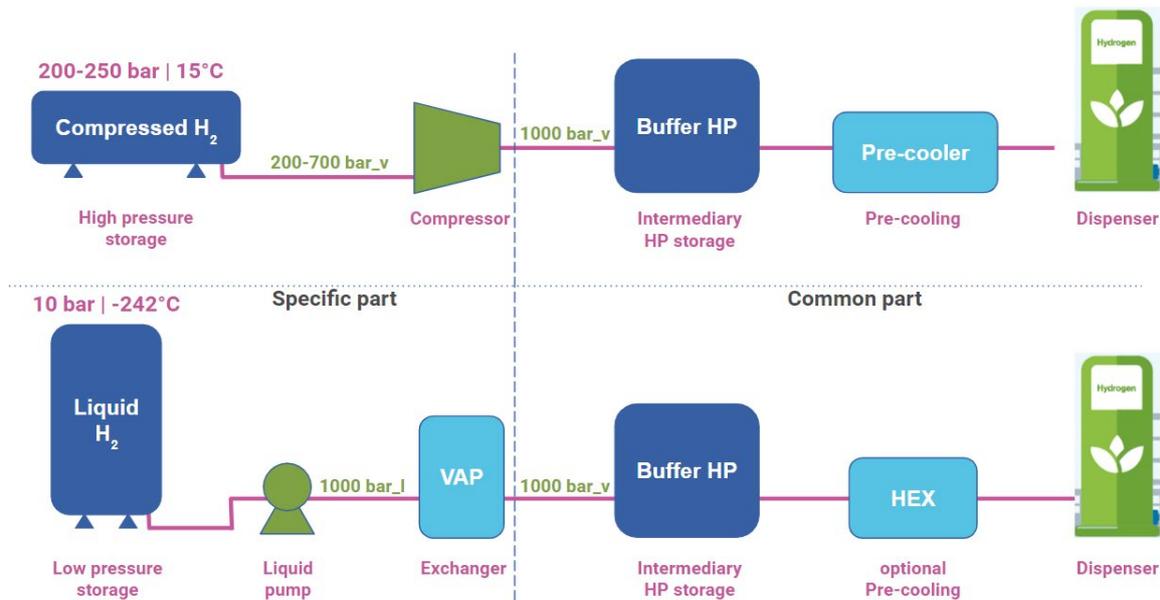


Figure 39. Comparaison simplifiée entre les stations-service d'hydrogène gazeux et liquide. En haut : HRS gazeux, en bas : HRS liquide.

Le réservoir de LH₂ est livré par un camion de LH₂. Ce camion de LH₂ est constitué d'un réservoir horizontal de 40 m³ fonctionnant entre 1 et 12 bar (réserve : 4 t de H₂). La connexion entre l'élément de stockage et le camion s'effectue par une conduite de transfert flexible. Le transfert a lieu sans pompe. Un petit vaporisateur est présent sur la remorque pour produire une accumulation de pression dans le réservoir du camion et permettre le transfert de l'hydrogène liquide dans l'élément de stockage vertical fixe.

Plus concrètement, la station-service d'hydrogène liquide de Linde installée à Oakland (États-Unis) est illustrée ci-dessous (reportez-vous à la [Figure 40](#)).



Cours 5 : Hydrogène liquide

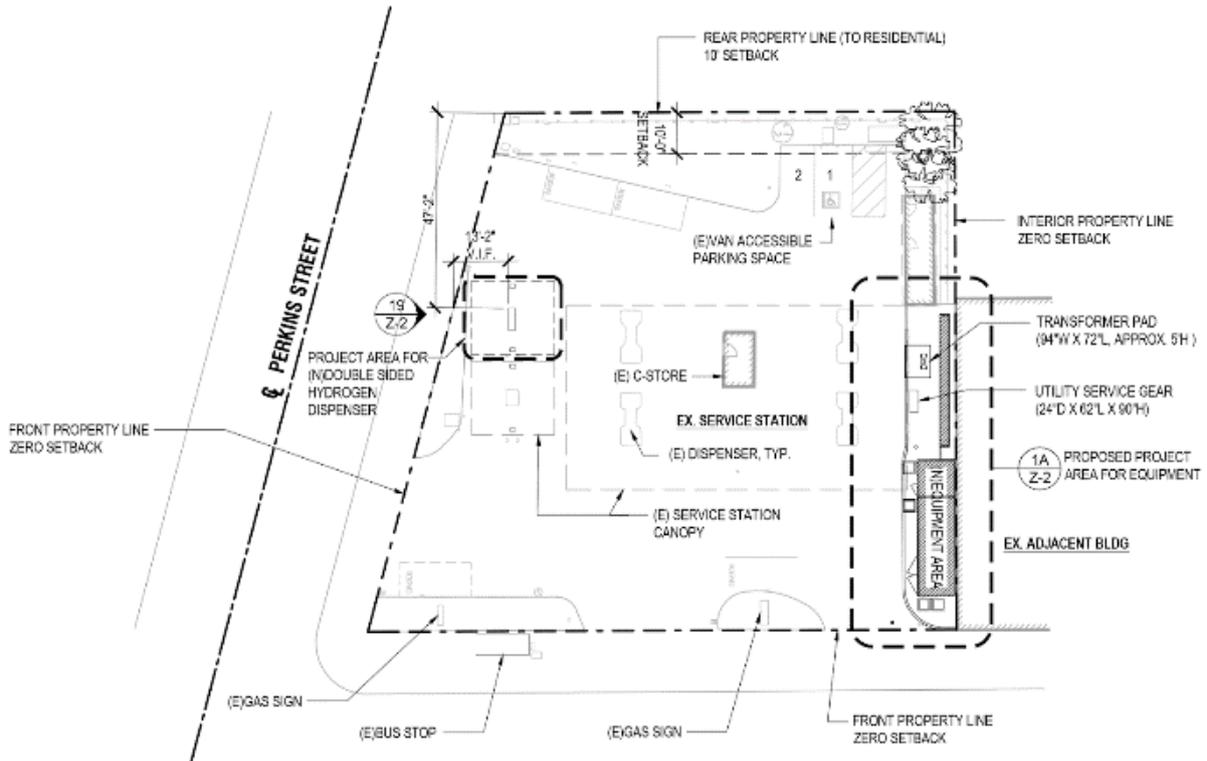
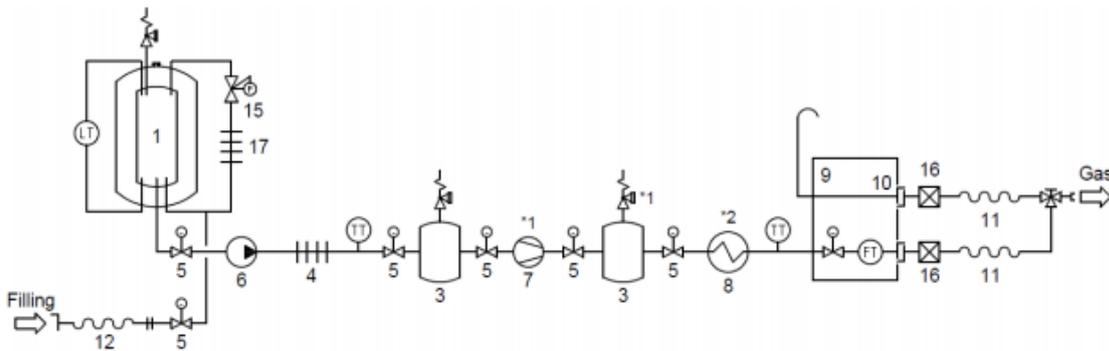


Figure 40. Disposition de la station-service d'hydrogène liquide Linde à Oakland. (Sources : Linde)

Les caractéristiques génériques de sécurité des processus sont illustrées et synthétisées sur la Figure 41 ci-après.



1. liquid hydrogen storage unit	8. chiller	15. pressure regulator
2. gaseous hydrogen storage unit	9. dispenser	16. breakaway coupling
3. intermediate gas storage	10. safety valve	17. pressure build-up evaporator
4. evaporator	11. delivery hose	LT level sensor
5. emergency shutdown system	12. off-loading hose	FT flow sensor
6. pump	13. fill	TT temperature sensor
7. compressor	14. purifier	

Figure 41. Flux de production d'une station-service de LH₂.

En France, une distance de sécurité de 20 m est requise entre le domaine public et la source d'hydrogène liquide. Les caractéristiques de sécurité des stations-service d'hydrogène liquide

Cours 5 : Hydrogène liquide

sont presque les mêmes que celles des stations-service d'hydrogène gazeux (reportez-vous au [Tableau 6](#)).

Tableau 6. Caractéristiques de sécurité de la station-service de stockage d'hydrogène gazeux/liquide.

Objet	Emplacement	Fonction
Flexible et raccords qualifiés et validés	Processus et distributeur	Éviter les fuites accidentelles
Remplacement périodique du flexible	Distributeur	Éviter les fuites accidentelles
Détection de H ₂	À l'intérieur du réservoir de traitement À l'intérieur du distributeur	Activer l'alerte et fermer les vannes si nécessaire en cas de fuite accidentelle
Détecteur de flamme (UV/IR)	Dans le réservoir de traitement À l'extérieur, à proximité du distributeur	Activer l'alerte et fermer les vannes si nécessaire en cas de libération enflammée accidentelle
Vanne d'arrêt automatique	Plusieurs entre l'élément de stockage d'H ₂ et le distributeur	Limiter la réserve de H ₂ en cas de libération accidentelle
Surveillance de la pression de traitement	Général	Détecter toute chute de pression anormale due à une fuite ou une rupture de canalisation
Espaces confinés ventilés naturellement	Réservoir de traitement Distributeur	Éviter d'atteindre les limites d'inflammabilité du mélange H ₂ -air en cas de libération accidentelle
Ventilation forcée	Réservoir de traitement pour certains modèles	Éviter d'atteindre les limites d'inflammabilité du mélange H ₂ -air en cas de libération accidentelle si la ventilation naturelle n'est pas possible ou si elle n'est pas assez efficace
Équipement certifié ATEX	Dans les espaces confinés propices aux fuites (à savoir les patins et le distributeur)	Éviter les sources d'inflammation
Flexible relié à la terre	Distributeur	Empêcher les étincelles provoquées par l'électricité statique pendant le ravitaillement
Test de fuite automatique avant le remplissage	Général	Éviter les fuites accidentelles
Limiteurs de débit	Général	Limiter le débit en cas de libération ou de rupture de canalisation
Temps de fermeture automatique	Général	Fermer les vannes d'alimentation en H ₂ en cas de rupture de flexible ou de fuite

Cours 5 : Hydrogène liquide

Dispositif de séparation de tuyau	Distributeur	Éviter une fuite importante en fermant le flexible d'alimentation en cas de déchirement par oubli de déconnexion du véhicule
Protection contre les chocs (borne)	Distributeur	Protéger le distributeur d'agressions mécaniques importantes par impact accidentel de véhicules et éviter les fuites catastrophiques
Bouton d'arrêt d'urgence	À quelques mètres du distributeur	Fermer les vannes d'alimentation en H ₂ en cas d'urgence
Dalle de béton conductrice (reliée à la terre)	Distributeur	Empêcher les étincelles provoquées par l'électricité statique pendant le ravitaillement

Le Tableau 7 donne un bref aperçu des informations disponibles concernant la réglementation relative aux stations-service d'hydrogène liquide.

Tableau 7. Aperçu de la réglementation relative aux stations-service d'hydrogène liquide.

Pays	Statut	Distance par rapport aux limites de propriété
États-Unis	Permis délivré par les commissaires aux incendies Norme NFPA 55 « recommandée »	Limites de terrain ⇒ 15 m Bâtiments ⇒ 23 m
France	Stockage > 1 tonne (Europe 5 tonnes) ⇒ autorisation préfectorale	LH ₂ ⇒ 20 m Distributeur (60-120 g.s ⁻¹) ⇒ 10 m
Allemagne	Pas de réglementation spécifique au LH ₂ si < 5 tonnes (Seveso, seuil bas)	LH ₂ ⇒ 5 m Distributeur ⇒ 2 m
Japon	Réglementation spécifique au LH ₂	LH ₂ ⇒ 10 m Distributeur ⇒ 8 m
Chine	Strictement limité à l'usage militaire jusqu'en 2018	En cours de développement

Au vu de la réglementation, un manque d'harmonisation apparaît clairement entre les pays, tant au niveau des processus que des mesures (par exemple, autorisation requise, simples recommandations ou absence de spécifications ; lorsque des distances de sécurité sont définies, elles diffèrent, etc.).

Cours 5 : Hydrogène liquide

7.4 Systèmes d'hydrogène liquide destinés à assurer la mobilité

7.4.1 Voitures

Le constructeur automobile allemand BMW a lancé ses recherches sur les voitures à hydrogène en 1978, avec un prototype de moteur à combustion interne. BMW a présenté des solutions de stockage de l'hydrogène liquide et a réalisé des tests de sécurité dans des conditions accidentelles. La BMW Hydrogen 7 (basée sur la BMW 760Li) de 2006 est la première voiture fonctionnant à l' H_2 ayant fait l'objet d'un processus de développement en série (Figure 42).

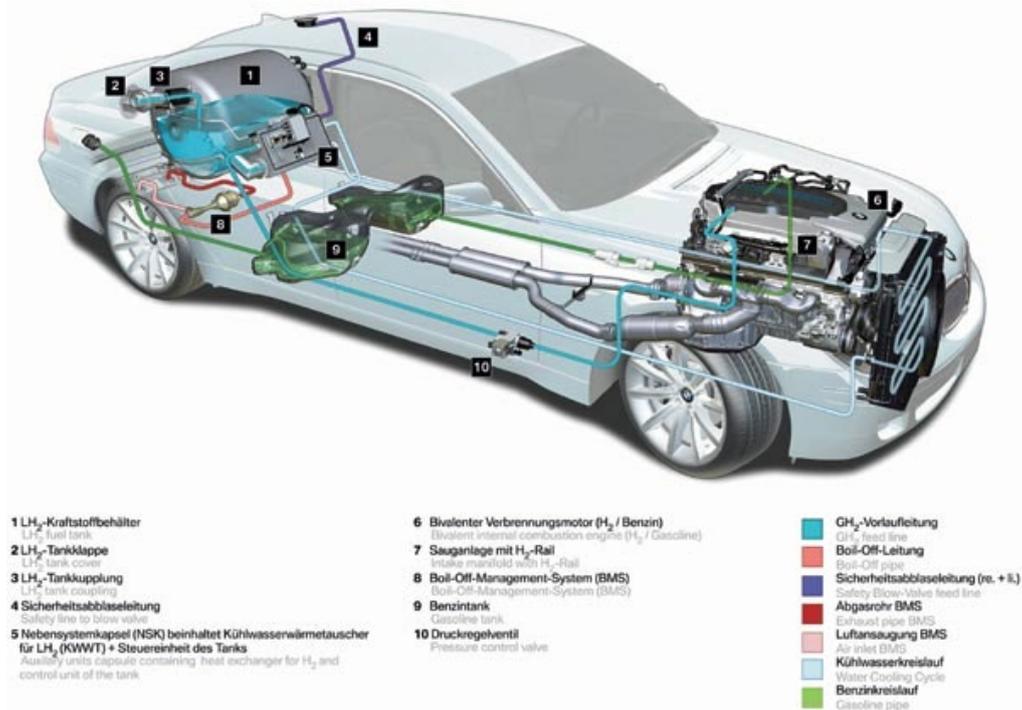


Figure 42. BMW Série 7 avec réservoir de stockage de LH₂ et moteur à combustion interne à double combustible (H₂ et essence) (avec l'autorisation de BMW CleanEnergy).

La BMW Hydrogen 7 est équipée d'un réservoir de LH₂ de 8 kg assurant une autonomie d'environ 200 km et une consommation moyenne d'H₂ de 3,6 kg aux 100 km. Malgré les avantages liés à la basse pression et aux densités élevées, l'évaporation représente un problème considérable.

Les concepts actuels de stockage de combustible des véhicules fonctionnant à l'hydrogène comprennent à la fois le stockage de gaz à haute pression et le stockage de liquide cryogénique. Ces deux modes de stockage nécessitent une infrastructure ainsi que des dispositifs de ravitaillement appropriés. En 2004 à Berlin, des distributeurs de GH₂ et de LH₂ ont été entièrement intégrés dans une station-service classique (Figure 43). Cette dernière est utilisée pour ravitailler 17 véhicules fonctionnant à l'H₂ (depuis mai 2007) mais présente une capacité totale de 100 véhicules par jour. Tandis que l'H₂ gazeux est produit sur site par électrolyse, l'H₂ liquide est livré par camion-citerne. Cette station-service d'H₂ est exploitée dans le cadre du CEP, un projet d'une durée de 5 ans rassemblant des partenaires publics et privés et visant à

Cours 5 : Hydrogène liquide

étudier la production, le stockage et la distribution d' H_2 ainsi que l'exploitation, le ravitaillement et l'entretien des véhicules fonctionnant à l' H_2 .



Figure 43. Station de ravitaillement en GH_2 et LH_2 à Berlin (avec l'autorisation du groupe BMW).

Un système d'approvisionnement en hydrogène liquide présente l'avantage de pouvoir distribuer l'hydrogène H_2 soit sous forme liquide, soit sous forme de gaz à haute pression. Cela évite de stocker le GH_2 , ce qui prend beaucoup de place. Un seul réservoir de stockage de LH_2 situé sous terre et présentant une capacité de plusieurs dizaines de tonnes est utilisé pour les deux modes. L'avantage est qu'il est possible d'éviter les dispositifs de stockage distincts pour l' H_2 gazeux et liquide, ainsi que les livraisons séparées par camion pour les deux modes. Un autre objectif est de réduire le temps de remplissage. Le gaz à haute pression (70 MPa) est obtenu à l'aide de pompes cryogéniques développées récemment qui poussent le liquide dans un échangeur de chaleur où il est réchauffé à la température ambiante. Ce composant clé est plus compact, moins bruyant et nécessite moins d'entretien que le compresseur qui serait nécessaire dans le cas d'une livraison de gaz.

La première station publique proposant de l'hydrogène liquide et gazeux a été ouverte en 1999 au sein de l'aéroport de Munich, en Allemagne, et a été en service jusqu'en 2006 (date à laquelle le projet « ARGEMUC » a pris fin). Le LH_2 livré par camion était versé dans un réservoir de stockage de 12 m^3 . Les véhicules étaient ravitaillés automatiquement par un système robotisé. Au cours des deux premières années, environ 49 m^3 de LH_2 ont été transférés dans les réservoirs des véhicules au cours de plus de 4 000 opérations de ravitaillement. Une nouvelle station-service de LH_2 publique a été ouverte à Munich en 2007, avec un réservoir de stockage enterré. Cette station est l'une des trois stations principalement dédiées à la flotte BMW Hydrogen 7.

Le « maillon faible » des conduites de transfert entre le réservoir de la voiture et le distributeur, c'est-à-dire l'endroit où les pertes d' H_2 sont les plus importantes, est le raccord cryogénique. À

Cours 5 : Hydrogène liquide

l'instar du réservoir, il doit être doté d'une double paroi et d'une isolation sous vide. Pour transférer le combustible cryogénique et pour s'assurer que l'air ne pénètre pas dans le réservoir, des constructions spéciales sont nécessaires. Les raccords actuels fonctionnent avec une vanne purgée et purifiée à l'hélium afin d'éliminer tout l'air avant que les vannes situées aux deux extrémités ne s'ouvrent en même temps. Le ravitaillement a lieu via un tuyau isolé (« à point froid ») à l'intérieur du distributeur, qui est poussé pneumatiquement dans la conduite de remplissage du réservoir. L'H₂ gazeux est extrait du réservoir et peut être acheminé (comme c'est le cas dans la station-service de Berlin) vers une usine de piles à combustible afin de produire de l'électricité.

En principe, le problème lié à l'évaporation peut être limité par un système de stockage cryocomprimé, fonctionnant généralement à une température de 50 K et une pression de 35 MPa. Un tel système peut être rempli d'hydrogène cryocomprimé, de LH₂ ou d'hydrogène comprimé à 35 MPa et représente une solution assez polyvalente.

Les solutions de stockage à l'état solide, notamment les hydrures métalliques classiques (matériaux de stockage à base de Fe et de Ti), sont considérées comme trop lourdes pour les véhicules légers. Bien que les hydrures métalliques légers se rapprochent de la performance de poids de 7 % (masse d'hydrogène / système de stockage de masse), la chaleur produite lors du remplissage et nécessaire à l'extraction de l'hydrogène requiert une gestion thermodynamique complexe.

7.4.2 Bus

La plupart des bus stockent l'hydrogène sous forme de gaz comprimé. Il existe cependant quelques exemples où l'hydrogène est stocké sous forme liquide. Sur les trois bus de ville testés dans le cadre du projet Euro-Québec entre 1995 et 1997, deux étaient équipés de moteurs à combustion interne utilisant du LH₂ en tant que combustible. L'un d'eux était un bus MAN équipé de trois réservoirs cryogéniques elliptiques super isolés d'un volume géométrique de 200 l chacun, contenant au total 570 l de LH₂ sous le plancher et assurant une autonomie de 250 km (Figure 44). À partir de 1996, un bus a été testé pendant deux ans à l'aéroport de Munich et à Erlangen, en Allemagne. L'autre bus était de type Van Hool ; deux réservoirs de LH₂ de 200 l montés sur le toit faisaient office de système d'alimentation en combustible. Depuis 1995, un bus à hydrogène de démonstration est exploité dans le cadre du projet EUREKA de l'UE. Un réservoir de LH₂ de 700 l se trouve à l'arrière du bus afin de faire fonctionner un système d'alimentation à pile à combustible de 78 kW assurant une autonomie de 200 km.



Figure 44. Bus MAN à pile à combustible fonctionnant à l'hydrogène de 1996 équipé de réservoirs de stockage de LH₂

7.4.3 Camions

L'Institut de technologie de Musashi, qui fait partie de l'Université de Tokyo, bénéficie d'une longue expérience (depuis 1970) dans l'élaboration et les tests de véhicules à moteur à combustion interne fonctionnant à l'hydrogène. La Figure 45 représente le Musashi-9, un camion frigorifique fonctionnant au LH₂ de 9^{ème} génération de 1996, dans lequel l'hydrogène froid sert également à maintenir la cargaison au frais [81].

En 1986, le Musashi-7 a été le premier camion fonctionnant à l'hydrogène au monde. Il s'agissait d'un camion modifié de poids moyen. Ce camion était équipé d'un moteur à hydrogène et d'un réservoir de LH₂ de 150 l. Une pompe de LH₂ à haute pression permettait d'alimenter le moteur en combustible. La pompe fournissait de l'hydrogène gazeux à haute pression (8 MPa) au moteur et le combustible était injecté dans un allumeur à surface chaude, dans la chambre de combustion à injection directe [82].



Figure 45. Camion fonctionnant au LH₂ Musashi-9, Institut de technologie de Musashi [81].

Cours 5 : Hydrogène liquide

L'hydrogène gazeux comprimé à une pression de 35 à 70 MPa, l'hydrogène cryocomprimé et l'hydrogène liquide font actuellement l'objet d'études dans l'optique de stocker jusqu'à 100 kg d'hydrogène. La solution de référence est la forme gazeuse, avec un réservoir de type 4 fonctionnant à une pression de 35 MPa et généralement intégré derrière la cabine du conducteur ou au-dessus de l'axe arrière. Les cryostats de LH₂ peuvent être stockés aux mêmes endroits que le combustible diesel classique. Deux cryostats d'un volume vide d'environ 500 l chacun doivent être installés. Aux fins de la conversion de l'énergie, il est possible de choisir entre des piles à combustible à membrane échangeuse de protons ou un moteur à combustion interne fonctionnant à l'H₂ en fonction de l'application réelle et d'autres critères. En principe, ces technologies s'appuient sur les applications liées aux bus, vis-à-vis desquelles on dispose de plus d'expérience.

En juin 2017, la société d'ingénierie zurichoise ESORO a reçu l'autorisation de faire circuler le premier véhicule lourd à pile à combustible au monde. Elle a élaboré et construit un camion à pile à combustible dans la catégorie des 35 tonnes. L'hydrogène gazeux à haute pression est stocké à bord à l'aide de sept réservoirs placés sur un support, d'une capacité totale de 34,5 kg d'hydrogène [83].

En 2020, la société Daimler Trucks a annoncé qu'elle allait élaborer un camion à pile à combustible stockant de l'hydrogène liquide à bord, le GenH2 (Figure 46). Le camion GenH2 est conçu pour fonctionner avec deux blocs de piles à combustible comprenant chacun 200 piles, pour une puissance totale de 300 kW. Un seul plein devrait assurer une autonomie de l'ordre de 1 000 km. En coopération avec Linde, la prochaine génération de la technologie de ravitaillement sera mise au point sur la base d'hydrogène liquide sous-refroidi (sLH₂). Daimler Truck AG prévoit de lancer les essais du camion GenH2 chez ses clients en 2023 ; la production en série pourrait commencer durant la seconde moitié de la décennie.



Figure 46. Concept de camion à pile à combustible Mercedes GenH2 doté d'un réservoir de stockage de LH₂.

Cours 5 : Hydrogène liquide

7.4.4 Navires

En 2014, dans le cadre du projet de réduction substantielle de la pollution dans la baie de San Francisco en remplaçant les ferries à moteur diesel par des navires fonctionnant à l'hydrogène et n'émettant pas d'émissions de CO₂, le laboratoire américain Sandia a mené une étude de faisabilité portant sur un ferry de passagers à grande vitesse sans émission et fonctionnant avec des piles à combustible à hydrogène, le SF-BREEZE [84]. Ce navire a été conçu comme un ferry pouvant accueillir 150 passagers et effectuer quatre allers-retours quotidiens de 50 nm (environ 93 km) à une vitesse maximale de 35 nœuds (environ 65 km/h). La Figure 47 présente un schéma du SF-BREEZE [84]. Sandia a opté pour un système de stockage embarqué d'hydrogène liquide afin de limiter le poids et, ce faisant, d'améliorer les performances du navire. Au total, 1 200 kg (ou 17 m³) de LH₂ sont stockés dans un seul réservoir installé sur le toit. L'énergie est fournie par 41 supports à pile à combustible à membrane échangeuse de protons, chaque support étant composé de quatre blocs de piles à combustible de 30 kW, pour un total de 4,92 MW.

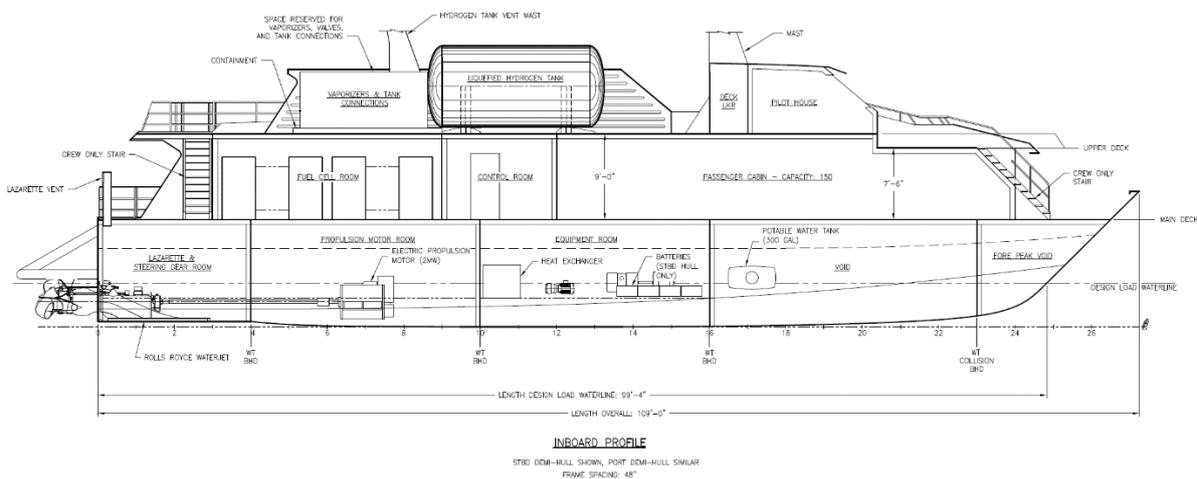


Figure 47. Ferry de passagers à grande vitesse SF-BREEZE fonctionnant avec des piles à combustible à hydrogène [86].

La compagnie maritime norvégienne Norled a commencé à développer des transbordeurs fonctionnant à l'hydrogène en envisageant deux options de stockage de l'hydrogène : sous forme liquide ou sous forme de gaz comprimé (Figure 48). Pour la version cryogénique, Linde fournit à la fois l'hydrogène liquide et l'infrastructure correspondante. L'énergie est fournie par deux modules de piles à combustible de 200 kW. Le réservoir de LH₂ sera installé sur le toit [85].



Figure 48. Disposition du réservoir de stockage de LH₂, de la pile à combustible et du mât de ventilation sur le pont du ferry NORLED [85].

Depuis 2021, le projet européen HySHIP, mené par l'opérateur maritime norvégien Wilhelmsen conjointement à 14 partenaires, vise à développer un prototype de navire à propulsion à hydrogène « zéro émission ». Il est fondé sur le concept « Topeka » (Figure 49) et devrait naviguer entre les bases d'approvisionnement offshore de la côte ouest de la Norvège. Le navire sera équipé d'un bloc de piles à combustible à membrane échangeuse de protons de 3 MW ainsi que d'une batterie de 1 MWh afin d'optimiser la charge et l'efficacité des piles à combustible. Un unique réservoir de LH₂ installé sur le toit permettra de stocker de l'hydrogène à bord.

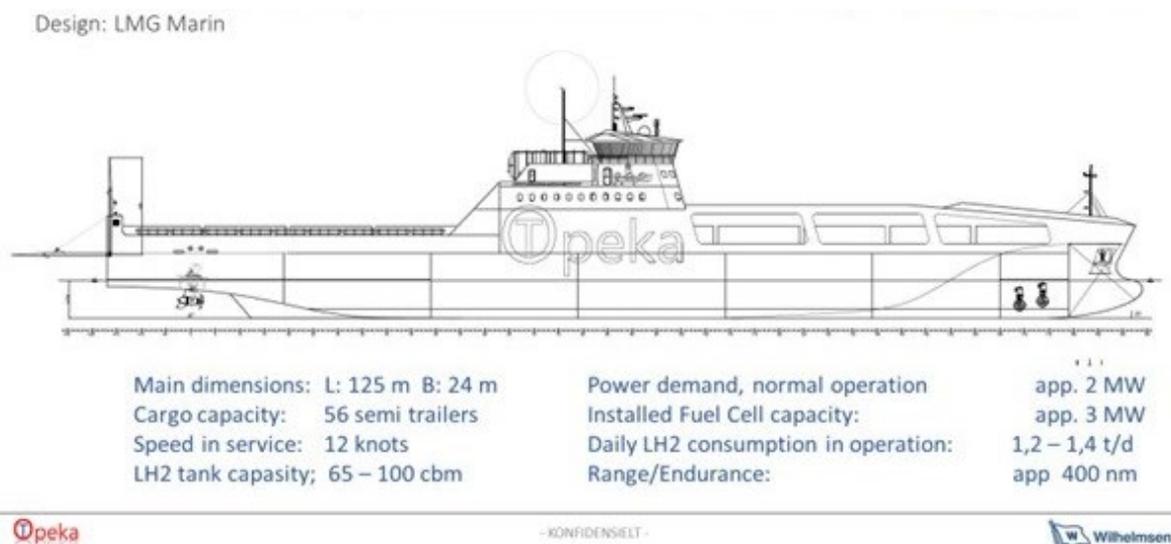


Figure 49. Conception du prototype de navire à pile à combustible TOPEKA stockant du LH₂ à bord [86].

7.4.5 Aéronefs

L'idée consistant à utiliser le LH₂ en tant que carburant d'aviation a été envisagée dès le début du 20^{ème} siècle. En effet, l'H₂ présentait un contenu calorifique supérieur à celui de tout autre

Cours 5 : Hydrogène liquide

combustible, une meilleure efficacité en vol, un poids plus léger, faisait moins de bruit et permettait de réduire la pollution. En termes de sécurité, le LH₂ devrait être plus sûr que le kérosène classique en raison des plus petites zones à risque et de la plus courte durée d'incendie.

Le premier essai en vol réussi d'un avion expérimental propulsé à l'hydrogène a été réalisé aux États-Unis. Dans un avion bimoteur B-57B, un turboréacteur a été transformé de sorte à fonctionner aussi bien avec du JP-4 qu'avec de l'hydrogène (Figure 50). Le réservoir de LH₂ en acier inoxydable, situé à l'extrémité de l'aile gauche, mesurait 6,2 m de long, présentait un volume de 1,7 m³ et une isolation en mousse plastique de 50 mm. Dans des conditions de fonctionnement normal, l'avion était censé démarrer avec le combustible classique JP-4, passer à l'H₂ à une altitude d'environ 16 400 m, puis repasser au JP-4 et revenir au sol [87]. Du fait de la perte importante de LH₂ lors du refroidissement des conduites de LH₂, il s'est avéré plus judicieux de procéder au refroidissement au sol, avec de l'hélium liquide, avant le vol [88]. Le 13 février 1957, le premier des trois vols réussis a eu lieu. Un seul moteur a fonctionné à l'H₂ pendant environ 20 minutes, à une vitesse de Mach de 0,72, avant d'atteindre la fin du réservoir de combustible [87].

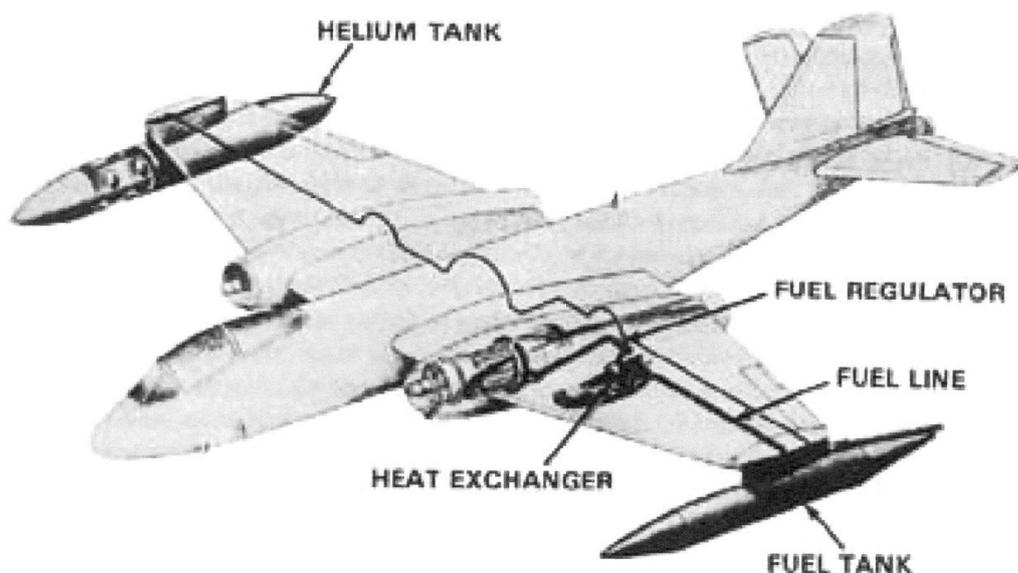


Figure 50. L'avion bimoteur B-57B, équipé d'un moteur alimenté au LH₂, a réussi à voler pour la première fois en 1956 [87].

En 1988, un avion quadriplace Grumman Cheetah équipé d'un moteur à combustion interne alimenté au LH₂ est devenu le premier et le seul avion, à ce jour, à décoller, à voler et à atterrir uniquement grâce à l'hydrogène [89], bien que le vol n'ait duré que 36 secondes.

La même année, la société russe ANTK-Tupolev a exploité le « Laboratoire volant » Tu-155 (Figure 51), qui est une version hybride de l'avion Tu-154 [90]. Sur les trois moteurs (« NK-88 »), le moteur central pouvait être alimenté par de l'hydrogène ou du gaz naturel stocké dans

Cours 5 : Hydrogène liquide

un réservoir d'une capacité de 17,5 m³. Le 15 avril 1988, le vol inaugural a duré 21 minutes ; l'expérience totale d'utilisation du LH₂ a quant à elle duré 10 heures [91].



Figure 51. « Laboratoire volant » Tupolev 155 de 1988 doté d'un moteur central alimenté en LH₂ ou en GNL [91].

Récemment, Airbus a dévoilé trois concepts d'avions « ZEROe » alimentés à l'hydrogène, qui utilisent de l'hydrogène liquide pour alimenter des moteurs à turbine à gaz modifiés. La Figure 52 correspond au concept de turbopropulseur pour les vols de type court courrier, présentant une autonomie d'environ 1 852 km (plus de 1 000 milles marins).



Figure 52. L'un des concepts d'avion zéro émission d'Airbus [92].

Le 21 septembre 2020, Airbus a dévoilé trois concepts (turboréacteur à double flux, turbopropulseur et avion à aile volante) pour le premier avion commercial à zéro émission au monde, qui pourrait entrer en service d'ici 2035. Chacun de ces concepts représente une approche différente et explore diverses technologies et configurations aérodynamiques pour

Cours 5 : Hydrogène liquide

parvenir à un vol sans émission, dans l'optique de soutenir l'ambition de l'entreprise d'ouvrir la voie à la décarbonisation de l'ensemble de l'industrie aéronautique. (reportez-vous à la Figure 53).

Tous ces concepts reposent sur l'hydrogène en tant que source d'énergie principale. Dans les configurations à turboréacteur à double flux et à turbopropulseur, deux turboréacteurs hybrides à hydrogène assurent la poussée. Le système de stockage et de distribution de l'hydrogène liquide se trouve derrière la cloison de pressurisation arrière. Selon Airbus, cette option de carburant d'aviation propre s'avère particulièrement prometteuse et pourrait permettre à l'aérospatiale ainsi qu'à de nombreuses autres industries d'atteindre leurs objectifs de neutralité climatique.



Figure 53 Avions conceptuels ZEROe d'Airbus. De haut en bas : turboréacteur à double flux, « avion à aile volante » et turbopropulseur.

8. Dangers de l'hydrogène liquide et risques associés pour les intervenants

Les risques pour la santé associés à la libération d'hydrogène liquide sont décrits ci-après.

- Le contact avec l'hydrogène liquide ou ses éclaboussures sur la peau ou dans les yeux peut provoquer de graves brûlures dues au froid par *engelures ou hypothermie*.
- Des *brûlures cryogéniques* peuvent également survenir si des parties du corps non protégées entrent en contact avec des fluides froids ou des surfaces froides.
- L'inhalation de vapeurs d'hydrogène froides peut provoquer une *gêne respiratoire* et peut aboutir à une *asphyxie*.

Cours 5 : Hydrogène liquide

- Le contact physique direct avec du LH₂, des vapeurs froides ou un équipement froid peut provoquer de graves *lésions tissulaires*. Un contact temporaire avec une petite quantité du liquide présente un risque de brûlure réduit, car un film protecteur d'hydrogène gazeux en cours d'évaporation peut se former. Le risque de congélation survient lorsque d'importantes quantités sont déversées et que l'exposition est prolongée².
- Le personnel ne doit pas toucher les parties métalliques froides et doit porter des *vêtements de protection*. Il doit également protéger la zone concernée avec une housse amovible.
- Les températures corporelles internes inférieures ou égales à 27 °C sont propices aux *problèmes cardiaques*, tandis que les températures corporelles internes inférieures à 15 °C peuvent entraîner la mort.
- *L'asphyxie* est une autre conséquence possible si de l'hydrogène liquide est libéré et vaporisé en intérieur.

Friedrich et al. [42] ont mesuré les niveaux sonores au niveau de jets cryogéniques enflammés et non enflammés (diamètre de la buse de 1 mm, pression allant jusqu'à 30 bar, débit massique d'hydrogène allant jusqu'à 8 g/s, température comprise entre 34 et 65 K). Il convient de noter que le niveau sonore dépend de la pression de jaillissement et du débit massique. Aux fins de l'évaluation du niveau sonore, quatre compteurs différents ont été installés à une distance de 1,23 m, 1,65 m, 2,91 m et 4,55 m de la buse de libération, à l'intérieur d'une cellule d'essai [42]. Les niveaux des signaux du sonomètre à l'état d'équilibre sont illustrés sur la Figure 54. « Les jets enflammés ont généré des niveaux sonores supérieurs d'environ 10 dB (A) par rapport aux jets non enflammés. Lorsque le débit massique de l'hydrogène augmente, il semble y avoir une faible augmentation du niveau sonore. L'épuisement initial du stock d'hydrogène dans le jet n'ayant pas réagi est à l'origine des émissions sonores les plus élevées » [42].

² Effet de l'azote liquide : <https://www.youtube.com/watch?v=F9dhZJQk80A&feature=youtu.be&t=291>

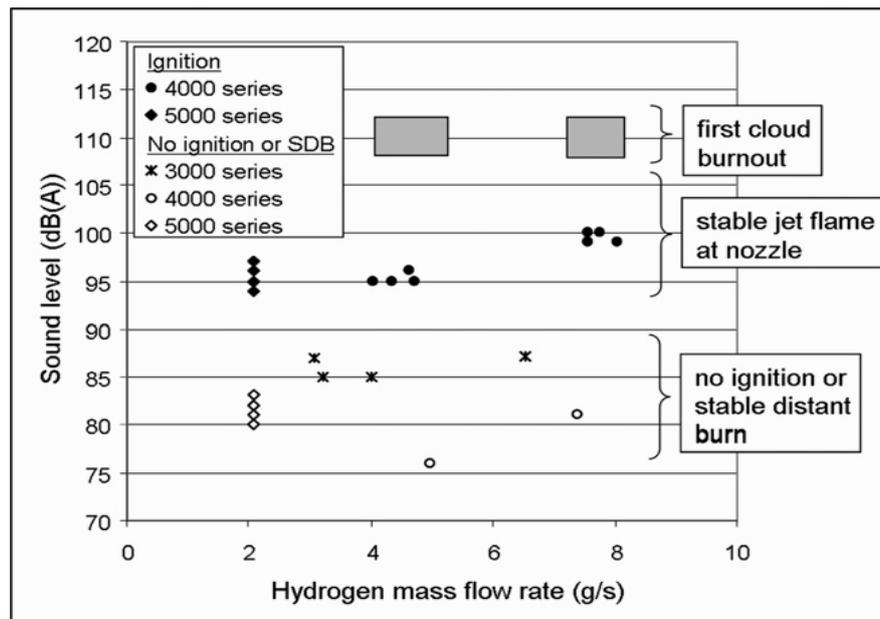


Figure 54. Niveaux sonores mesurés au niveau de jets d'hydrogène cryogénique stationnaires enflammés et non enflammés [42]

Les niveaux sonores mesurés dans le cadre de cette étude (≤ 112 dB(A)) ne sont considérés comme dangereux qu'en cas d'exposition permanente ou de longue durée. Des dommages auditifs dus à des ondes sonores courtes ne peuvent être observés qu'à partir de 120 dB(A). « Les niveaux sonores des jets d'hydrogène cryogénique non enflammés et enflammés mesurés dans le cadre de cette étude ne présentent donc aucun risque pour la santé, même aux faibles distances étudiées (1,2 à 4,5 m). Par ailleurs, les niveaux sonores mesurés sont suffisamment élevés pour pouvoir identifier et localiser rapidement un jet d'hydrogène libre ou une flamme-jet à l'aide de sonomètres » [42].

Concernant les propriétés de sécurité de l'hydrogène liquide et son comportement suite à la libération, afin de bien gérer les risques liés aux applications actuelles et aux potentielles applications futures, il semble qu'il faille prendre en compte les connaissances acquises dans le cadre de l'étude des risques liés à l'hydrogène gazeux. À l'heure actuelle, si l'on se penche sur les activités et les applications liées à l'énergie de l'hydrogène, l'hydrogène liquide est principalement utilisé pour stocker de grandes quantités d'hydrogène. Ainsi, les principaux systèmes d'hydrogène liquide sont les remorques destinées à la livraison d'hydrogène et les éléments de stockage d'hydrogène liquide. Les systèmes comportant de l'hydrogène liquide embarqué ne sont pas encore largement déployés, mais plusieurs projets étudient actuellement les futurs moyens de transport à pile à combustible à base d'hydrogène liquide tels que les navires, les trains et les avions.

9. Mesures de sécurité et solutions techniques

Le transport et la distribution de l'hydrogène posent des problèmes spécifiques en termes de sécurité. Ces problèmes sont étroitement liés aux propriétés chimiques et physiques de

Cours 5 : Hydrogène liquide

L'hydrogène : sa capacité à fragiliser les matériaux, la facilité avec laquelle il peut s'échapper d'un lieu de confinement, sa large plage d'inflammabilité et la quantité limitée d'énergie nécessaire pour l'enflammer sont tout autant d'obstacles à une utilisation sûre. En même temps, sa densité extrêmement faible garantit que le gaz s'élèvera probablement au lieu de former de dangereux nuages denses, comme le font d'autres gaz dangereux.

Lors de la production et de la manipulation de l'hydrogène liquide, la contamination potentielle de l'hydrogène par de l'air ou d'autres impuretés qui, à l'exception de l'hélium, gèlent et risquent d'obstruer les tuyaux, les filtres ou les armatures constitue un problème majeur.

À l'extérieur des réservoirs ou des tuyaux mal isolés, les températures cryogéniques peuvent entraîner la condensation de l'air ainsi qu'un enrichissement important en oxygène. L'oxygène liquide ou solide congelé favorise l'inflammation et oxyde facilement les matériaux qui sont généralement ininflammables.

Les températures extrêmement basses requièrent de choisir les matériaux avec soin. La température de transition ductile-fragile (TTDF) est néfaste pour les aciers au carbone classiques. Les matériaux structurels tels que l'aluminium ou les aciers inoxydables sont généralement bien adaptés à l'hydrogène cryogénique et les raccords soudés sont préférables aux raccords vissés. Toutefois, si de l'hydrogène cryogénique fuit, cela peut également entraîner la condensation de l'air ainsi qu'un enrichissement dangereux en oxygène. L'hydrogène cryogénique qui fuit est aussi lourd que l'air ambiant. Cela élimine les effets de la flottabilité et favorise la dispersion des mélanges inflammables au niveau du sol.

Les contre-mesures consistent à contrôler minutieusement la pureté de l'hydrogène d'alimentation et à purger les boîtes froides avec de l'hélium. Il est possible de détecter les fuites par le biais de la baisse de la température, ou visuellement par le biais du brouillard formé par la condensation de l'humidité ambiante.

Les considérations de sécurité sont liées à la séparation des installations contenant du LH₂ des routes, des bâtiments ou des pistes d'atterrissage, à la ventilation des espaces clos, à la prévention de la pénétration d'air, à l'arrêt automatisé des systèmes, au confinement et au contrôle des déversements à grande échelle, ou encore à l'utilisation de dispositifs électriques ne produisant pas d'étincelles. Les processus de ravitaillement en LH₂, qui s'avèrent particulièrement nombreux, augmentent la probabilité d'accumulation d'impuretés, de N₂ ou d'O₂ solide, ce qui accroît le risque d'endommagement et d'explosion des composants du système d'alimentation en combustible. Sur les réservoirs fréquemment utilisés, le processus de réchauffement classique visant à vaporiser les impuretés n'est pas envisageable.

Ces deux types d'analyses commencent généralement par la définition d'un arbre d'événements qui permet de sélectionner et de se concentrer sur les combinaisons les plus représentatives et les plus risquées. Les événements déclencheurs possibles sont ceux qui peuvent affecter les pipelines de gaz naturel (par exemple les événements externes, les impacts, les défaillances mécaniques ou de service, etc.). Les analystes ont pris en compte la flottabilité de l'hydrogène

Cours 5 : Hydrogène liquide

afin de prévoir précisément le comportement des fuites de gaz dans l'atmosphère ; dans ce contexte, la direction et la vitesse du vent exercent une influence particulière. La très large plage d'inflammabilité ne joue pas en faveur de la sécurité, mais la flottabilité réduit la possibilité de formation de nuages à faible altitude (là où les récepteurs humains sont plus proches). Si de gros nuages se forment, ils peuvent s'enflammer tardivement et provoquer des explosions. Lorsque l'inflammation n'est pas trop retardée, des jets enflammés peuvent également se former en raison de fuites dans les pipelines sous pression. La distance de sécurité relative aux récepteurs, qu'il s'agisse d'êtres humains ou de bâtiments, dépend de nombreux facteurs.

Conformément aux pratiques habituelles de prévention des risques, des barrières artificielles peuvent être insérées afin de réduire les distances de sécurité entre le point de libération possible et le récepteur. Dans le cas de l'hydrogène, des barrières présentant différentes tailles, hauteurs et inclinaisons ont été étudiées et proposées. Par exemple, la norme NFPA 55 [93] suggère une barrière inclinée à 60° pour se protéger des jets enflammés émanant des espaces de stockage. Royle et Willoughby [41] ont testé ces barrières par rapport aux barrières verticales et ont obtenu des résultats mitigés. Elles s'avèrent en effet mieux adaptées pour protéger la zone de fuite contre la surpression et le flux thermique, mais moins efficaces pour protéger la zone située derrière elles contre le flux thermique. Les barrières verticales s'avèrent plus efficaces pour protéger les récepteurs situés derrière elles.

Il convient de noter que le contenu de ce cours est extrait du document 6.1 « Manuel sur la sécurité de l'hydrogène : chapitre sur la sécurité du LH₂ » [94]. Dans le cadre du projet PRESLHY, le document D6.2 intitulé « Directives relatives à la sécurité de la conception et de l'exploitation de l'infrastructure de LH₂ » a été entièrement consacré à la sécurité du LH₂.

Références

1. Rossini FD. A report on the international practical temperature scale of 1968. Commission I.2: Thermodynamics and thermochemistry. International union of pure and applied chemistry. P.557-P.570.
2. Cengel, Yunus A. and Turner, Robert H. (2004). Fundamentals of thermal-fluid sciences, McGraw-Hill, p.78.
3. Klier J., et al, A new cryogenic high-pressure H₂ test area: First results. Proc 12th IIR Int Conf, Dresden (2012).
4. Edeskuty F.J., Stewart W.F., Safety in the handling of cryogenic fluids. The International Cryogenics Monograph Series, Plenum Press, New York (1996).
5. Bonhoeffer, K.F., Harteck, P. Experimente über Para- und Orthowasserstoff. Naturwissenschaften 17, 182 (1929).

Cours 5 : Hydrogène liquide

6. Karlsson E., Catalytic ortho- to parahydrogen conversion in liquid hydrogen. (2017). Available at <https://www.semanticscholar.org/paper/Catalytic-ortho-to-parahydrogen-conversion-in-Karlsson/d90cd059e742fe7ea68bb86130ce6b770ec496d1> [access on 04.04.2021]
7. Astbury G.R., Hawksworth S.J., Spontaneous ignition of hydrogen leaks: A review of postulated mechanisms. 1st Int Conf Hydrogen Safety (ICHS-1), Pisa (2005).
8. Zabetakis M.G., Safety with cryogenic fluids. Plenum Press, New York (1967).
9. Eichert H., et al. Gefährdungspotential bei einem verstärkten Wasserstoffeinsatz. Study for the Büro für Technikfolgenabschätzung des Deutschen Bundestags, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Stuttgart (1992).
10. Kuznetsov M., Czerniak M., Grune J., Jordan T., Effect of temperature on laminar flame velocity for hydrogen-air mixtures at reduced pressures. Proc. 5th Int Conf Hydrogen Safety (ICHS-5), Brussels (2013), paper 231.
11. Proust C., INERIS research performed within PRESLHY. Presentation at the 13th Int Symp Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions (ISHPMIE), Braunschweig (2020).
12. NASA. Report of the Presidential Commission on the Space Shuttle Challenger accident (1986). (1997). Available at <http://science.ksc.nasa.gov/shuttle/missions/51-1/docs/rogers-commission/table-of-contents.html> [access 04.04.2021]
13. Cirrone DMC, Makarov D, Molkov V. Simulation of thermal hazards from hydrogen under-expanded jet fire. International Journal of Hydrogen Energy, 44(17), 2019, pp 8886-8892.
14. Hardee H.C., Lee D.O., Thermal hazard from propane fireballs. Transportation Planning and Technology 2 (1973) 121–128.
15. Zabetakis M.G., Burgess D.S., Research on the hazards associated with the production and handling of liquid hydrogen. Report No. WADD TR 60-141, Wright Air Development Division, OH (1960).
16. Makarov D., Shentsov V., Kuznetsov M., Molkov V., Hydrogen tank rupture in fire in the open atmosphere: Hazard distance defined by fireball. Hydrogen 2(1) (2020) 134–146.
17. Ustolin F., Paltrinieri N., Hydrogen fireball consequence analysis. Chemical Engineering Transactions 82 (2020) 211–216.
18. Ustolin F., Paltrinieri N., Landucci G., An innovative and comprehensive approach for the consequence analysis of liquid hydrogen vessel explosions. J Loss Prevention in the Process Industries 68 (2020) 104323.

Cours 5 : Hydrogène liquide

19. Pehr K., Aspects of safety and acceptance of LH₂ tank systems in passenger cars. *Int J Hydrogen Energy* 21(5) (1996) 387–395.
20. Kobayashi H., et al., Experiment of cryo-compressed (90-MPa) hydrogen leakage diffusion. *Int J Hydrogen Energy* 43(37) (2018) 17928–17937.
21. Molkov V., Makarov V., Bragin M.V., Physics and modelling of underexpanded jets and hydrogen dispersion in atmosphere. *Physics of Extreme States of Matter* (2009) 146–149.
22. Hecht E.S., Panda P.P., Mixing and warming of cryogenic hydrogen releases. *Int J Hydrogen Energy* 44(17) (2019) 8960–8970.
23. Simoneau R., Hendricks R., Two-phase choked flow of cryogenic fluids in converging-diverging nozzles. NASA Tech. Rep. Pap. 1484 (1979).
24. Travis J.R., Piccioni Koch D., Breitung W., A homogeneous non-equilibrium two-phase critical flow model. *Int J Hydrogen Energy* 37(22) (2012) 17373–17379.
25. Venetsanos A.G., Homogeneous non-equilibrium two-phase choked flow modeling. *Int J Hydrogen Energy* 43(50) (2018) 22715–22726.
26. Leachman J.W., Jacobsen R.T., Penoncello S.G., Lemmon E.W., Fundamental equations of state for parahydrogen, normal hydrogen, and orthohydrogen. *J Physical and Chemical Reference Data* 38 (2009) 721.
27. Venetsanos A.G., Bartzis J.G., CFD modeling of large-scale LH₂ spills in open environment. *Int J Hydrogen Energy* 32(13) (2007) 2171–2177.
28. Venetsanos A.G., Giannissi S.G., Release and dispersion modeling of cryogenic under-expanded hydrogen jets. *Int J Hydrogen Energy* 42(11) (2017) 7672–7682.
29. Friedrich A., et al., Ignition and heat radiation of cryogenic hydrogen jets. *Int J Hydrogen Energy* 37(22) (2012) 17589–17598.
30. Lachance J., Tchouvelev A., Engebo A., Development of uniform harm criteria for use in quantitative risk analysis of the hydrogen infrastructure. *Int J Hydrogen Energy* 36(3) (2011) 2381–2388.
31. Panda P.P., Hecht E.S., Ignition and flame characteristics of cryogenic hydrogen releases. *Int J Hydrogen Energy* 42(1) (2017) 775–785.
32. Saffers J.B., Molkov V.V., Towards hydrogen safety engineering for reacting and non-reacting hydrogen releases. *J Loss Prevention in the Process Industries* 26(29) (2013) 344–350.
33. Cirrone D., Makarov D., Molkov V., Cryogenic hydrogen jets: Flammable envelope size and hazard distances for jet fire. *Proc. 8th Int Conf on Hydrogen Safety (ICHS2019)*, Adelaide, Australia (2019) paper 191.

Cours 5 : Hydrogène liquide

34. Cirrone D., Makarov D., Molkov V., Thermal radiation from cryogenic hydrogen jet fires. *Int J Hydrogen Energy* 44(17) (2019) 8874–8885.
35. Breitung W., et al., Experimental and theoretical investigations of sonic hydrogen discharge and jet flames from small breaks. Final Report for project ICEFUEL, Karlsruhe Institute of Technology (2009).
36. Hankinson G and Lowesmith B J (2012) A consideration of methods of determining the radiative characteristics of jet fires. *Combust Flame* 159:1165–1177.
37. Ekoto I.W., et al., Updated jet flame radiation modeling with buoyancy corrections. *Int J Hydrogen Energy* 39(35) (2014) 20570–20577.
38. Molina A., Schefer R.W., Houf W.G., Radiative fraction and optical thickness in large-scale hydrogen-jet fires. *Proc Combustion Institute* 31(2) (2007) 2565–2572.
39. Takeno K., et al., Dispersion and explosion field tests for 40 MPa pressurized hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 32 (2007) 2144–2153.
40. Grune J., Sempert K., Kuznetsov M., Jordan T., Experimental study of ignited unsteady hydrogen releases from a high pressure reservoir. *Int J Hydrogen Energy* 39(11) (2013) 6176–6183.
41. Royle M., Willoughby D.B., Consequences of catastrophic releases of ignited and unignited hydrogen jet releases. *Int J Hydrogen Energy* 36(3) (2010) 2688–2692.
42. Friedrich, A. et al. (2012). Ignition and heat radiation of cryogenic hydrogen jets. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol.31, pp.17589-17598.
43. Brennan S., Molkov V., Safety assessment of unignited hydrogen discharge from onboard storage in garages with low levels of natural ventilation. *Int J Hydrogen Energy* 38(19) (2013) 8159–8166.
44. Brennan S., Molkov V., Pressure peaking phenomenon for indoor hydrogen releases. *Int J Hydrogen Energy* 43(39) (2018) 18530–18541.
45. Makarov D., Shentsov V., Kuznetsov M., Molkov V., Pressure peaking phenomenon: Model validation against unignited release and jet fire experiments. *Int J Hydrogen Energy* 43(19) (2018) 9454–9469.
46. Lach A.W., Gaathaug A.V., Vaagsaether K., Pressure peaking phenomena: Unignited hydrogen releases in confined spaces – Large-scale experiments. *Int J Hydrogen Energy* 45(56) (2020) 32702–32712.
47. Lach A.W., Gaathaug A.V., Large scale experiments and model validation of Pressure Peaking Phenomena-ignited hydrogen releases. *Int J Hydrogen Energy* 46(11) (2021) 8317– 8328.

Cours 5 : Hydrogène liquide

48. Hussein H.G., Brennan S., Shentsov V., Makarov D., Molkov V., Numerical validation of pressure peaking from an ignited hydrogen release in a laboratory-scale enclosure and application to a garage scenario. *Int J Hydrogen Energy* 43(37) (2018) 17954–17968.
49. Brennan S., Hussein H.G., Makarov D., Shentsov V., Molkov V., Pressure effects of an ignited release from onboard storage in a garage with a single vent. *Int J Hydrogen Energy* 44(17) (2019) 8927–8934.
50. Babrauskas V., Estimating large pool fire burning rates. *Fire Technology*, 19 (1983) 251-261.
51. Rew P.J., Hulbert W.G., Development of pool fire thermal radiation model. HSE Contractor Report WSA/RSU8000/018, UK (1995).
52. Luketa-Hanlin A., A review of large-scale LNG spills: Experiments and modeling. *J Hazardous Materials* 132(2–3) (2006) 119–140.
53. Hall J.E., Hooker P., Willoughby D. Ignited releases of liquid hydrogen: Safety considerations of thermal and overpressure effects. *Int J Hydrogen Energy* 39 (2014) 20547–20553.
54. Cassut L.H., et al., A study of the hazards in the storage and handling of liquid hydrogen. *Advances in Cryogenic Engineering* 5 (1960) 55–61.
55. ADL. Final report on an investigation of hazards associated with the storage and handling of liquid hydrogen. Report C-61092, Arthur D. Little Inc., Cambridge, MA (1960).
56. Zabetakis M.G., et al., Explosion hazards of liquid hydrogen. *Advances in Cryogenic Engineering* 6 (1961) 185–194.
57. Witcofski R.D., Chirivella J.E., Experimental and analytical analyses of the mechanisms governing the dispersion of flammable clouds formed by liquid hydrogen spills. *Int J Hydrogen Energy* 9(5) (1984) 425–435.
58. Urano Y., et al. Hazards of burning liquefied hydrogen. Part 1: Flame of stable burning. Part 2: Flame of abnormal burning. *National Chemical Laboratory for Industry* 81 (1986) 143–157 (In Japanese).
59. Verfondern K., Dienhart B., Experimental and theoretical investigation of liquid hydrogen pool spreading and vaporization. *Int J Hydrogen Energy* 22(7) (1997) 649–660.
60. Dorofeev S.B., Kuznetsov M.S., Alekseev V.I., Efimenko A.A., Breitung W., Evaluation of limits for effective flame acceleration in hydrogen mixtures. *J Loss Prevention in the Process Industries* 14(6) (2001) 583–589.
61. Dorofeev S.B., Sidorov V.P., Kuznetsov M.S., Matsukov I.D., Alekseev V.I., Effect of scale on the onset of detonations. *Shock Waves* 10 (2000) 137–149.

Cours 5 : Hydrogène liquide

62. Asadnia, Large-scale liquid hydrogen production methods and approaches: A review. *Applied Energy* 212 (2018) 57–83.
63. Funke T., Development of large scale hydrogen liquefaction. Presentation at the Hydrogen Liquefaction & Storage Symp, Perth (2019).
64. Decker L., Latest global trend in liquid hydrogen production. Presentation at the HYPER Closing Seminar, Brussels (2019).
65. 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.
66. Royle, M and Willoughby, D (2012). Releases of unignited liquid hydrogen. HSL Report XS/11/70. Available from HSL: Buxton.
67. Decker L., Liquid hydrogen distribution technology. Presentation at the HYPER Closing Seminar, Brussels (2019).
68. Krieg D., Konzept und Kosten eines Pipelinesystems zur Versorgung des deutschen Straßenverkehrs mit Wasserstoff. *Series Energy&Environment Vol 144*, Research Center Jülich (2012).
69. Zittel W., Wurster R., Bölkow L., Hydrogen in the energy sector. TÜV SÜD Industrie Service GmbH (1996). Available at <http://www.hyweb.de/Knowledge/w-i-energie-w-eng.html>.(BibTeX) [access 04.04.2021]
70. Mei R.W., Klausner J., Project title: Chill down processes of hydrogen transport pipelines. Report NASA/CR-2006-214091, National Aeronautics and Space Administration, Washington DC (2006).
71. Markowz G., Dylla A., Elliger T., icefuel® – An infrastructure system for cryogenic hydrogen storage, distribution and decentral use. Proc 18th World Hydrogen Energy Conference (WHEC-18), Essen, Report Energy & Environment, Vol. 78-1, Research Center Jülich (2010).
72. Peschka W. *Liquid hydrogen: Fuel of the future*. Springer-Verlag Wien New York (1992).
73. Oyama S., Kamiya S., Harada E., Inoue K., Nishimura M., CO₂-free hydrogen supply chain project and risk assessment for the safety design. Proc. 5th Int Conf on Hydrogen Safety (ICHS-5), Hamburg (2013) paper 171.
74. KHI, World's first liquefied hydrogen carrier SUIISO FRONTIER launches building an international hydrogen energy supply chain aimed at carbon-free society (2019). Available at https://global.kawasaki.com/en/corp/newsroom/news/detail/?f=20191211_3487 [access on 04.04.2021]

Cours 5 : Hydrogène liquide

75. KHI, Kawasaki completes installation of liquefied hydrogen storage tank for marine transport applications on world's first liquefied hydrogen carrier. (2020). Available at https://global.kawasaki.com/en/corp/newsroom/news/detail/?f=20200309_3090 [access on 04.04.2021]
76. KHI, Kawasaki completes world's first liquefied hydrogen receiving terminal Kobe LH₂ terminal (Hytouch Kobe). (2020). Available at https://global.kawasaki.com/en/corp/newsroom/news/detail/?f=20201203_2378 [access on 04.04.2021]
77. Giacomazzi G., Gretz G., Euro-Quebec Hydro-Hydrogen Project (EQHHPP): A challenge to cryogenic technology. *Cryogenics* 33 (1993) 767–771.
78. Petersen U., et al., Design and safety considerations for large-scale sea-borne hydrogen transport. *Int J Hydrogen Energy* 19 (1994) 597–604.
79. Hudders R.S., Dorf C.J., Holcombe A.H., Railway tank car for transcontinental shipment of liquefied hydrogen. In: Timmerhaus K.D. (ed), *Advances in Cryogenic Engineering* 8 (1963) 461–466.
80. CRRCGC, T85 Type Liquefied Hydrogen Tank Car. (2016). Available at <https://www.crrcgc.cc/xaen/g11117/s21282/t271695.aspx> [access on 04.04.2021]
81. Yamane K., et al., Some performance of engine and cooling system of LH₂ refrigerator van Musashi-9. *Int J Hydrogen Energy* 21(9) (1996) 807–811.
82. Takiguchi M., Furuhashi S., Suzuki T., Tsujita M., Combustion improvement of liquid hydrogen fueled engine for medium-duty trucks. *Proc. 4th Int Pacific Conf Automotive Engineering*, Melbourne (1987).
83. FCB, *Fuel Cells Bulletin* 2016(12) 14–15.
84. Pratt J.W., Klebanoff L.E., Feasibility of the SF-BREEZE: a Zero-Emission, Hydrogen Fuel Cell, High-Speed Passenger Ferry. Report SAND2016-9719, Sandia National Laboratory, Livermore CA (2016).
85. NORLED, World's first ship driven by LH₂. Presentation at GCE Ocean Technology workshop, Florø, Norway (2019). Available at <https://www.gceocean.no/media/2683/norled.pdf> [access on 04.04.2021].
86. Turner J., HySHIP: inside Europe's flagship hydrogen ship demonstrator project. (2020). Available at <https://www.ship-technology.com/features/hydrogen-vessel/> [access on 04.04.2021].
87. Sloop J.L., Liquid hydrogen as a propulsion fuel, 1945-1959. NASA History Office. Report NASA SP-4404. National Aeronautics and Space Administration, Washington DC (1978).

Cours 5 : Hydrogène liquide

88. Dawson V.P., Bowles M.D., Taming liquid hydrogen: The Centaur upper stage rocket 1958-2002. The NASA History Series, Report NASA SP-2004-4230. National Aeronautics and Space Administration, Washington DC (2004).
89. Peschka W. Liquid hydrogen: Fuel of the future. Springer-Verlag Wien New York (1992).
90. DASA. CRYOPLANE – Deutsch-Russisches Gemeinschaftsprojekt zum Einsatz kryogener Treibstoffe in der zivilen Luftfahrt – Realisierbarkeitsstudie 1990/91/92. Report, Deutsche Aerospace Airbus GmbH, Hamburg (1992).
91. Tupolev. Development of cryogenic fuel aircraft. (2008). Available at <http://www.tupolev.ru/English/Show.asp?SectionID=82> [access on 04.04.2021]
92. Airbus, Airbus reveals new zero-emission concept aircraft. (2020). Available at <https://www.airbus.com/newsroom/press-releases/en/2020/09/airbus-reveals-new-zeroemission-concept-aircraft.html> [access on 04.04.2021]
93. NFPA News. 9 (2005) 1–3.
94. Deliverable 6.1 – Handbook of hydrogen safety: Chapter on LH₂ safety. Pre-normative REsearch for Safe use of Liquid Hydrogen (PRESLHY). https://hysafe.info/wp-content/uploads/sites/3/2021/04/D39_2021-01-PRESLHY_ChapterLH2-v3.pdf [access on 10.05.2021].