

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie Mécanique

Laboratoire de Génie Mécanique et Développement



Thèse de Doctorat

Spécialité : Génie Mécanique

Présentée par

M. BELKADI Mustapha

Contribution à l'analyse thermique d'un dispositif de réfrigération magnétique pour la liquéfaction de l'hydrogène

Soutenue le 24 Juin 2020

Devant le Jury :

	Nom	Prénom	Grade / Etablissement
Président	BOUAZIZ	Mohamed	Professeur / ENP
Directeur de thèse	SMAILI	Arezki	Professeur / ENP
Examineurs	AZZI	Abdelwahid	Professeur / USTHB
	LAOUIR	Ahmed	Professeur / U. Jijel
	CHIBA	Younes	M.C.-A / U. Médéa
Invité	LARBI	Salah	Professeur / ENP
	KHODJA	Mohamed	Directeur / SONATRACH

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie Mécanique

Laboratoire de Génie Mécanique et Développement



Thèse de Doctorat

Spécialité : Génie Mécanique

Présentée par

M. BELKADI Mustapha

Contribution à l'analyse thermique d'un dispositif de réfrigération magnétique pour la liquéfaction de l'hydrogène

Soutenue le 24 Juin 2020

Devant le Jury :

	Nom	Prénom	Grade / Etablissement
Président	BOUAZIZ	Mohamed	Professeur / ENP
Directeur de thèse	SMAILI	Arezki	Professeur / ENP
Examineurs	AZZI	Abdelwahid	Professeur / USTHB
	LAOUIR	Ahmed	Professeur / U. Jijel
	CHIBA	Younes	M.C.-A / U. Médéa
Invité	LARBI	Salah	Professeur / ENP
	KHODJA	Mohamed	Directeur / SONATRACH

ملخص

الهيدروجين، تحت الضغط الجوي، يصبح مميعة عند درجة الحرارة 20.3 على سلم كالفين وهذا بعد امتصاص منه، عن طريق التبريد، 4914 كجول/كغ. يتم هذا التميعع باستعمال دارات تبريد كلاسيكية أو باستعمال التبريد المغناطيسي الذي يرتكز على الأثر المغناطو- حراري لبعض المعادن. في هذا السياق، تم إنجاز هذا العمل الذي يهدف إلى دراسة وتحليل جهاز تبريد مغناطيسي خاص بتميع الهيدروجين. يتكون هذا الجهاز من عدة دارات تبريد مركبة على شكل تسلسلي (على شكل طوابق). في إطار الدراسة، تم أولاً معالجة ظاهرة التبريد المغناطيسي باعتبار جملة من المعادلات الرياضية الخاصة بحفظ الطاقة وهذا كي ندقق في كمية الحرارة التي يمكن امتصاصها من غاز الهيدروجين بواسطة دارة تبريد مغناطيسية. بعدها، تم إنجاز دراسة تفصيلية لجهاز التميعع المغناطيسي من أجل تقييم مردودية الجهاز وكذا عدد الدارات وكمية المعادن المغناطيسية اللازم وضعها. بالإضافة إلى هذا، تم اقتراح طريقة جديدة تمكن استعمال البرنامج المعلوماتي Aspen Hysys لمعالجة ودراسة جهاز التميعع المغناطيسي وهذا من أجل السرعة في الإنجاز والرفع من دقة النتائج المحصل عليها. الدراسة اختتمت بمقارنة مع طريقة كلاسيكية للتميعع (طريقة كلود) حيث أسفرت النتائج عن تقارب كبير في المردودية (0.96 بالنسبة للجهاز المغناطيسي و0.106 بالنسبة لجهاز كلود).

المفاتيح: التبريد المغناطيسي، الأثر المغناطو- حراري، نظرية الحقل الجزيئية، جهاز تميعع مغناطيسي، تميعع الهيدروجين.

Abstract

Hydrogen, under atmospheric pressure, becomes liquid at 20.3 K. The liquefaction is carried out by extracting 4914 kJ/kg of heat through conventional liquefaction cycles or by cooling the gas through a thermomagnetic cycle, known as active magnetic regeneration cycle (AMR cycle). Such a device is based on the magnetocaloric effect (MCE) which occurs in some magnetic materials when they are subjected to external magnetic field changes. The present work aims at performing thermal analysis of cascade AMR cycles for hydrogen liquefaction (multistage magnetic liquefier). It deals with performance evaluation and calculation of the required volume of magnetic materials. First, modeling of AMR cycle has been performed by considering the energy equations within the magnetic material (magnetic regenerator). For this purpose, a numerical code, based on the finite difference method, has been developed to solve the resulting mathematic model and determine the cooling power produced by the cycle. Then, the number of cycles, efficiency and the required volume of magnetic materials of the considered magnetic liquefier has been investigated. A new simulation method has been proposed to use Aspen Hysys simulator for thermal analysis of the AMR liquefier in order to perform rapidly and rigorously the calculation of heat and energy balances. The work was concluded by a comparison with a conventional liquefaction system (Claude cycle). For an AMR liquefaction system composed of 6 stages and using pure magnetic materials (Gd, Dy, Tb and Ho), the coefficient of performance (COP) found is 0.096. This value is very close to the Claude cycle efficiency for which a COP of 0.106 was found.

Key words: Magnetic refrigeration, Magnetocaloric effect, Active magnetic regeneration, Hydrogen liquefaction.

Résumé

L'hydrogène, sous la pression atmosphérique, devient liquide à 20.3K. Sa liquéfaction nécessite l'extraction d'une quantité de chaleur de 4914 kJ/kg. Cette liquéfaction est réalisée par des cycles conventionnels, basé sur la compression et la détente d'un gaz, ou par des effets magnétocaloriques (EMC) de certains matériaux magnétiques, à travers des cycles appelés cycles à régénération magnétique actives (cycles AMR). C'est dans ce contexte que la présente étude a été réalisée afin d'étudier la faisabilité d'appliquer la réfrigération magnétique à la liquéfaction de l'hydrogène. Elle porte essentiellement sur l'analyse thermique et l'évaluation des performances d'un dispositif magnétique pour la liquéfaction de l'hydrogène. Un tel dispositif est composé de plusieurs cycles AMR placés en cascade (système à multi-étages). La première partie du travail a été consacrée à la modélisation du cycle AMR en considérant les équations de conservation de l'énergie entre le fluide et le matériau magnétique (lit régénérateur). A cet effet, un code numérique, basé sur la méthode des différences finies, a été développé pour résoudre le modèle mathématique résultant et déterminer la puissance frigorifique générée par le cycle. Dans la deuxième partie, une analyse approfondie du liquéfacteur magnétique a été menée. Le nombre d'étages, le volume du matériau magnétique à mettre en place ainsi que l'efficacité du système ont été évalués. Le modèle numérique a été couplé avec une méthode de simulation permettant l'utilisation du code de simulation commercial Aspen Hysys afin d'établir rapidement et rigoureusement les bilans de matière et énergétiques. Le travail a été conclu par une comparaison avec un système de liquéfaction conventionnel (cycle de Claude). Pour un liquéfacteur AMR composé de 6 étages opérant avec des matériaux magnétiques purs (Gd, Dy, Tb et Ho), le coefficient de performance (COP) trouvé est de 0.096. Cette valeur est très proche de l'efficacité du cycle de Claude étudié et pour lequel un COP de 0.106 a été trouvé.

Mots clés : Réfrigération magnétique, Effet magnétocalorique, Régénérateur magnétique actif, liquéfaction de l'hydrogène.

Remerciements

Je remercie en premier lieu, mon Directeur de thèse, Monsieur SMAILI Arezki, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour m'avoir encadré, pour l'échange de vues permanent, pour ses appréciables contributions et son aide efficace dans la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier ensuite Monsieur BOUAZIZ Mohamed, Professeur à l'ENP, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance de cette thèse.

Je remercie également Messieurs AZZI Abdelwahid, Professeur à l'USTHB, LAOUIR Ahmed, Professeur à l'Université de Jijel, CHIBA Younes, Maître de conférences A à l'Université de Médéa, et LARBI Salah, Professeur à l'ENP, de m'avoir honoré et accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements sont aussi adressés à Monsieur KHOUDJA Mohamed, Ex-Directeur Central Recherche et Développement au sein de Sonatrach, de m'avoir honoré et accepté notre invitation à prendre part à la soutenance de cette thèse.

J'exprime ma gratitude à tous les enseignants de l'Ecole Nationale Polytechnique et tous les enseignants qui ont participé à ma formation durant tout mon cursus scolaire.

J'exprime enfin ma reconnaissance à mes collègues Enseignants Chercheurs de l'Institut Algérien du Pétrole, en particulier Monsieur Boukhalefa Nabil, pour leurs aides et contributions au bon déroulement de ce travail, et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

Table des matières

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Nomenclature

Introduction	14
Chapitre 1 La filière hydrogène dans le mix énergétique	17
1.1 Etat des lieux des énergies fossiles et nécessité d'une transition énergétique	17
1.1.1 Consommation mondiale des énergies primaires	18
1.1.2 Réserves prouvées	19
1.1.3 Production mondiale	20
1.1.4 Emissions de CO ₂	22
1.1.5 Enjeux énergétiques et manières d'agir	23
1.2 L'hydrogène comme vecteur d'énergie	23
1.3 Sources d'hydrogène	24
1.3.1 Combustibles fossiles	25
1.3.2 Electrolyse de l'eau	25
1.3.3 Par voie photo biologique	26
1.4 Stockage de l'hydrogène	26
1.4.1 Stockage sous pression	26
1.4.2 Stockage à l'état liquide	27
1.4.3 Stockage solide de l'hydrogène	28
1.5 Utilisation de l'hydrogène	29
1.5.1 Systèmes à hydrogène solaire	29
1.5.2 Pile à combustible	30
1.5.3 L'hydrogène carburant	30
1.5.4 L'hydrogène comme carburant pour automobile	31
1.6 Spécificité de la molécule d'hydrogène	32
1.7 Conclusion	33

Chapitre 2	La réfrigération magnétique et ses applications.....	35
2.1	Principe de la réfrigération magnétique.....	35
2.2	Caractérisation de l'Effet Magnétocalorique (EMC)	36
2.3	Matériaux à Effet Magnétocalorique et critères de sélection	38
2.4	Cycles de Réfrigération Magnétique	40
2.5	Dispositifs de réfrigération magnétique	43
2.6	Configuration géométrique d'un système de réfrigération magnétique	47
2.7	Avantages et inconvénients	48
2.8	Domaines d'applications	49
Chapitre 3	Modélisation du cycle AMR	51
3.1	Formulation mathématique.....	51
3.1.1	Phases de magnétisation et démagnétisation	51
3.1.2	Phases de refroidissement et de réchauffement	51
3.1.3	Conditions initiales et aux limites	56
3.2.	Paramètres d'évaluation de performances du cycle	57
3.3	Résolution numérique	59
3.3.1	Modèle numérique	59
3.3.2	Algorithme de calcul.....	60
3.4	Exemple d'application.....	63
3.4.1	Caractéristique géométrique.....	63
3.4.2	Maillage utilisé.....	63
3.4.3	Résultats	64
3.4.4	Validation.....	65
3.5	Effets des paramètres de fonctionnement sur les performance du système	66
3.5.1	Effet de la configuration géométrique.....	66
3.5.2	Effets du débit d'écoulement et de la fréquence du cycle.....	67
3.5.3	Effet de l'écart de température entre la source chaude et la source froide	67
3.6	Conclusion.....	68

Chapitre 4	Calcul et analyse thermique d'un liquéfacteur magnétique d'hydrogène..	71
4.1	Revue des travaux antérieurs	71
4.2	Processus de liquéfaction de l'hydrogène via un cycle AMR.....	74
4.3	Mode de fonctionnement d'un liquéfacteur magnétique	75
4.4	Choix des matériaux magnétiques	78
4.5	Comparaison entre un cycle ouvert et un cycle fermé	80
4.6	Analyse thermique d'un liquéfacteur magnétique à plusieurs étages utilisant un matériau idéal	83
4.6.1	Effet du nombre d'étages considérés pour le liquéfacteur	83
4.6.2	Détermination du volume optimal du matériau magnétique à installer.....	84
4.6.3	Effet des propriétés du matériau sur le COP	85
4.7	Analyse thermique d'un liquéfacteur magnétique à plusieurs étages utilisant un matériau réel.....	85
4.9	Conclusion	88
Chapitre 5	Etude comparative entre un liquéfacteur magnétique et un liquéfacteur conventionnel d'hydrogène.....	90
5.1	Principaux procédés de liquéfaction de l'hydrogène	90
5.1.1	Cycle de Claude.....	90
5.1.2	Cycle de Brayton	91
5.2	Méthode de travail.....	93
5.2.1	Présentation du logiciel Aspen Hysys	93
5.2.2	Simulation du procédé de Claude.....	94
5.1.1	Simulation du liquéfacteur magnétique.....	96
5.3	Résultats et discussion	98
5.4	Conclusion	101
	Conclusion Générale	103
	Références Bibliographiques	106

Liste des Figures

Fig. 1.1	Répartition par fuel de la consommation mondiale de l'énergie primaire.	18
Fig. 1.2	Répartition par région de la consommation mondiale de l'énergie primaire en 2017	19
Fig. 1.3	Evolution des Réserves prouvées des énergies fossiles.	19
Fig. 1.4	Répartition par région des réserves prouvées en énergies fossiles à la fin de l'année 2017	20
Fig. 1.5	Production par région d'énergies fossiles en 2017.	21
Fig. 1.6	Rapport Réserves prouvées / Production à son rythme actuel	21
Fig. 1.7	Evolution de l'émission totale du CO ₂ .	22
Fig. 1.8	Emissions du CO ₂ par région.	22
Fig. 1.9	Stocker les énergies renouvelables grâce à l'hydrogène.	24
Fig. 1.10	Principe de l'électrolyse de l'eau.	25
Fig. 1.11	Systèmes d'énergie à hydrogène solaire.	29
Fig. 1.12	Principe de fonctionnement d'une pile à combustible.	30
Fig. 1.13	Comparaison des pouvoirs calorifiques des combustibles.	31
Fig. 2.1	Principe de l'effet magnéto-calorique.	35
Fig. 2.2	Evolution de l'EMC du Gadolinium en fonction de la température à champ constant (2T et 5T).	39
Fig. 2.3	Evolution de la chaleur spécifique du Gadolinium en fonction de la température à champ constant (2T et 5T).	39
Fig. 2.4	Analogie entre un cycle magnétothermique et un cycle de réfrigération conventionnel.	40
Fig. 2.5	Description du cycle AMR et profils de température associés le long du régénérateur.	41
Fig. 2.6	Gradient de température dans un lit régénérateur.	42
Fig. 2.7	Description d'un système de réfrigération magnétique active (AMR).	43
Fig. 2.8	Représentation schématique du système magnétique de Steyert.	44
Fig. 2.9	Dispositif de réfrigération magnétique à aimants permanents.	45
Fig. 2.10	Système magnétique japonais.	46
Fig. 2.11	Réfrigérateur magnétique à usage commercial et professionnel.	47
Fig. 2.12	Différentes configurations du régénérateur magnétique actif.	48
Fig. 3.1	Bilan énergétique autour d'un volume de contrôle du fluide.	52
Fig. 3.2	Bilan énergétique autour d'un volume de contrôle du solide.	53
Fig. 3.3	Variation de la vitesse du fluide au cours des phases de refroidissement et de réchauffement.	56
Fig. 3.4	Schéma d'aimantation / désaimantation du solide.	56
Fig. 3.5	Schéma input output d'un modèle AMR.	58
Fig. 3.6	Algorithme de calcul.	61

Fig. 3.7	Configuration géométrique du lit régénérateur étudié.	63
Fig. 3.8	Evolution de la température du fluide froid en fonction du nombre de cycles sous l'effet d'un champ magnétique de 5 T pour un débit de 0.003 kg/s.	64
Fig. 3.9	Evolution de la puissance frigorifique en fonction du débit du fluide caloporteur, obtenue à un champ magnétique de 5 T.	65
Fig. 3.10	Evolution du COP en fonction du débit du fluide caloporteur, obtenu à un champ magnétique de 5 T.	65
Fig. 3.11	Evolution de la puissance frigorifique en fonction du rapport L/D.	66
Fig. 3.12	Evolution du coefficient de performance en fonction du rapport L/D.	66
Fig. 3.13	Effet de la fréquence du cycle sur la puissance frigorifique	67
Fig. 3.14	Effet de la fréquence du cycle sur le coefficient de performance	67
Fig. 3.15	Effet de la température de la source froide sur la puissance frigorifique.	68
Fig. 3.16	Effet de la température de la source froide sur le coefficient de performance.	68
Fig. 4.1	Processus de liquéfaction de l'hydrogène via un cycle AMR.	74
Fig. 4.2	Dispositif AMR avec 2 lits régénérateurs.	75
Fig. 4.3	Liquéfacteur magnétique rotatif.	76
Fig. 4.4	Dispositif magnétique de liquéfaction de gaz à plusieurs étages.	76
Fig. 4.6 (a)	Cycle magnétique fermé.	77
Fig. 4.6 (b)	Cycle magnétique ouvert.	77
Fig. 4.7(a)	Variation de l'EMC en fonction de la température à 5 T.	78
Fig. 4.7(b)	Variation de C_p en fonction de la température à 5 T.	78
Fig. 4.8	Exemples de matériaux magnétiques [27].	79
Fig. 4.9	Performances d'un cycle AMR ouvert en fonction du taux de régénération.	80
Fig. 4.10	Comparaison entre un cycle ouvert et un cycle fermé du premier étage d'un liquéfacteur AMR.	81
Fig. 4.11	Comparaison entre le cycle ouvert et le cycle fermé d'un liquéfacteur AMR à plusieurs étages utilisant l'hydrogène comme fluide caloporteur.	82
Fig. 4.12	Comparaison entre un cycle ouvert et un cycle fermé utilisant des fluides caloporteurs à l'état liquide.	82
Fig. 4.13	COP et volume du lit régénérateur en fonction du nombre d'étages pour le cas d'un matériau idéal.	84
Fig. 4.14	COP d'un liquéfacteur AMR à 6 étages en fonction du volume du lit régénérateur.	85
Fig. 4.15	COP et volume du lit régénérateur en fonction de C_p .	85
Fig. 4.16	COP et volume du lit régénérateur en fonction du nombre d'étages pour le cas d'un matériau réel.	86
Fig. 4.17	COP et volume du matériau magnétique en fonction du débit du fluide caloporteur circulant dans chaque élément régénérateur.	87

Fig. 4.18	COP d'un liquéfacteur AMR à 6 étages en fonction du volume du lit régénérateur pour le cas d'un matériau réel.	87
Fig. 5.1	Procédés de Claude.	91
Fig. 5.2	Procédés de Brayton.	92
Fig. 5.3	Simulation par Aspen Hysys du procédé de Claude.	95
Fig. 5.4	Schéma de simulation d'un cycle AMR.	96
Fig. 5.5	Simulation par Aspen Hysys du liquéfacteur AMR.	97
Fig. 5.6	Evolution du COP et la puissance de compression du procédé de Claude en fonction de la pression de liquéfaction pour un gaz fourni à P_{GC} égale à P_L .	99
Fig. 5.7	Evolution du COP et la puissance de compression du procédé de Claude en fonction de la pression de liquéfaction pour un gaz fourni à P_{atm} .	99
Fig. 5.8	Evolution des performances du cycle AMR en fonction du volume des matériaux magnétiques.	100

Liste des Tableaux

Tableau 3.1	Caractéristiques géométriques du lit régénérateur.	63
Tableau 3.2	Paramètres de fonctionnement du lit régénérateur.	63
Tableau 3.3	Propriétés du lit régénérateur et les paramètres de fonctionnement utilisés pour la validation.	66
Tableau 3.4	Résultats de la validation	66
Tableau 4.1	Exemple de matériaux magnétiques.	79
Tableau 4.2	Dimensions géométriques du lit régénérateur.	80
Tableau 4.3	Paramètres de fonctionnement du liquéfacteur.	80
Tableau 4.4	Paramètres de fonctionnement d'un liquéfacteur AMR composé de 6 étages.	86
Tableau 5.1	Paramètres de fonctionnement d'un liquéfacteur AMR composé de 6 étages utilisant des matériaux réels.	93
Tableau 5.2	Comparaison entre un système conventionnel et un système AMR.	100

Nomenclature

Lettres latines

A	Surface de transfert convectif	(m ²)
A_C	Section de passage (transversale)	(m ²)
A_P	Surface d'échange par unité de volume	(1/m)
B	Induction magnétique	(T)
B_j	Fonction de Brillouin	(-)
C_p	Chaleur spécifique à pression constante	(J/kg K)
C_s	Chaleur spécifique du solide	(J/kg K)
COP	Coefficient de Performance	(-)
D	Diamètre du lit régénérateur	(m)
D_p	Diamètre des particules	(m)
EMC	Effet magnétocalorique	(K)
f	Fréquence cycle	(Hz)
g	Facteur de Landé	(-)
h_{cv}	Coefficient de transfert de chaleur	(W/m ² K)
J	Nombre quantique du moment angulaire total	(-)
k	Constante de Boltzman	(J/K)
L	Longueur du lit régénérateur	(m)
M	Magnétisation	(A/m)
M_w	Masse molaire	(kg/mol)
m	Masse	(kg)
N	Nombre d'atomes par volume	(1/m ³)
N_a	Nombre d'atomes par molécule	(-)
N_{Et}	Nombre d'étage	(-)
Nu	Nombre de Nusselt	(-)
p	Pression	(Pa)
Pr	Nombre de Prandtl	(-)
Q	Quantité de chaleur	(W)
Q_c	Puissance frigorifique	(W)
q	Taux de chaleur	(W)
R	Constante universelle des gaz	(J/mol K)
Re	Nombre de Reynolds	(-)
S	Entropie	(J/K)
S_E	Entropie électronique	(J/K)
S_M	Entropie électronique	(J/K)
S_R	Entropie électronique	(J/K)
T	Température	(K)
r	Taux de régénération	
t	Temps	(s)
U	Vitesse moyenne	(m/s)
W	Travail	(J)
V	Volume	(m ³ ou litre)
x	Variable spatiale	(m)

Nomenclature (suite)

Symboles Grecs

λ	Conductivité thermique	(W/mK)
ρ	Masse volumique	(kg/m ³)
γ	Coefficient de la capacité calorifique électronique	(J/K mol)
Δ	Pas de la discrétisation	(m)
ε	Porosité	(-)
η	Rendement isentropique	(-)
μ	Viscosité dynamique	(Pa s)
ν	Viscosité cinématique	(m ² /s)
μ_B	Magnéton de Bohr	(J/T)
τ	Temps d'écoulement	(s)

Indices

<i>Ad</i>	Adiabatique
<i>B</i>	Champ magnétique constant
<i>C</i>	Curie, source froide
<i>CB</i>	Cold Blow (Refroidissement du fluide)
<i>CF</i>	Cycle fermé
<i>CO</i>	Cycle ouvert
<i>D</i>	Démagnétisation
<i>dem</i>	Debye
<i>E</i>	Electronique
<i>f</i>	Fluide
<i>fh</i>	Fluide chaud
<i>fc</i>	Fluide froid
<i>GC</i>	Gaz de charge
<i>H</i>	Source chaude
<i>HB</i>	Hot Blow (Réchauffement du fluide)
<i>L</i>	Liquéfaction
<i>LR</i>	Lit régénérateur
<i>mag</i>	Magnétisation
<i>M</i>	Magnétique
<i>p</i>	Particule
<i>R</i>	Réseau
<i>Rej</i>	Rejetée
<i>S</i>	Solide

Introduction Générale

Introduction

Dans le contexte de la transition énergétique, l'hydrogène est présenté comme l'une des meilleures alternatives aux énergies fossiles et la solution à terme aux problèmes d'épuisement de ces ressources et d'émissions de gaz à effet de serre. Il peut faire aussi, dans le contexte actuel, un candidat potentiel, s'il s'impose économiquement, pour remplacer le pétrole et le gaz naturel grâce à ses diverses applications (piles à combustible, entraînement d'un véhicule, gaz combustible pour une chaudière, etc.) et les qualités environnementales qu'il présente (non toxique et sa combustion ne produit que de la vapeur d'eau) [1]. L'hydrogène est produit à partir des composés riches en atomes d'hydrogène (eau, biomasse, hydrocarbures, etc.) par diverses technologies à savoir : électrolyse, vapocraquage, etc. [2]. En outre de sa facilité de transport et de distribution dans des conditions analogues à celle du gaz naturel, l'hydrogène peut être stocké dans des réservoirs sous pression ou à l'état liquide. L'hydrogène liquide renferme plus d'énergie par unité de volume et assure donc une plus grande autonomie, tandis que l'hydrogène gazeux doit être stocké à des pressions très élevées dans des réservoirs en acier inoxydable [3].

Dans les systèmes conventionnels, la liquéfaction de l'hydrogène à 20.3 K ne s'obtient pas uniquement par un apport de froid au gaz mais par un effet combiné de ce refroidissement et de la propre détente adiabatique du gaz après qu'il ait préalablement comprimé. Cette liquéfaction nécessite l'utilisation de quantités importantes d'énergie à travers des boucles de réfrigération et lors de la compression préalable du gaz [4][5]. Le recours vers des nouvelles techniques de réfrigération plus efficaces et opérant à basse pression, comme la réfrigération magnétique, est devenu nécessaire pour mieux contrôler les coûts et réduire les risques associés à sa manipulation [6].

La réfrigération magnétique, dans son principe, repose sur *l'effet magnétocalorique (EMC)*, propriété intrinsèque de certains matériaux magnétiques, qui est définie comme étant le réchauffement ou le refroidissement du matériau respectivement sous l'application ou la suppression d'un champ magnétique extérieur. En effet, si un matériau magnétocalorique est placé dans un champ magnétique, on assiste généralement à une augmentation de sa température. Réciproquement, une désaimantation permet de le refroidir, et cela de façon équivalente à la compression et la détente d'un gaz [7]. La liquéfaction s'effectue par la mise en contact thermique du matériau magnétique avec deux sources de chaleur : source chaude et source froide (gaz à liquéfier) à travers des cycles magnétothermiques spécifiques appelés cycles à régénération magnétique active (i.e. cycle AMR -active magnetic regeneration-), et cela d'une manière analogue à un cycle thermodynamique classique. Les échanges de chaleur entre le matériau magnétique (lit régénérateur) et les deux sources de chaleur s'effectuent par la circulation alternative d'un fluide caloporteur à travers le lit régénérateur.

La liquéfaction à partir des effets magnétothermiques est encore, à l'heure actuelle, du domaine du laboratoire et demande des efforts en recherche et développement avant d'être envisageable au niveau industriel. C'est dans ce contexte que la présente étude a été menée

afin d'étudier la faisabilité d'appliquer cette technique à la liquéfaction de l'hydrogène en exploitant le froid induit par l'EMC de certains matériaux magnétiques ; et ce, à travers des cycles AMR. Elle porte sur la prédiction des performances et l'analyse thermique d'un dispositif qui permet de refroidir l'hydrogène, à partir des conditions standards : 25°C et 1 atm, jusqu'à sa normale température d'ébullition (-254.3 °C) puis le liquéfier à température constante par l'extraction de sa chaleur latente et de conversion (du n-H₂ en p-H₂). Le liquéfacteur est composé de plusieurs cycles AMR placés en cascade (liquéfacteur à plusieurs étages). A chaque étage, un volume adéquat du matériau magnétique est mis en place. Ce volume est calculé à partir de la puissance frigorifique qui pourrait être produite au niveau de chaque étage. Il s'agit donc de calculer le nombre d'étages nécessaires, d'optimiser le volume du matériau magnétique à mettre en place et de prédire les performances du système ; à savoir, la puissance frigorifique et le coefficient de performance (COP). A cet effet, un modèle mathématique a été développé pour caractériser les échanges thermiques entre le matériau magnétique et le fluide caloporteur. Pour ce faire, les équations fondamentales de transfert de chaleur et de conservation de l'énergie ont été considérées pour le fluide et le solide. Le modèle résultant a été résolu par la méthode des différences finies. L'EMC induit par la variation du champ magnétique a été caractérisée par la théorie du champ moléculaire (i.e. MFT -mean field theory-).

La présente étude est structurée en cinq chapitres. Le chapitre 1 a pour objectif de donner un aperçu général sur la situation actuelle des énergies fossiles (consommation, réserves et production) révélant la nécessité de diversifier nos modes de production d'énergies. Il s'agit aussi de présenter l'hydrogène comme vecteur énergétique qui pourrait résoudre le problème de notre dépendance aux énergies fossiles. Les nouveautés en matière d'utilisation, de production, de transport et stockage ainsi que la spécificité de la molécule de l'hydrogène sont abordées. Le chapitre 2 introduit des généralités sur la réfrigération magnétique et ses applications ; à savoir, le principe de fonctionnement, la caractérisation de l'EMC par la théorie du champ moléculaire, les matériaux magnétiques utilisés, etc. Dans le chapitre 3, une formulation mathématique a été développée pour modéliser le phénomène de la réfrigération magnétique. Pour ce faire, l'équation de conservation d'énergie est considérée pour le fluide et le solide afin d'évaluer le transfert de chaleur induit par un écoulement laminaire monodimensionnel d'un fluide caloporteur à travers un lit régénérateur composé d'un matériau magnétique sous forme de grains ou billes (milieu poreux). Le modèle mathématique résultant a été discrétisé selon le schéma implicite de la méthode des différences finies. Les résultats obtenus sont utilisés comme données initiales pour la phase de dimensionnement du liquéfacteur magnétique. Le chapitre 4 est consacré au calcul et l'analyse thermique d'un dispositif de liquéfacteur d'hydrogène à plusieurs étages. Chaque étage est composé de deux lits régénérateurs travaillant en alternance. Dans le chapitre 5, une comparaison entre un liquéfacteur magnétique et un système conventionnel (système de Claude) a été réalisée dont l'objectif est de situer, en matière d'efficacité et de consommation énergétique, les systèmes magnétiques par rapport aux systèmes conventionnels qui sont déjà industrialisés. De plus, une méthode de simulation permettant le couplage du modèle physique avec le code de simulation commercial Aspen Hysys a été présentée ce qui permet d'établir rapidement et rigoureusement les bilans de matières et énergétiques du système.

Chapitre 1

La filière hydrogène dans le mix énergétique

Chapitre 1 La filière hydrogène dans le mix énergétique

Bien que les ressources exploitées des énergies fossiles soient importantes à travers le monde et augmentent au fur et à mesure que de nouvelles techniques d'exploration et d'extraction sont découvertes, les réserves de ces ressources restent limitées et non-renouvelables [8]. En effet, une transition énergétique, qui permet de substituer progressivement les énergies fossiles par des renouvelables, est devenue inéluctable. Dans ce contexte, l'hydrogène est présenté comme l'une des meilleures alternatives aux énergies fossiles et la solution à terme aux problèmes d'émissions de gaz à effet de serre. Il peut faire aussi, dans le concept actuel, le candidat potentiel, s'il s'impose économiquement, pour remplacer le pétrole et le gaz naturel grâce à ses diverses applications (piles à combustible, carburant pour véhicule, fuel pour chaudière, etc.) et les qualités qu'il présente sur le plan environnemental (non toxique et sa combustion ne produit que de la vapeur d'eau).

Le présent chapitre a pour objectif de donner un aperçu général sur la situation actuelle des énergies fossiles (consommation, réserves et production) révélant la nécessité de diversifier nos modes de production d'énergies et d'améliorer davantage notre sécurité énergétique. Il s'agit aussi de présenter l'hydrogène comme vecteur énergétique qui pourrait résoudre le problème de notre dépendance aux énergies fossiles et faire face aux problèmes d'épuisement de ces ressources. Les nouveautés en matière d'utilisation, de production, de transport et stockage ainsi que la spécificité de la molécule de l'hydrogène sont abordées.

1.1 Etat des lieux des énergies fossiles et nécessité d'une transition énergétique

Au cours des XXe siècle et XXIe siècle, l'utilisation des combustibles fossiles a permis le développement industriel à grande échelle de certaines régions du monde. L'énergie fossile a remplacé l'énergie des moulins à eau et l'énergie thermique produite par la combustion du bois. Les combustibles fossiles ont également permis un développement sans précédent de l'automobile et de l'avion, et donc du transport routier et du transport aérien [9].

Aujourd'hui, l'utilisation par l'humanité de quantités considérables de combustibles fossiles est à l'origine d'un déséquilibre important du cycle du carbone, ce qui provoque une augmentation de la concentration de gaz à effet de serre dans l'atmosphère terrestre et, par voie de conséquence, entraîne des changements climatiques [9].

D'autre part, les réserves de combustibles fossiles de la planète sont fixes et, au rythme de consommation actuel, leur épuisement doit être envisagé. Malgré les violentes polémiques, ce fait est aujourd'hui reconnu, tant par les scientifiques que par les industriels, à quelques nuances chronologiques près. La différence d'échéance se compte en décennie [9].

1.1.1 Consommation mondiale des énergies primaires

Selon les statistiques publiées par British Petroleum (BP) dans son rapport annuel sur l'énergie [8], l'utilisation des énergies fossiles est toujours en progression et leur domination reste massive sur la consommation mondiale des énergies primaires.

En 2017, la consommation mondiale de ces énergies s'est élevée à 11460 Millions tonnes équivalent pétrole (tep) avec un taux de croissance de 1.5% par rapport à l'année 2016. Ceci représente environ 85.2 % de la demande totale d'énergie primaire qui atteignait 13511.2 Millions tep (Fig. 1.1).

Le pétrole reste toujours en première position. Il a contribué en hauteur de 34.2% à la satisfaction des besoins énergétiques mondiaux, soit 4621.9 Million tep ont été consommées en 2017. Le charbon a participé avec 3731.5 Millions tep, soit 27.6% de la consommation mondiale en énergie primaire (Fig. 1.2). La part du gaz naturel était de 3156 Millions tep, soit 23.4 % de la demande énergétique globale en 2017.

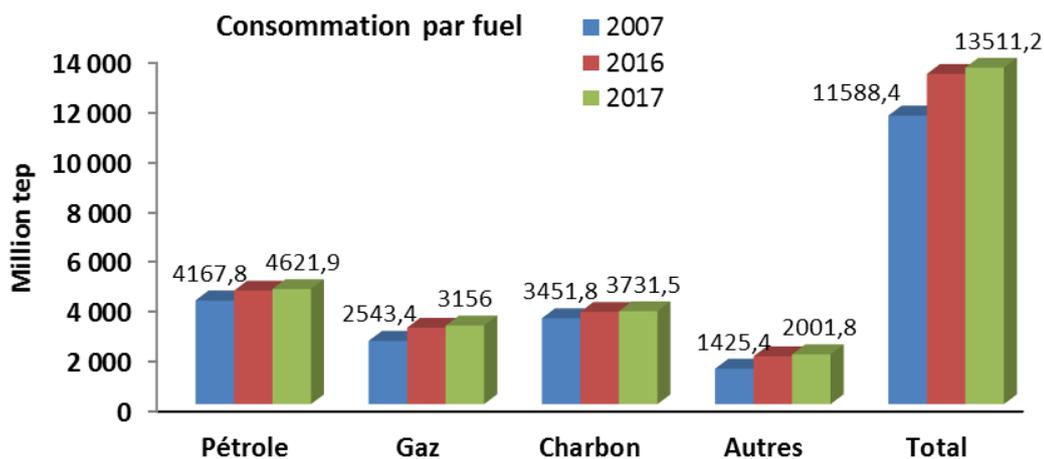


Fig. 1.1 : Répartition par fuel de la consommation mondiale de l'énergie primaire [Source : BP Statistical Review]

Les plus grands consommateurs de l'énergie sont la Chine et les Etats Unis qui ont consommé en 2017 respectivement 3132.2 et 2234.9 Millions tep. A ces deux, ils représentent environ 26% de la consommation mondiale globale. La figure 1.2 représente la répartition par région et par fuel de la consommation mondiale globale de l'énergie primaire en 2017.

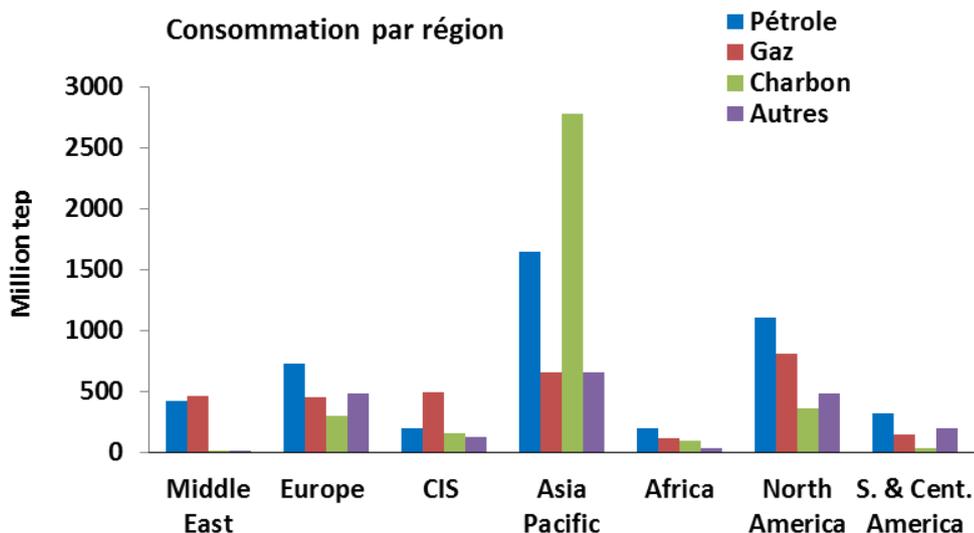


Fig. 1.2 : Répartition par région de la consommation mondiale de l'énergie primaire en 2017 [Source : BP Statistical Review]

1.1.2 Réserves prouvées

On entend par réserves prouvées celles qui peuvent être produites avec la technologie actuelle à au moins 90%. A l'échelle mondiale, ces réserves n'ont pas cessé d'augmenter au cours des vingt dernières années suite à l'évolution technologique et les nouvelles découvertes qui viennent de s'ajouter chaque année aux réserves existantes. Elles s'élevaient à 1130 Milliards de tonnes équivalent pétrole (tep) à la fin de l'année 2017 contre 1027 Milliards tep en 2007 et 1045 Milliards tep en 1997. La part du pétrole et du gaz était de 405.5 Milliards tonnes contre 724.5 Milliards tonnes équivalent pétrole (tep) de charbon (Fig. 1.3).

De nos jours, les découvertes pétrolières et gazières se sont étendues progressivement à la totalité des continents. Elles concernent actuellement près de 80 pays. On peut même noter que les pays disposant de réserves significatives sont plus nombreux dans le domaine du pétrole et du gaz naturel que dans celui du charbon. On estime aussi qu'une quantité significative d'hydrocarbures reste encore à découvrir.

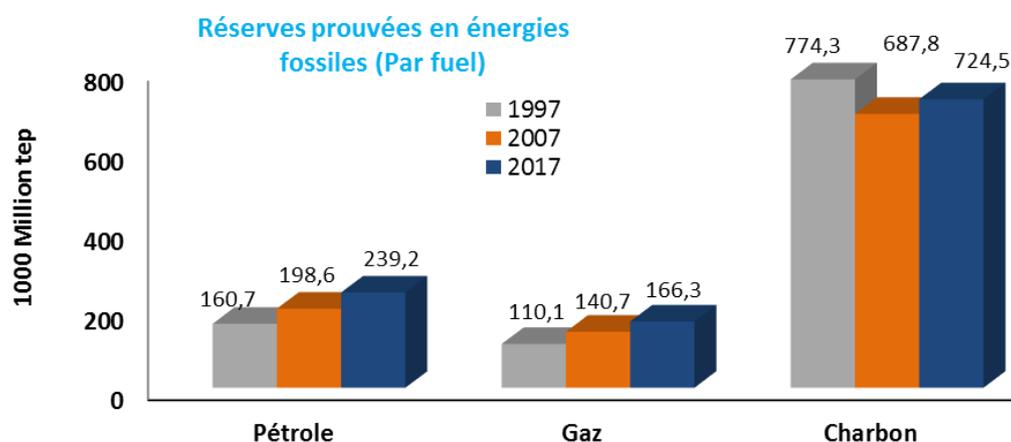


Fig. 1.3 : Evolution des Réserves prouvées des énergies fossiles [Source : BP Statistical Review]

Les 3 pays disposant des importantes réserves de pétrole au monde sont le Venezuela, l'Arabie saoudite et le Canada. Les réserves vénézuéliennes étaient de 47.3 Milliards tonnes à fin 2017, soit 17.9% des réserves mondiales globales. L'Arabie Saoudite disposait de 36.6 Milliards tonnes, soit 15.7 % du total brut mondial. Les réserves de Canada sont estimées à 27.2 Milliards tonnes qui représente 10 % de la totalité mondiale. A ces trois pays s'ajoutent l'Iran avec 21.6 Milliards tonnes (9.3%) et l'Iraq avec 20.1 Milliards tonnes (8.8%). Ces cinq pays détenaient plus de 60% des réserves mondiales globale à fin 2017. Les réserves vénézuéliennes et canadiennes sont toutefois constituées de réserves d'hydrocarbures non conventionnels coûteuses à exploiter, contrairement aux réserves saoudiennes [10].

Concernant le gaz naturel, Les réserves mondiales prouvées à la fin de l'année 2017 ont atteint les 193.5 milliers de milliards de mètres cubes, soit 166.3 Milliards tep, dont 40.9% ont été prouvées au Moyen Orient et 30.6 % en CEI (Russie, Turkménistan, Kazakhstan et autres) (Fig.1.4). Il est à noter que quatre pays détenaient plus de 58% des réserves mondiales : la Russie (18%), l'Iran (17%), le Qatar (12.9%) et le Turkménistan (10%). Toutefois, avec l'évolution technologique, la cartographie des réserves mondiales en gaz naturel se modifie au gré des découvertes de gaz non conventionnel menant à une réévaluation des réserves.

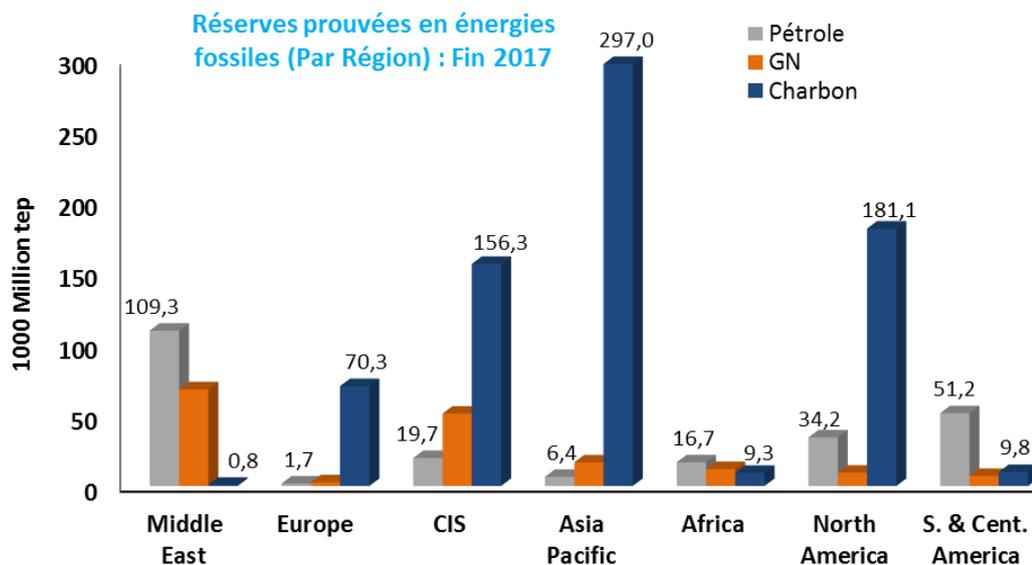


Fig. 1.4 : Répartition par région des réserves prouvées en énergies fossiles à la fin de l'année 2017
[Source : BP Statistical Review]

1.1.3 Production mondiale

En se référant toujours au rapport de BP [8], la production commercialisée de pétrole et de gaz naturel en 2017 était respectivement 4367.1 Millions tonnes et 3164.6 Millions tep avec un taux de croissance global de +1.6% par rapport à l'année 2016 (Fig. 1.5).

Les Etats-Unis restent en tête des pays producteurs de pétrole avec une production annuelle de 571 Millions tonnes devant l'Arabie Saoudite et la Russie qui ont produit respectivement 561.7 et 554.4 Millions tonnes.

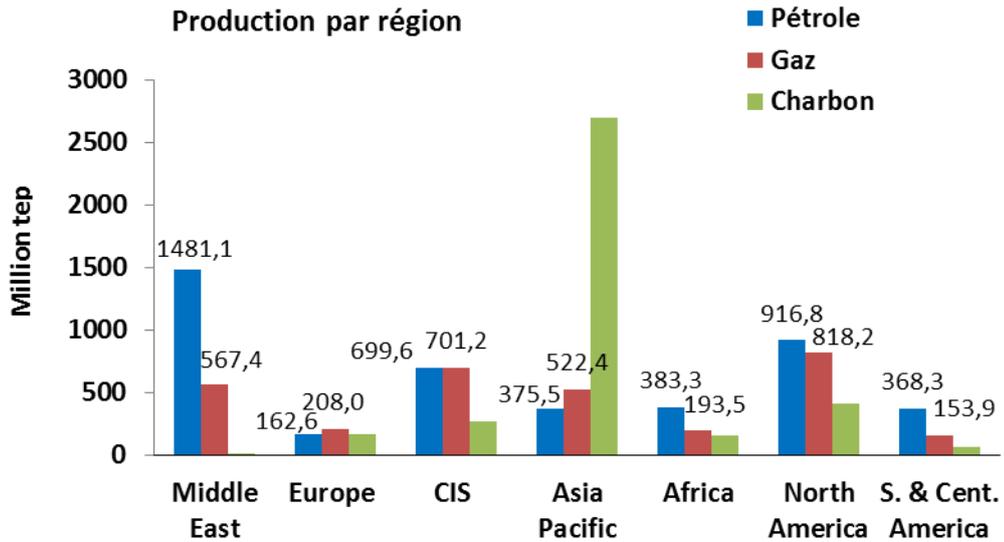


Fig. 1.5 : Production par région d'énergies fossiles en 2017 [Source : BP Statistical Review]

Les plus gros producteurs de gaz naturel sont les Etats-Unis, la Russie, le Canada, l'Iran et le Qatar. A ceux cinq, ils représentent plus de 50% de la production mondiale. Grâce à l'exploitation du gaz de schiste, les Etats-Unis sont devenus depuis l'année 2008 les plus gros producteurs de gaz, dépassant ainsi la Russie.

Par ailleurs, le ratio mondial des réserves prouvées de pétrole et de gaz naturel par rapport à la production à son niveau actuel était respectivement de l'ordre de 54 et 52 ans en 2017 (Fig.1.6). Ceci représente le temps restant avant l'épuisement des réserves en supposant que les taux actuels de production soient maintenus.

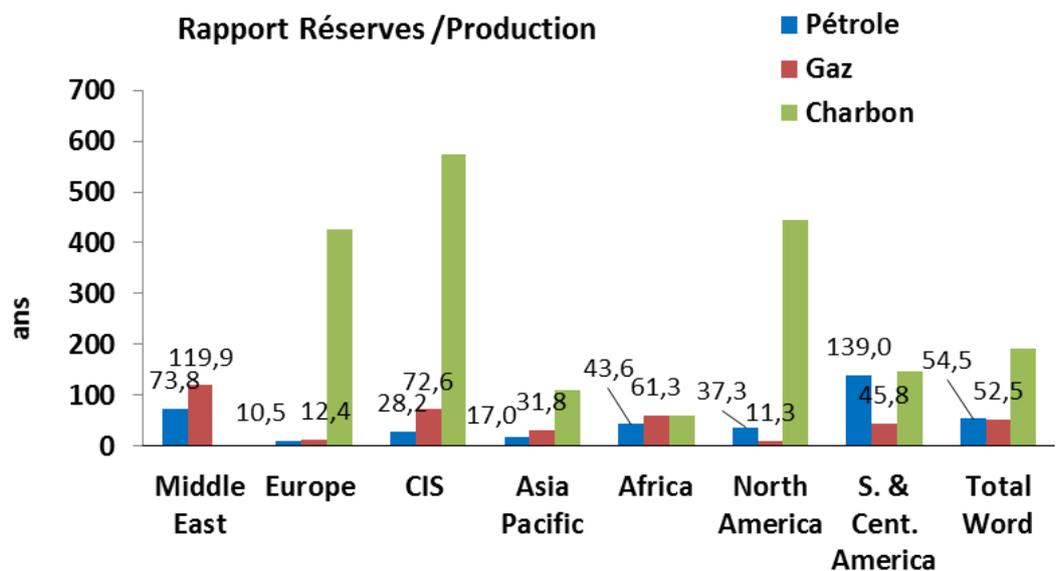


Fig. 1.6 : Rapport Réserves prouvées / Production à son rythme actuel [Source : BP Statistical Review]

1.1.4 Emissions de CO₂

Malgré les efforts internationaux agissant en faveur de la protection de l'environnement et les accords ratifiés portant sur la limitation des émissions de gaz à effet de serre, les rejets de CO₂ relatives à la combustion d'énergie restent en hausse depuis plusieurs années (Fig. 1.7). Plus de 33400 Millions tonnes de CO₂ ont été produites en 2017 avec un taux de croissance de 1.3% par rapport à l'année 2016.

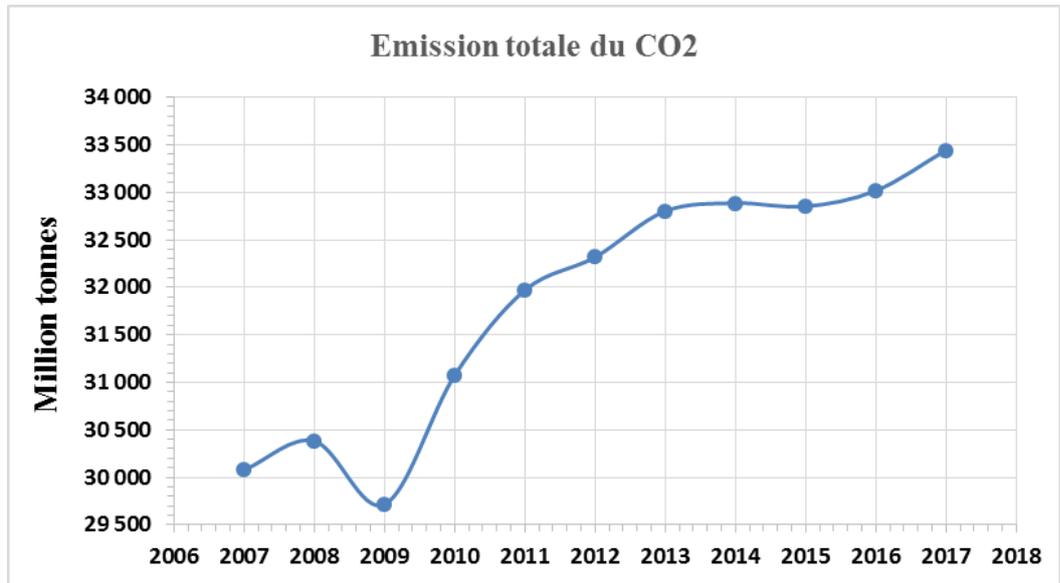


Fig. 1.7 : Evolution de l'émission totale du CO₂ [Source : BP Statistical Review]

Les plus grands pollueurs sont la Chine, les Etats-Unis et la Russie qui ont produit respectivement 9232.6, 5087.7 et 1525.3 Millions de tonnes de CO₂ en 2017 (Fig. 1.8). Cependant, les émissions de CO₂ par habitant mettent les Etats-Unis en avant par rapport à la Chine. Un Américain produit plus de 2 Chinois de CO₂ par an.

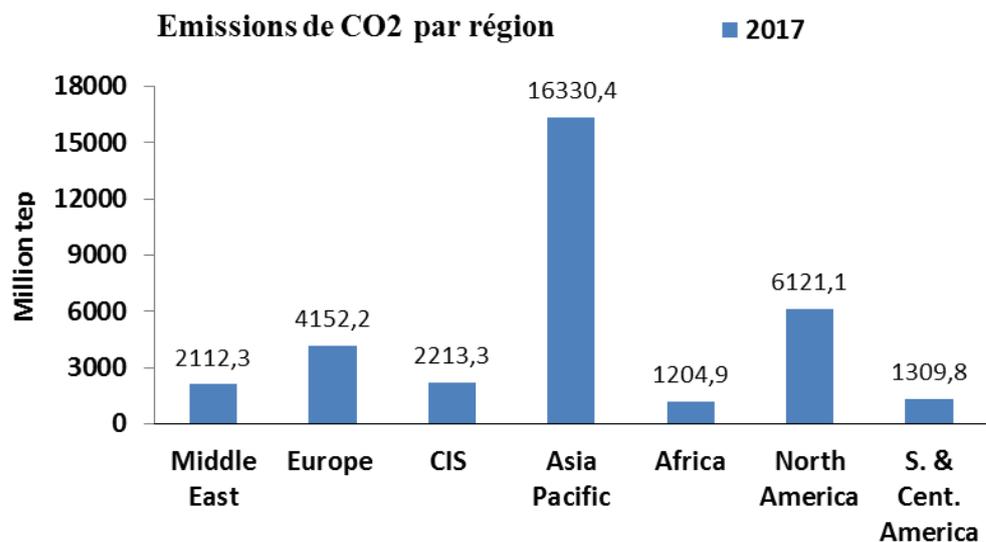


Fig. 1.8 : Emissions du CO₂ par région [Source : BP Statistical Review]

1.1.5 Enjeux énergétiques et manières d’agir

A travers l’analyse des chiffres présentés ci-dessus, il est à constater que la situation énergétique actuelle est marquée par :

- Des besoins en énergies toujours en hausse,
- Des réserves en énergies fossiles limités,
- Une concentration de gaz à effet de serre en forte croissance,
- Des changements climatiques importants,
- Des conséquences écologiques, économiques et sociales importantes.

De ce fait, il est plus que nécessaire d’agir incessamment pour réduire les menaces qui pèsent sur la planète et éviter les conséquences graves qui pourraient être engendrées par notre système énergétique actuel (épuisement des ressources naturelles, changements climatiques, etc.). Plusieurs actions peuvent être envisagées :

- Agir pour augmenter les économies d’énergies (l’efficacité énergétique) et rationaliser la consommation,
- Développer les ressources non-conventionnelles,
- Substituer les énergies fossiles par des énergies renouvelables,
- Gérer les fluctuations temporelles et spatiales des énergies renouvelables,
- Développer de nouveaux vecteurs d’énergie, l’hydrogène p.ex., qui permettent de palier l’intermittence des énergies renouvelables.

1.2 L’hydrogène comme vecteur d’énergie

Grâce à ses diverses applications (piles à combustible, carburant pour véhicule, fuel pour chaudière, etc.) et les qualités qu’il présente sur le plan environnemental (non toxique et sa combustion ne produit que de la vapeur d’eau), l’hydrogène peut se présenter comme l’une des meilleures alternatives qui permet de résoudre le problème de notre dépendance aux énergies fossiles et de réduire les émissions de gaz à effet de serre.

L’hydrogène n’est pas une source d’énergie. Il n’existe pas à l’état libre dans la nature mais il est produit à partir de composés riches en atome d’hydrogène (eau, biomasse, hydrocarbures, etc.) [11]. Il est donc considéré comme un vecteur énergétique, tout comme l’électricité. Il doit être d’abord produit avant d’être utilisé. Toutefois, Son caractère inépuisable et non polluant peut en faire un acteur important dans le futur.

D’autre part, sa production par voie des énergies renouvelables peut pallier efficacement aux intermittences de ces dernières en parvenant à stocker le surplus d’énergie générée lors des périodes de forte production pour être utilisé durant les périodes de faible production et/ou de forte consommation (Fig. 1.9) [12].

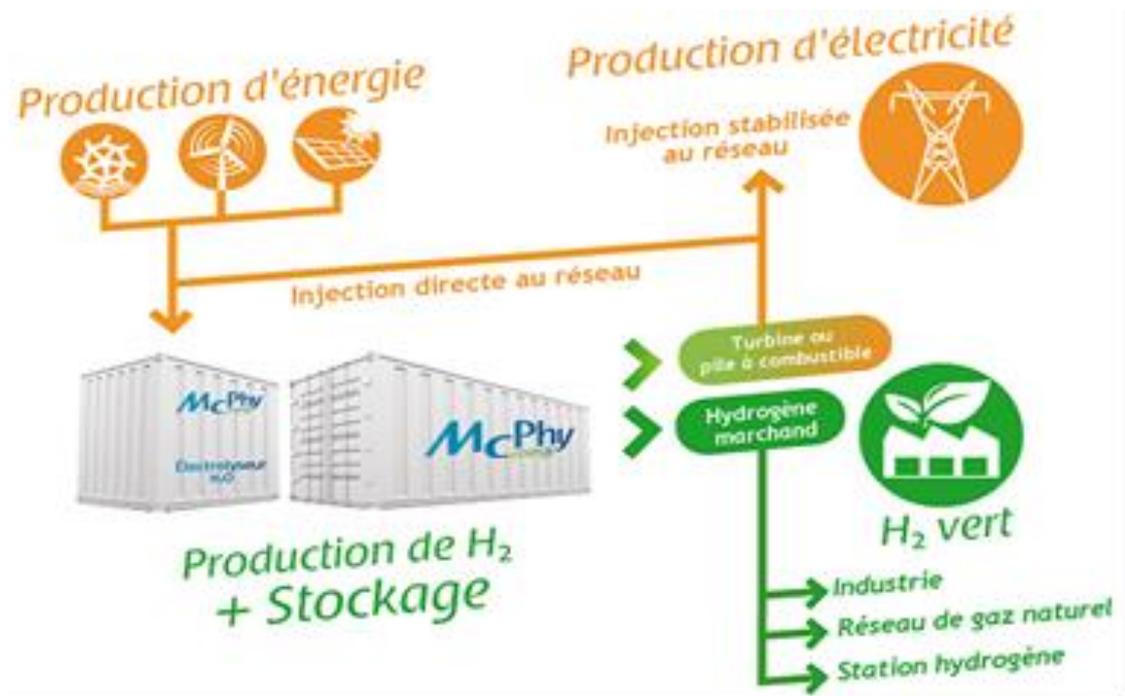
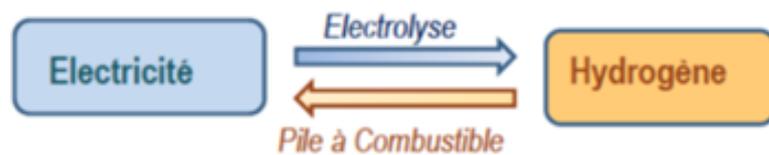


Fig. 1.9 : Stocker les énergies renouvelables grâce à l'hydrogène [12]

La démarche repose tout d'abord sur l'utilisation de l'énergie électrique générée par voie renouvelable (éoliennes, panneaux photovoltaïques, etc.) pour produire de l'hydrogène par électrolyse de l'eau. Le rendement de cette opération est de l'ordre de 60 à 70% [12].

Dans un second temps, cet hydrogène est stocké puis utilisé dans une pile à combustible ou comme fuel gaz dans une turbine pour produire à nouveau l'électricité. Cela permet de récupérer une partie de l'énergie électrique qui aurait été perdue durant les périodes de forte production.



1.3 Sources d'hydrogène

De nos jours, il existe trois grandes voies technologiques qui permettent la production de l'hydrogène :

- La production à partir des combustibles fossiles,
- Production par voie photo biologique,
- Electrolyse de l'eau.

1.3.1 Combustibles fossiles

Plusieurs voies d'extraction de l'hydrogène à partir des combustibles fossiles existent :

- Le reformage catalytique, qui est un procédé de raffinage par lequel on améliore l'indice d'octane des essences en transformant les hydrocarbures paraffiniques et naphténiques en aromatiques, permet de produire de l'hydrogène [13].
- Le vapocraquage, qui est aussi un procédé de raffinage, consiste à casser les molécules de la charge issues de la distillation du pétrole, le naphta par exemple, en présence de vapeur d'eau, pour obtenir des molécules plus petites (éthylène, propylène...). Ce procédé fournit un gaz renfermant près de 90 % d'hydrogène, le reste étant du méthane et des traces de monoxyde de carbone [13].
- Le vaporeformage qui permet d'obtenir l'hydrogène par réaction de la vapeur d'eau sur les hydrocarbures légers (e.g. CH₄) [11], [14].
- La gazéification, appelée aussi oxydation partielle, permet d'extraire l'hydrogène par l'action conjointe de l'oxygène et de la vapeur d'eau sur les combustibles fossiles (hydrocarbures, charbon) et sur la biomasse.

Malgré que ces techniques utilisent des ressources fossiles, consomme de l'énergie et dégage du CO₂, elles restent les plus utilisées (à hauteur de 90% au jour d'aujourd'hui [14]) et les moins couteuses comparée aux autres techniques de production.

1.3.2 Electrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau est la décomposition chimique de l'eau par un courant électrique. Le dispositif d'électrolyse est constitué d'un bac qui regroupe : deux électrodes (anode et cathode, conducteur électrique) reliées à un générateur de courant continu, et d'un électrolyte (milieu conducteur ionique) [11].

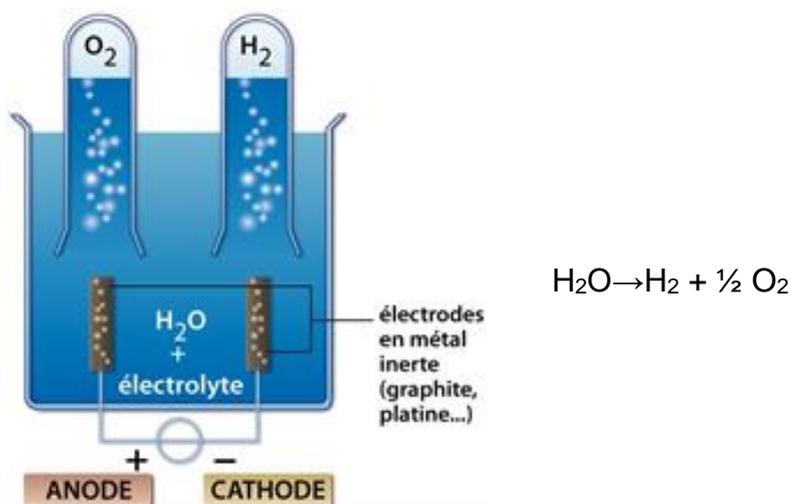


Fig. 1.10 : Principe de l'électrolyse de l'eau

Inversement aux piles à combustible, les électrolyseurs permettent la production simultanée de l'hydrogène et l'oxygène par électrolyse de l'eau. Environ 4 % de l'hydrogène consommé dans le monde est produit par électrolyse. Le coût de production de l'hydrogène dépend du coût d'électricité, il présente jusqu'à 80 % du coût total de l'hydrogène si l'électricité est produite par voie renouvelable [16].

L'avantage de cette technique est qu'elle permet de stocker les énergies renouvelables intermittentes en procédant à l'utilisation de l'énergie solaire ou énergie éolienne non consommée directement sur le réseau électrique pour produire et stocker l'hydrogène qui sera utilisé plus tard selon le besoin.

1.3.3 Par voie photo biologique

Dans les techniques utilisant la voie photo biologique, on retrouve la production d'hydrogène soit par des procédés faisant intervenir des organismes vivants (algues, bactéries) ou des procédés biochimiques avec des levures ou enzymes [11].

1.4 Stockage de l'hydrogène

L'introduction de l'hydrogène comme vecteur énergétique impose qu'un moyen convenable de stockage soit développé. Actuellement, l'intérêt est porté sur les trois possibilités de stockage qui existe, à savoir :

- le stockage sous pression (gaz comprimé sous pression élevée dans des réservoirs plus ou moins robustes),
- le stockage à l'état liquide (hydrogène liquéfié) dans des réservoirs cryogéniques,
- le stockage solide (sous sa forme condensée dans un hydrure métallique).

1.4.1 Stockage sous pression

A la température ambiante, la masse volumique de l'hydrogène est de 0.0827 kg/m³ à 1 bar, de 14.49 kg/m³ à 200 bars et 23.66 kg/m³ à 350 bars. Par conséquent, pour avoir une énergie disponible par m³ importante, il est nécessaire d'augmenter les pressions de stockage ce qui entraîne l'utilisation de récipients très résistants et relativement lourds qui exigent une surveillance constante et des contrôles répétés pour satisfaire aux normes de sécurité et limitent aussi le poids supplémentaire de l'hydrogène à stocker.

Cette situation a radicalement changée avec la mise en œuvre de la technologie des structures en fibre bobinée (verre, aramide, carbone) et résine (thermodurcissable ou thermoplastique) qui permettent de travailler à des pressions beaucoup plus élevées tout en réduisant le poids à vide des récipients et en évitant les risques de rupture explosive indépendamment des agressions externes sévères. C'est ainsi que 350 bars est pratiquement devenu le standard actuel mais les recherches et les développements visent à mettre sur le marché des capacités certifiées pour une pression de service de 700 bars. On notera que ce niveau de pression correspond du point de vue de la masse à un optimum lié aux caractéristiques de compressibilité de l'hydrogène [11].

A cette pression (700 bars), la densité de l'hydrogène atteint 39,6 kg/m³, c'est un bon compromis et pratiquement la pression de l'hydrogène que l'on stocke dans les réservoirs composites développés pour les applications sur véhicules [17].

Un autre inconvénient qui découle de ce mode de stockage réside dans les frais élevés de compression de l'hydrogène, l'énergie correspondante ne pouvant être réutilisée que pour une très faible part [15].

1.4.2 Stockage à l'état liquide

La liquéfaction du gaz a pour objectif de réduire son volume (d'un facteur d'environ 800 pour le cas de l'hydrogène) pour pouvoir transporter et stocker plus d'énergie par m³ et assurer en conséquence plus d'autonomie. La masse volumique de l'hydrogène liquide à 20 K est de 71.1 kg/m³. Cette densité ne peut être atteinte par la compression du gaz à la température ambiante qu'à la pression de 1820 bars, valeur peu raisonnable pour une application pratique.

Une fois liquéfié et comme tous les liquides à basse température, dits liquides cryogéniques, l'hydrogène liquide est conservé dans des « cryostats », récipients à double isolation thermique dont le but est de limiter les apports inévitables de chaleur de l'extérieur [17].

Du point de vue thermodynamique, l'hydrogène, sous la pression atmosphérique, devient liquide à 20.3 K. Cette liquéfaction est réalisée par l'extraction d'une quantité de chaleur de 4914 kJ/kg, soit : une chaleur sensible de 3948 kJ/kg entre 300 K et 20 K, une chaleur latente de 446 kJ/kg et une chaleur de conversion à 20 K du normal hydrogène (n-H₂) en parahydrogène (p-H₂) de 520 kJ/kg. Cette liquéfaction ne s'obtient pas uniquement par un apport de froid au gaz mais par un effet combiné de ce refroidissement et de la propre détente adiabatique du gaz après qu'il ait préalablement comprimé [17].

La liquéfaction de l'hydrogène nécessite la mise en œuvre d'un certain niveau de technologie cryogénique que ce soit pour le liquéfier ou pour le conserver à l'état liquide. De nos jours, trois procédés peuvent être appliqués :

Le cycle de Claude : il consiste en un pré-refroidissement par l'azote liquide suivi par une succession de compression-détentes diminuant chaque fois sa température. Une partie de cet hydrogène froid est utilisé pour abaisser la température du système [17].

Le cycle de Brayton : il utilise l'hélium, souvent mélangé à du néon, comme un réfrigérant externe.

La liquéfaction à partir des effets magnétothermiques :

La liquéfaction ou la réfrigération à partir des effets magnétothermiques, dans son principe, repose sur l'effet magnétocalorique (EMC), propriété intrinsèque de certains matériaux magnétiques, qui est définie comme étant le réchauffement ou le refroidissement du matériau respectivement sous l'application ou la suppression d'un champ magnétique extérieur. En

effet, si un matériau magnéto-calorique est placé dans un champ magnétique, on assiste généralement à une augmentation de sa température. Réciproquement, une désaimantation permet de le refroidir, et cela de façon équivalente à la compression et la détente d'un gaz.

La réfrigération magnétique est encore, à l'heure actuelle, du domaine du laboratoire et demande des efforts de Recherche et développement (R&D) avant d'être envisageable au niveau industriel. C'est dans ce contexte que cette étude a été proposée afin d'étudier la faisabilité d'appliquer la technique de Réfrigération Magnétique à la liquéfaction de l'hydrogène en exploitant le froid induit par l'EMC de certains matériaux magnétiques ; et ce, à travers des cycles spécifiques appelés cycles à régénération magnétique active (AMR) [18].

1.4.3 Stockage solide de l'hydrogène

Selon la littérature, le stockage à l'état liquide s'impose indiscutablement quand le besoin se chiffre en tonnes voire dizaines de tonnes, tandis que le stockage à l'état gazeux sous pression présente de nombreux avantages quand les quantités mises en jeu ne dépassent pas quelques kilogrammes ou dizaines de kilogrammes. Cela fait du stockage par compression un procédé réservé à des quantités relativement modérées d'hydrogène [11]. Et pour les stockages intermédiaires, une autre solution est devenue possible : il s'agit de retenir l'hydrogène dans la matière solide soit par piégeage physique (adsorption) soit par combinaison chimique (absorption) [19].

L'adsorption d'un gaz comme l'hydrogène par un solide, ou physisorption, est l'augmentation de la densité de ce gaz à la surface du solide par l'effet des forces intermoléculaires. Cette adsorption augmente avec la pression du gaz et est d'autant plus importante que la température est plus basse et que la surface d'interaction avec le solide est plus grande. Étant purement physique, la physisorption est parfaitement réversible : elle diminue lorsqu'on abaisse la pression et/ou que la température augmente [19]. L'adsorption ne peut se faire qu'avec un solide développant une grande surface d'interaction avec le gaz, c'est à dire à la fois très poreux et très divisé (charbons actifs p.ex.).

L'absorption ou chimisorption, est la combinaison chimique réversible de l'hydrogène avec les atomes d'une large variété de métaux ou d'alliages pour former des hydrures métalliques ou complexes hydrogène-métal. Ce processus permet de stocker l'hydrogène, un stockage qui est souvent dénommé « stockage solide ».

Le stockage solide reste le plus prometteur dans la mesure où certains métaux purs, V, Pd et Mg ou certains composés intermétalliques ont le pouvoir d'absorber, de façon réversible, dans 1cm^3 d'hydrures une quantité d'hydrogène qui peut doubler celle présente dans 1cm^3 d'hydrogène liquide. Toutefois, la masse d'hydrogène absorbé par rapport à celle du métal ou de l'alliage métallique absorbant demeure inférieure à 10% [19].

1.5 Utilisation de l'hydrogène

Si l'on exclut l'utilisation de l'hydrogène comme matière première dans l'industrie chimique et pétrochimiques (synthèse de l'ammoniac, du méthanol, etc.) et dans le raffinage du pétrole (l'hydrodésulfuration de coupes pétrolières, l'hydrogénation des hydrocarbures insaturés, l'hydrocraquage de distillats), l'utilisation massive de l'hydrogène comme vecteur énergétique se limite aujourd'hui au domaine spatiale comme carburant liquide pour la propulsion d'engins spatiaux [20].

Prochainement, l'hydrogène pourrait devenir, s'il s'impose économiquement, un vecteur important d'énergie grâce à sa combustion non polluante. Il alimenterait alors des stations-service, des centrales à turbines à gaz ou des piles à combustible. Le plus gros problème à résoudre dans cette optique réside dans les coûts de transport de cet élément dont le pouvoir calorifique par unité de volume est faible [13].

1.5.1 Systèmes à hydrogène solaire

Comme combustible solaire, l'hydrogène semble très idéal. Celui-ci peut servir de carburant aux machines thermiques grâce à son pouvoir calorifique massique élevé. Les progrès des piles à combustibles permettent aussi de produire, par combustion électrochimique de l'hydrogène, de l'électricité avec des rendements de 70 % [11].

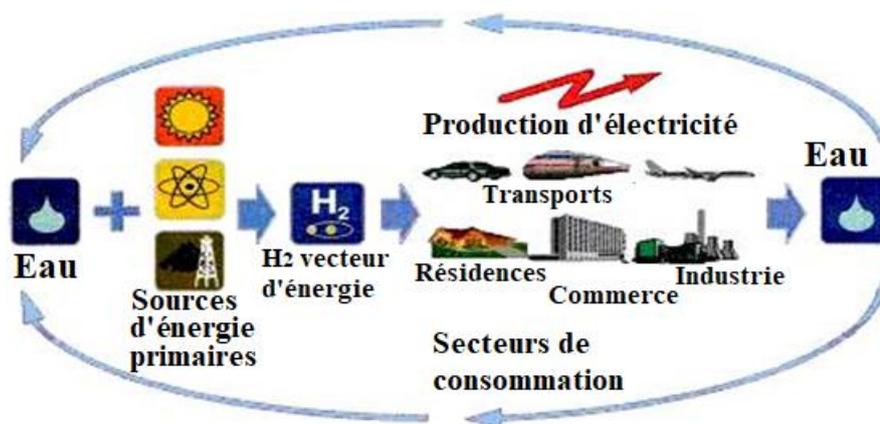
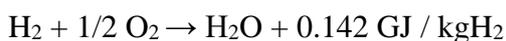


Fig. 1.11 : Systèmes d'énergie à hydrogène solaire [11]

La combustion de l'hydrogène avec l'oxygène donne de l'eau sous forme vapeur, selon l'équation :



1.5.2 Pile à combustible

Le principe de fonctionnement de la pile à combustible repose sur l'oxydation de l'hydrogène (combustible) et la réduction de l'oxygène (comburant) aboutissant à la production simultanée d'eau, d'énergie électrique (W) et de chaleur (Q). Elle est constituée par deux électrodes (une

anode émettrice d'électrons et une cathode réceptrice d'électrons), séparées par un électrolyte permettant le passage des ions. Une membrane évite la mise en contact des réactifs à l'anode et à la cathode [21].

À l'anode, on a donc une oxydation électrochimique de l'hydrogène : $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

À la cathode, on observe la réduction de l'oxygène $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Le bilan global est alors : $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Chaleur} + \text{Electricité}$

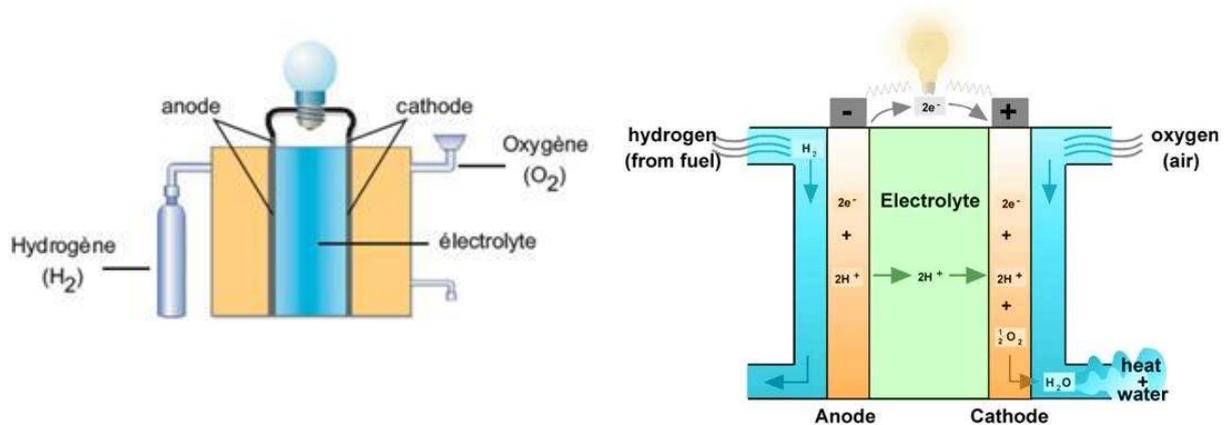


Fig. 1.12 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible [11]

Les principaux domaines d'applications de la pile à combustible sont le transport (voitures, bus, bateaux...), l'électronique (micro-piles à combustible), la production d'électricité ou encore l'espace (alimentation des satellites). Silencieuses, modulaires, sans rejet de CO_2 (pour les piles à hydrogène), les piles à combustible ont de sérieux atouts. Mais si l'hydrogène est produit avec des énergies fossiles (ce qui est encore aujourd'hui majoritairement le cas), le bénéfice environnemental est nul. En revanche, elle pourrait s'avérer très utile comme moyen de stockage et de production à partir des énergies intermittentes, en plein essor. Autres freins : le coût élevé du platine et les problèmes de sécurité (l'hydrogène est un gaz hautement inflammable et explosif en présence d'oxygène) [21].

1.5.3 L'hydrogène carburant

L'hydrogène est l'élément le plus léger et le plus abondant dans la nature. Il se trouve combiné à l'atome de l'oxygène dans l'eau et du carbone dans les hydrocarbures. Il présente le pouvoir calorifique massique le plus élevé comparé à d'autres combustibles (la plus haute densité énergétique par unité de masse).

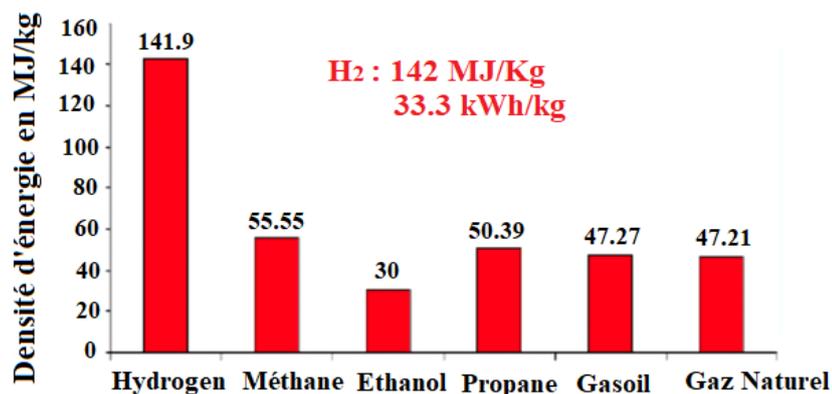


Fig. 1.13 : Comparaison des pouvoirs calorifiques des combustibles

Les moteurs thermiques les plus courants sont de type alternatif à pistons (à allumage commandé ou à auto-inflammation). Par principe, ce type de moteurs peuvent fonctionner avec tout combustible et donc peuvent fonctionner avec l'hydrogène, notamment dans le cas des moteurs à allumage commandé [22].

Un autre type de moteur à combustion interne qui peut fonctionner aussi avec l'hydrogène est la turbine à gaz dont l'énergie mécanique est générée par l'action, sur les ailettes d'une turbine, des gaz expulsés par la combustion. Si ce type de moteur est totalement dominant en aéronautique, il est également utilisé dans les centrales électriques à gaz ou à cycle combiné [22].

1.5.4 L'hydrogène comme carburant pour automobile

Dans un moteur d'automobile, l'énergie mécanique transmise par les pistons, provient de la combustion du carburant, essence ou gazole, avec l'oxygène de l'air [22]. Convertir un tel moteur à l'hydrogène ne change rien au principe, seules quelques modifications deviennent indispensables car :

- Le carburant introduit dans les cylindres étant gazeux, il y a nécessité d'injecteurs adaptés dont la technologie est à développer.
- L'hydrogène occupe un volume relativement grand, ce qui diminue la quantité de fluide de travail à chaque cycle et réduit de manière importante la puissance spécifique du moteur, il est donc utile de prévoir des dispositifs d'injection appropriés (injection directe haute pression) et la suralimentation (turbocompresseur) pour éliminer cette limitation en puissance spécifique et aboutir à des moteurs à très hauts rendements.
- L'hydrogène est très sensible à l'autoallumage et aux retours de flamme vers le collecteur d'admission (cas des moteurs à injection indirecte).
- Le moteur doit être propre, en particulier exempt de dépôts de carbone qui, à leur tour, pourraient être à l'origine d'auto-allumage.

- La combustion étant environ six fois plus rapide que celle de l'essence, un réglage précis du moteur est indispensable comme il l'est également pour minimiser les émissions d'oxydes d'azote.
- Les matériaux constituant le moteur doivent être choisis résistants à l'hydrogène, en particulier pour éviter les risques de corrosion fissurante.

Utilisé comme carburant pour véhicules, le problème est le poids élevé du système de stockage par rapport à la quantité d'hydrogène stocké. Le problème du poids de l'hydride métallique (stockage solide) n'a pas encore été résolu en dépit des efforts importants de recherche. Les chercheurs ont donc essayé de réfléchir dans d'autres directions en tentant d'utiliser des alliages et en recherchant des méthodes d'obtention de concentrations en hydrogène plus élevées [11].

1.6 Spécificité de la molécule d'hydrogène

La difficulté de liquéfier l'hydrogène est due essentiellement à la spécificité de la molécule d'hydrogène. Cette molécule, qui est constituée de deux atomes, possède des caractéristiques bien spécifiques qui sont à l'origine d'une élaboration particulière des procédés de liquéfaction et systèmes de stockage de l'hydrogène [23] :

- Température d'ébullition très faible. Elle de 20,4 K sous pression atmosphérique.
- Enthalpie de vaporisation très faible (5 fois plus faible que celle de l'azote) ce qui nécessite une isolation excellente pour éviter la vaporisation excessive du produit fini.
- Masse molaire faible ; elle est quatorze fois plus faible que celle de l'azote ce qui nécessite l'utilisation des compresseurs à piston et écarte la possibilité d'utiliser des compresseurs centrifuges.
- Température d'inversion de l'effet Joule-Thomson qui est la température au-dessus de laquelle une détente isenthalpique conduit à un réchauffement du gaz détendu. Ceci conduit à utiliser des réfrigérants externes pour pré-refroidir le gaz d'hydrogène avant d'entamer sa liquéfaction.

Par définition, l'Effet Joule-Thomson, à une température et une pression données, est la différence des enthalpies du gaz à basse pression et du gaz à la pression considérée [24].

- La molécule H_2 existe sous 2 formes : Ortho-hydrogène et para-hydrogène dont l'équilibre entre les deux formes ne dépend que de la température.

À la température ambiante, l'hydrogène est appelé normal-hydrogène (n- H_2). Il est composé de 25 % para et 75 % ortho. A 20 K, l'ortho-hydrogène se convertit à 100% en para-hydrogène. Cette conversion est exothermique ; À 20 K, l'enthalpie de conversion est de 520 kJ/kg. Elle est supérieure à l'enthalpie de vaporisation, qui est de 454 kJ/kg, ce qui nécessite la mise en place d'un catalyseur à l'intérieur du liquéfacteur pour accélérer la conversion.

1.7 Conclusion

Notre système énergétique actuel conduit à l'épuisement des ressources naturelles et favorise les émissions de gaz à effet de serre. Une diversification de nos modes de production d'énergie est devenue incontournable. Cette diversification permet à la fois de résoudre le problème de notre dépendance aux énergies fossiles et de réduire les émissions de gaz à effet de serre.

Dans ce contexte, l'hydrogène peut substituer efficacement, s'il s'impose économiquement, aux hydrocarbures fossiles grâce à son abondance et sa combustion non polluante (ne produit que de la vapeur d'eau). Il pourrait être utilisé alors comme carburant pour véhicule, fuel gaz pour les installations de production d'électricité ou dans des piles à combustible.

En outre de sa possibilité de transport et de distribution dans des conditions analogues à celle du gaz naturel, l'hydrogène peut être stocké dans des réservoirs sous pression, à l'état liquide ou dans des hydrures métalliques (stockage solide). L'hydrogène liquide renferme plus d'énergie par unité de volume et assure donc une plus grande autonomie que l'hydrogène gazeux qui doit être stocké à des pressions très élevées dans des réservoirs en acier inoxydable.

L'hydrogène n'est pas une source d'énergie. Il n'existe pas à l'état libre dans la nature mais il est produit à partir de composés riches en atome d'hydrogène (eau, biomasse, hydrocarbures, etc.) par diverses technologies à savoir : électrolyse de l'eau, voie photo biologique, reformage catalytique, etc. Il est donc considéré comme un vecteur énergétique, tout comme l'électricité. Il doit être d'abord produit avant d'être utilisé. Toutefois, son caractère inépuisable et non polluant peut en faire un acteur important dans le futur.

D'autre part, sa production par voie des énergies renouvelables peut pallier efficacement aux intermittences de ces dernières en parvenant à stocker le surplus d'énergie générée lors des périodes de forte production pour être utilisé durant les périodes de faible production et/ou de forte consommation. Sa production par électrolyse de l'eau reste la plus prometteuse en la matière.

Un des principaux freins liés au développement des systèmes à hydrogène réside dans le coût de production de l'hydrogène qui revient beaucoup plus cher que l'utilisation des hydrocarbures fossiles. A cet inconvénient, s'ajoute la spécificité de la molécule d'hydrogène qui engendre une certaine difficulté dans sa manipulation notamment en matière de transport et de stockage, à savoir :

- Le poids élevé des récipients de stockage de l'hydrogène comprimé,
- L'isolation thermique, la purification et le contrôle de l'évaporation de l'hydrogène liquide,
- Le coût de compression et de liquéfaction qui s'ajoute au coût de production.
- Le degré de technologie qui présentent des risques et exigent des protocoles de sécurité rigoureux.

Chapitre 2

La réfrigération magnétique et ses applications

Chapitre 2 La réfrigération magnétique et ses applications

2.1 Principe de la réfrigération magnétique

Le principe de la réfrigération magnétique repose sur l'effet magnétocalorique (EMC). Cette propriété intrinsèque est définie comme étant le réchauffement ou le refroidissement de certains matériaux magnétiques respectivement sous l'application ou la suppression d'un champ magnétique extérieur (Fig. 2.1). L'EMC affiche une valeur maximale au voisinage du point de transition (i.e. température de Curie ou température de Néel). Ce comportement peut être imputé aux fortes variations de l'aimantation provoquant des changements considérables de l'entropie magnétique et par conséquent une modification notable de la température du matériau.

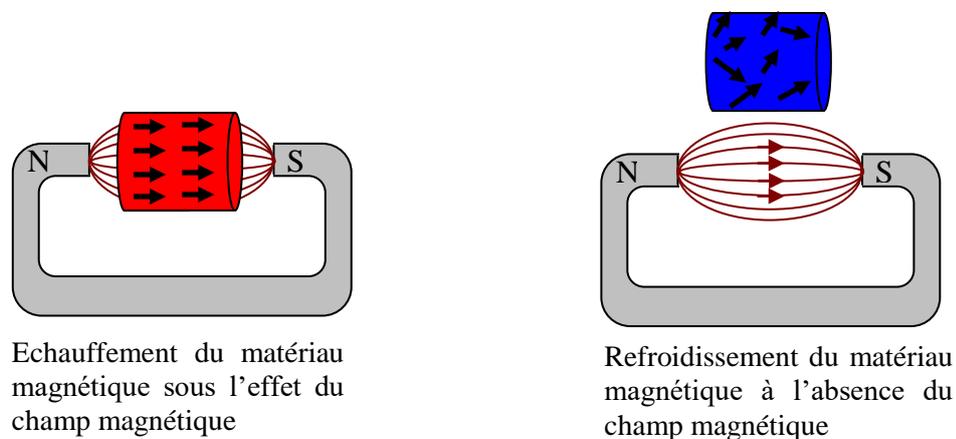


Fig. 2.1 : Principe de l'effet magnétocalorique

L'EMC résulte du couplage thermomagnétique des différentes formes d'entropie du matériau ; à savoir, l'entropie magnétique S_M , électronique S_E et de réseau S_R . Ainsi, l'entropie totale S est donnée comme suit :

$$S(T, B) = S_M(T, B) + S_E(T) + S_R(T) \quad (2.1)$$

Si un matériau magnétocalorique est placé dans un champ magnétique, on assiste généralement à un processus rapide. Pratiquement, aucun échange de chaleur n'aura lieu avec l'environnement. Ainsi, pour ce procédé adiabatique, l'entropie totale S , qui est habituellement la somme de l'entropie magnétique, électronique et de réseau, demeure constante, $S(T, B) = \text{Constante}$, mais l'aimantation augmente. Ceci signifie que l'entropie magnétique S_M , diminue. Donc, les entropies électroniques et de réseau S_E et S_R , doivent augmenter [39].

Dans ce cas, l'effet magnétocalorique généré s'exprime par le changement de température adiabatique :

$$\Delta T_{ad} = - \int_0^B \left(\frac{T}{Cp} \right) \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB \quad (2.2)$$

Si le champ est appliqué isothermiquement, l'EMC résultant sera donné par le changement d'entropie magnétique :

$$\Delta S = - \int_0^B \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB \quad (2.3)$$

où, B est le champ magnétique appliqué, T est la température du matériau et $M(B,T)$ est la magnétisation.

Ce phénomène d'effet magnétocalorique fut découvert par Otto Warburg en 1881 mais Weiss et Picard qui l'ont décrit et expliqué physiquement plus tard en 1918 [7].

Mais ce n'est réellement qu'au cours de cette dernière décennie que l'intérêt pour les applications de la réfrigération magnétique autour de la température ambiante s'est développé. Des études théoriques et expérimentales menées principalement aux USA par Gschneidner, Zimm et Pecharsky ont démontré la validité et l'efficacité du procédé dans la fabrication du froid et, en 1996, Zimm et son groupe de recherche ont développé un réfrigérateur basé sur la réfrigération magnétique active produisant entre 500 et 600 W de puissance froide sous un champ de 5T [26].

2.2 Caractérisation de l'Effet Magnétocalorique (EMC)

- **Mesures directes**

La mesure directe est la méthode la plus évidente pour déterminer l'effet magnétocalorique d'un matériau. Elle consiste à mesurer directement l'échauffement du matériau, lorsqu'il est soumis à un champ magnétique extérieur, par un capteur de température. Toutefois, ce principe nécessite la mise au point des dispositifs plus sophistiqués pour caractériser de manière complète et précise l'EMC notamment pour des mesures à des champs relativement forts (plus de 1 T).

- **Théorie du champ moléculaire**

Pour calculer l'effet magnétocalorique EMC à l'aide de l'Eq. (2.2), il est nécessaire de connaître la magnétisation $M(B,T)$ en fonction de la température et du champ. Selon la mécanique statistique, la grandeur de la magnétisation peut s'exprimer par [28] :

$$M(B,T) = Ng\mu_B JB_J(X) \quad (2.4)$$

où, $B_J(X)$ est la fonction de Brillouin, elle est donnée par l'Eq.2.5.

$$B_J(X) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} X\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} X\right) \quad (2.5)$$

Avec

$$X = \frac{g\mu_B JB}{kT} + \frac{3T_c JB_J(X)}{T(J+1)} \quad (2.6)$$

Celle-ci peut être résolue par itération.

Ici, μ_B est le magnéton de Bohr, g est le facteur de Landé, J est le nombre quantique du moment angulaire total, k est la constante de Boltzmann, et N est le nombre de moments magnétiques par unité de masse.

La chaleur spécifique, elle-même, est exprimé en fonction de l'entropie magnétique S_M , l'entropie du réseau S_R et l'Entropie électronique S_E par :

$$C_p(B,T) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B = T \left[\frac{\partial S_M(B,T)}{\partial T} + \frac{\partial S_R(T)}{\partial T} + \frac{\partial S_E(T)}{\partial T} \right] \quad (2.7)$$

Pour déterminer l'EMC, il est souvent commode d'évaluer, tout d'abord, chaque contribution de la substance à l'entropie totale (S_M , S_R et S_E).

Selon la théorie du magnétisme, l'entropie magnétique S_M peut s'exprimer par la relation :

$$S_M(B,T) = R \left[\ln \sinh\left(\frac{2J+1}{2J} X\right) - \ln \sinh\left(\frac{1}{2J} X\right) - XB_J(X) \right] \quad (2.8)$$

où R est la constante universelle des gaz.

En utilisant le modèle de Debye relatif à la contribution du mode vibration, l'entropie du réseau S_R peut s'écrire comme :

$$S_R(T) = R \left[-3 \ln(1 - e^{-T_D/T}) + 12 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{z^3}{e^z - 1} dz \right] \quad (2.9)$$

où T_D est la température de Debye.

D'après le modèle statistique de Fermi-Dirac [29], l'entropie électronique S_E peut être formulée par :

$$S_E(T) = \gamma T \quad (2.10)$$

où γ est le coefficient de capacité calorifique électronique.

Une autre méthode alternative pour calculer le changement de température adiabatique, ΔT_{ad} , au lieu d'utiliser l'Eq.(2.2), en considérant la condition de magnétisation (ou démagnétisation) isentropique suivante :

$$S(0, T) = S(B, T + \Delta T_{ad}) \quad (2.11)$$

où, $S(T, B) = S_M + S_E + S_R$ et ΔT_{ad} désigne l'EMC résultant.

2.3 Matériaux à Effet Magnétocalorique et critères de sélection

Pour appliquer l'effet magnétocalorique avec une efficacité élevée, des propriétés optimales sont requises pour les aimants et les matériaux magnétocaloriques. De ce fait, il faut prendre en compte diverses familles dotées d'un effet magnétocalorique convenable [39].

Les seuls corps purs qui possèdent un fort effet magnétocalorique au voisinage de l'ambiante (20°C) sont l'Arsenic et surtout le Gadolinium. C'est pourquoi, ce dernier est souvent utilisé dans les démonstrateurs de « frigo magnétique ». Toutefois son prix élevé et sa mauvaise résistance à la corrosion aqueuse ne permettent pas de concurrencer les systèmes de réfrigération classiques et l'Arsenic, lui, est très toxique. De ce fait, les recherches actuelles sur les matériaux se sont orientés principalement vers la substitution du Gadolinium par deux grandes familles : les alliages à base de Gadolinium et ceux à base de Manganèse tels que $Gd_5(SixGe_{1-x})_4$ et $MnFeP_{1-x}As_x$. Il s'agit de trouver des compositions permettant de disposer d'un EMC conséquent sous un champ magnétique faible, sur un large domaine de température, tout en assurant des coûts de matière première et de mise en œuvre réduits.

A l'heure actuelle, certaines substances toxiques dans de tels composés sont en voie d'être remplacées par des éléments plus respectueux de l'environnement. On trouve des discussions sur divers types de matériaux et leurs propriétés distinctes dans des études approfondies. Actuellement, les entropies totales et la puissance frigorifique associée, le changement de température adiabatique et le coût des matériaux sont à l'étude. D'autres propriétés telles que la résistance à la corrosion, les propriétés mécaniques, la conductivité thermique, la résistivité électrique et l'impact sur l'environnement prennent également de l'importance [39].

Aujourd'hui, les meilleurs matériaux abordables existants ont, selon la littérature, un EMC d'environ 2 à 8 K par Tesla [31]. Les figures 2.2 et 2.3 montrent respectivement l'évolution de l'EMC et la chaleur spécifique du Gadolinium en fonction de la température calculée par la théorie du champ moléculaire pour des champs magnétiques de 2T et 5T.

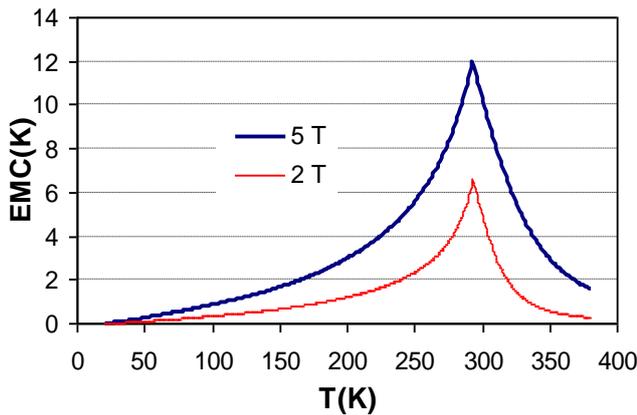


Fig. 2.2 : Evolution de l'EMC du Gadolinium en fonction de la température à champ constant (2T et 5T)

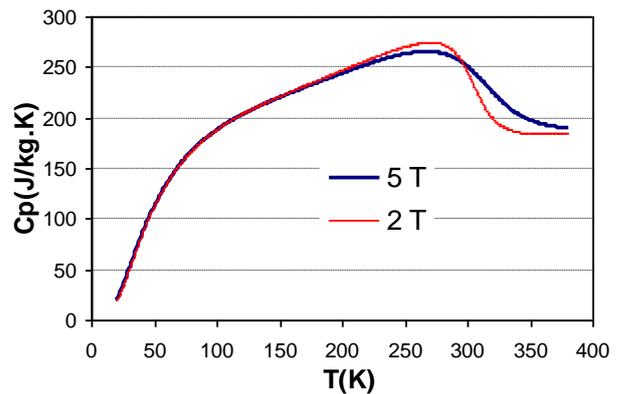


Fig. 2.3 : Evolution de la chaleur spécifique du Gadolinium en fonction de la température à champ constant (2T et 5T)

Evidemment, les matériaux magnétiques les plus attractifs pour la réfrigération magnétique sont ceux qui réunissent au mieux les critères suivants [7], [32] et [28] :

- Un changement d'entropie magnétique, ΔS_m , important s'étalant sur une plage de température plus étendue afin de disposer d'une forte puissance frigorifique, i.e. matériaux ayant des valeurs élevées de J et g et de températures de transition convenables.
- Un changement de température adiabatique, ΔT_{ad} , important i.e. matériaux ayant des valeurs réduites de chaleur spécifique C_p ;

En plus de ces caractéristiques magnétiques, les propriétés suivantes sont également souhaitables pour obtenir des réfrigérants plus efficaces :

- Une température de transition proche de la température de la source froide ;
- Forte chaleur spécifique pour réduire les oscillations en température lors des alternances des débits du fluide ;
- Des hystérésis magnétique et thermique minimales permettant d'avoir des fréquences de fonctionnement élevées et donc une grande puissance froide ;
- Une grande résistance électrique pour diminuer les pertes par courant de Foucault ;
- Une grande capacité d'échange de chaleur avec le fluide et faible pertes par diffusion dans le matériau ;
- De bonnes propriétés mécaniques afin de simplifier les processus de fabrication ;
- Un coût d'élaboration et de production faible, nécessaire pour les applications commerciales ;

2.4 Cycles de réfrigération magnétique

Comme le montre la figure 2.4, un cycle de réfrigération magnétique est équivalent à un cycle thermodynamique classique. Le processus de magnétisation /démagnétisation adiabatique du matériau est ainsi analogue à la compression/détente adiabatique du fluide frigorigène. Le refroidissement/réchauffement à iso-champ est analogue à celui isobare dans un cycle à gaz.

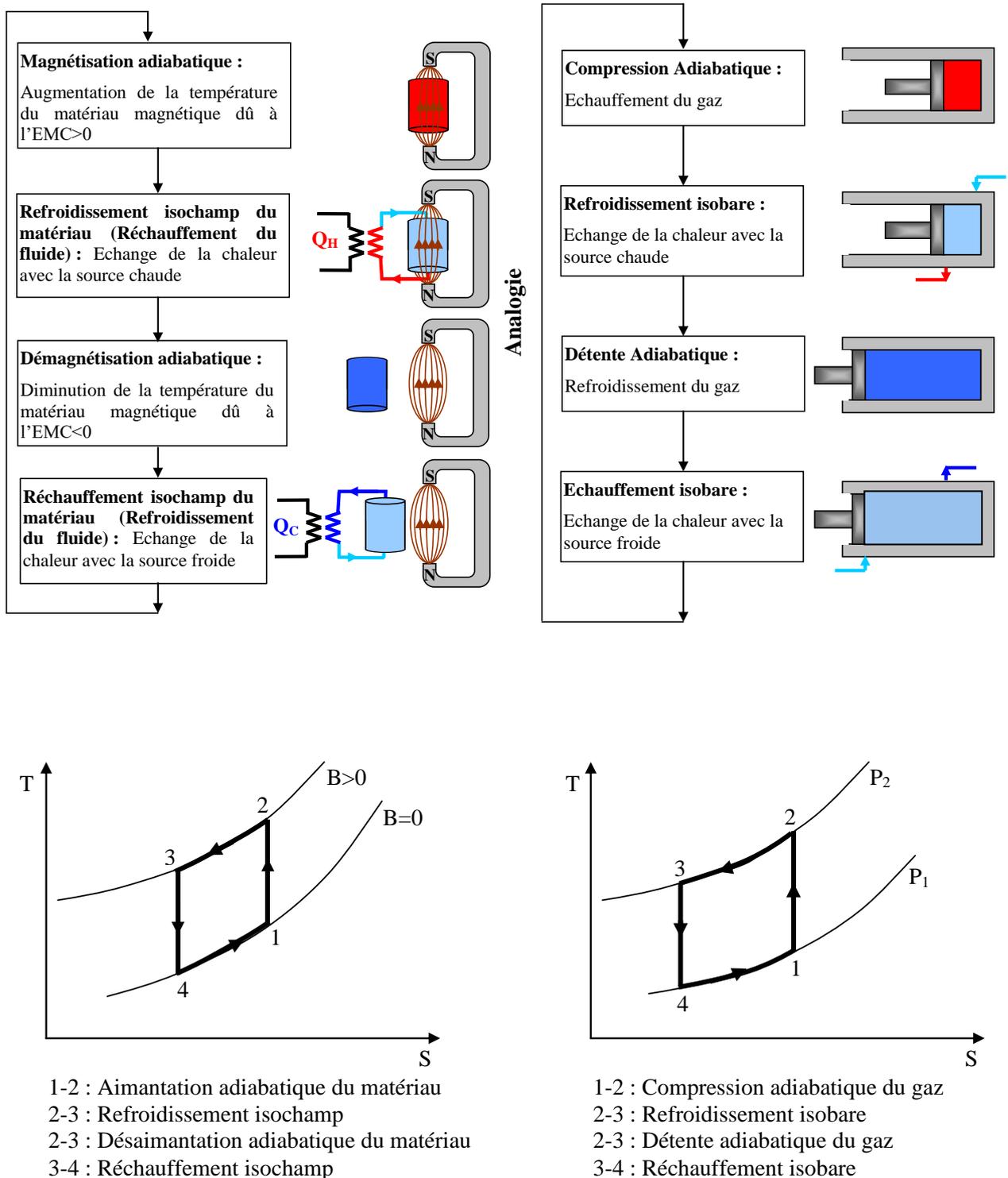


Fig. 2.4 : Analogie entre un cycle magnétothermique et un cycle conventionnel de réfrigération à compression de vapeur.

Toutefois, la production du froid par l'exploitation directe de l'EMC autour de la température ambiante est limitée par le fait que les matériaux magnéto-caloriques existants ne permettent pas d'atteindre des écarts de température élevés, notamment dans les systèmes à aimants permanents, car les valeurs de l'EMC sont limitées ; de l'ordre de 2 K/T pour des matériaux ferromagnétiques typiques.

Autrement dit, l'inconvénient principal d'un cycle thermomagnétique est que la température du matériau magnéto-calorique doit descendre au dessous de la température du système à réfrigérer (source froide). Ceci ne permet donc pas d'atteindre des températures très basses avec un seul cycle et une variation du champ magnétique modérée.

Ce problème technique a été contourné grâce à des cycles magnéto-thermiques spécifiques, appelés cycles à régénération active (AMR), où les écarts de températures induits par le processus d'aimantation et désaimantation peuvent être amplifiés. Le rôle de régénération est assuré par le matériau réfrigérant qui subit les cycles aimantation / désaimantation ; les échanges de chaleur entre la source chaude et la source froide sont assurés par un fluide caloporteur qui traverse le matériau en circulant alternativement entre les deux sources. Le principe de fonctionnement d'un tel système est montré par la figure (2.5) :

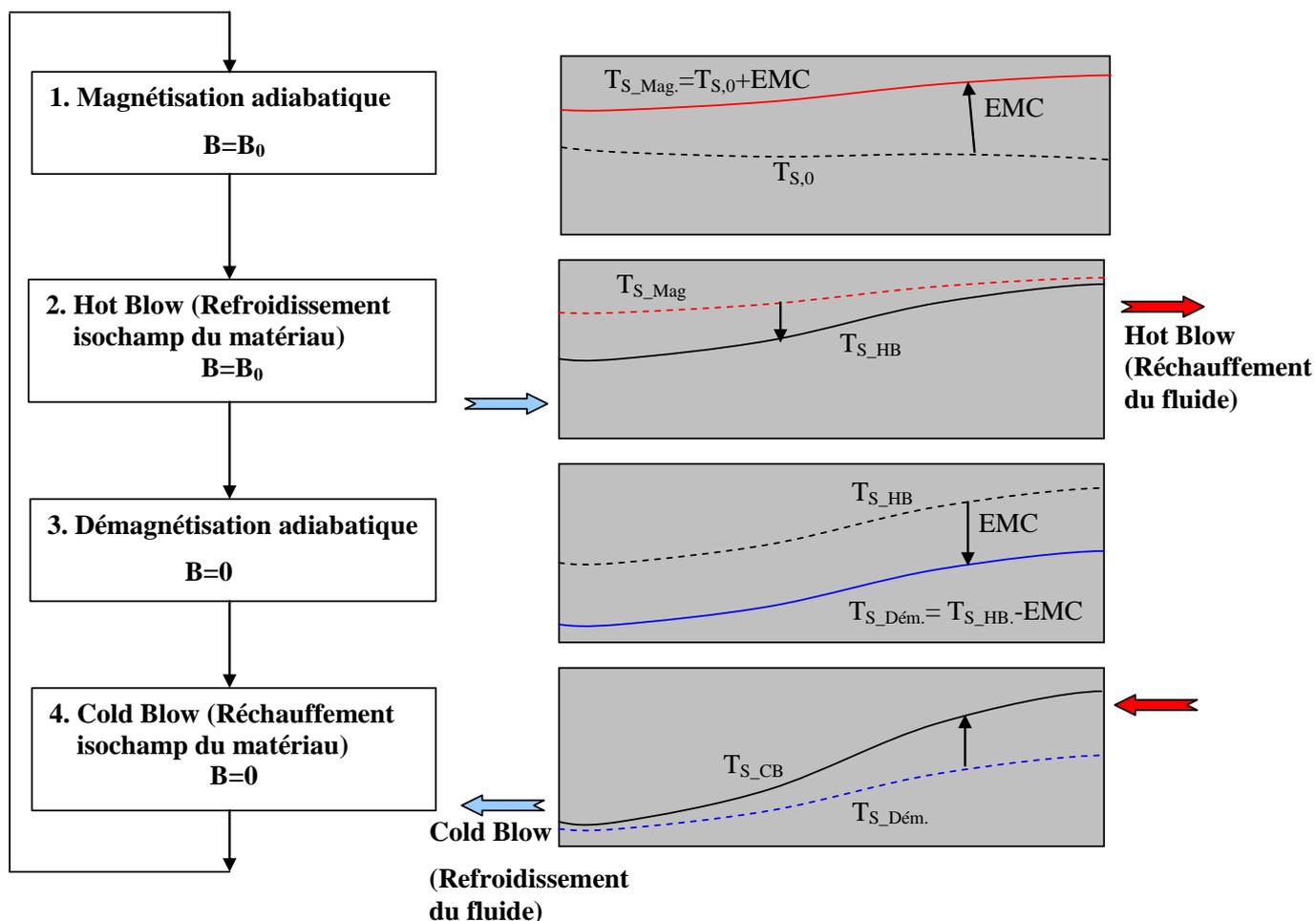


Fig. 2.5 : Description du cycle AMR et profils de température associés le long du régénérateur.

Le gradient de température ΔT observé (Fig. 2.6) sera amplifié en alternant le fluide entre les deux sources de chaleur jusqu'à atteindre le régime établi.

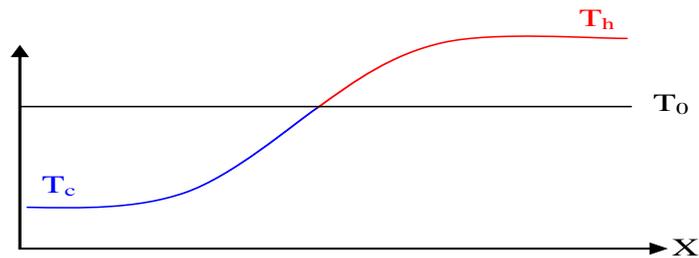


Fig. 2.6 : Gradient de température dans un lit régénérateur

Il est à remarquer qu'un système AMR est caractérisé par un fonctionnement périodique. Chaque période (2τ) représente un cycle magnétothermique qui fonctionne d'une manière identique au cycle sans régénération :

1. Magnétisation adiabatique : augmentation de la température du matériau sous l'effet du champ magnétique.
2. Réchauffement du fluide (Hot Blow) : circulation du fluide de la source froide vers la source chaude produisant un échange de chaleur avec le matériau qui se traduit par un refroidissement isochamp du matériau et réchauffement du fluide caloporteur. Cette chaleur sera cédée à la source chaude à travers l'échangeur chaud.
3. Démagnétisation adiabatique : diminution à nouveau de la température du matériau à la suppression du champ magnétique.
4. Refroidissement du fluide (Cold Blow) : circulation du fluide en sens inverse de la source chaude vers la source froide. Il en résulte un échauffement isochamp du matériau et refroidissement du fluide caloporteur. Ce dernier sera mis en contact thermique avec le fluide à refroidir à travers l'échangeur froid.

Comme illustré sur la figure 2.7, un système de réfrigération magnétique active (AMR) est essentiellement composé des éléments suivants :

- Un élément actif composé d'un matériau à EMC (lit régénérateur) ;
- Une source de champ menée d'un système de déplacement qui permet de magnétiser et démagnétiser le matériau magnétique ;
- Une pompe alternative qui sert à alterner le fluide caloporteur entre la source chaude et la source froide.
- Un échangeur chaud qui permet au fluide caloporteur de rejeter la chaleur vers la source chaude.
- Un échangeur froid qui sert à récupérer de l'énergie thermique de la source froide (système à réfrigérer).

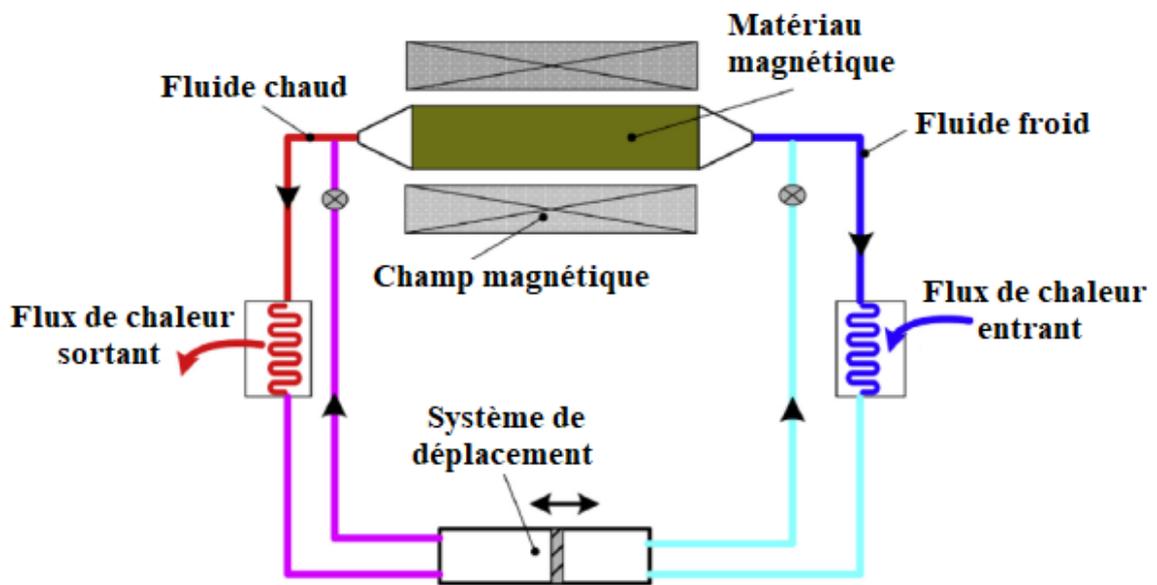


Fig.2.7 Description d'un système de Réfrigération Magnétique Active (AMR)

L'application du principe de régénération nécessite un changement du champ magnétique dans le matériau magnétocalorique. Ceci peut être réalisé à l'aide de différents principes :

- Champs magnétiques modifiés en alternance dans des blocs statiques de matériau magnétocalorique par l'application d'électroaimants.
- Mouvement rectiligne du matériau magnétocalorique avec des assemblages d'aimants permanents statiques.
- Mouvement rectiligne d'assemblages d'aimants permanents avec des blocs de matériaux magnétocaloriques statiques.
- Mouvement rotatif de matériaux magnétocaloriques avec des assemblages d'aimants permanents statiques.
- Mouvement rotatif d'assemblages d'aimants permanents avec des blocs de matériaux magnétocaloriques statiques.

2.5 Dispositifs de réfrigération magnétique

Suite au premier système de réfrigération magnétique construit par Brown en 1976 [33], plusieurs systèmes de réfrigération magnétique opérant au voisinage de la température ambiante ont été développés de par le monde.

Parmi les systèmes rencontrés dans la littérature, on cite :

2.5.1 Système magnétique de Brown

Le système de Brown est un système rotatif fonctionnant selon le cycle thermomagnétique d'Ericsson [33]. Le matériau utilisé est le Gd en forme de plaques de 1 mm d'épaisseur, séparées par des fils d'acier inoxydable traversé verticalement par un fluide composé de 80% d'eau et de 20% d'alcool dans un passage de 1 mm. Sous l'application d'un champ magnétique maximal de 7T généré par un supraconducteur, sans charges et après 50 cycles de régénération, une température de 46°C a été atteinte pour la source chaude et -1°C pour la source froide, soit un ΔT de 47 °C.

2.5.2 Système magnétique de Steyert

Le système de Steyert [34] est un système tournant utilisant un matériau magnétocalorique poreux en forme d'anneau et travaillant selon le cycle de Brayton. Il se déplace alternativement entre deux zones de champ magnétique, zone à faible champ magnétique et zone de fort champ, grâce au mouvement rotatif de la roue.

Lors de son passage dans la zone à faible champ magnétique, le matériau magnétocalorique reçoit de la chaleur du fluide caloporteur et se manifeste inversement, c'est-à-dire cède de la chaleur, lors de son passage dans la zone à fort champ magnétique. De sa part, le fluide caloporteur reçoit et cède de la chaleur respectivement de la source froide (système à refroidir) et au réservoir de la source chaude. La figure 2.8 décrit schématiquement le système magnétique de Steyert.

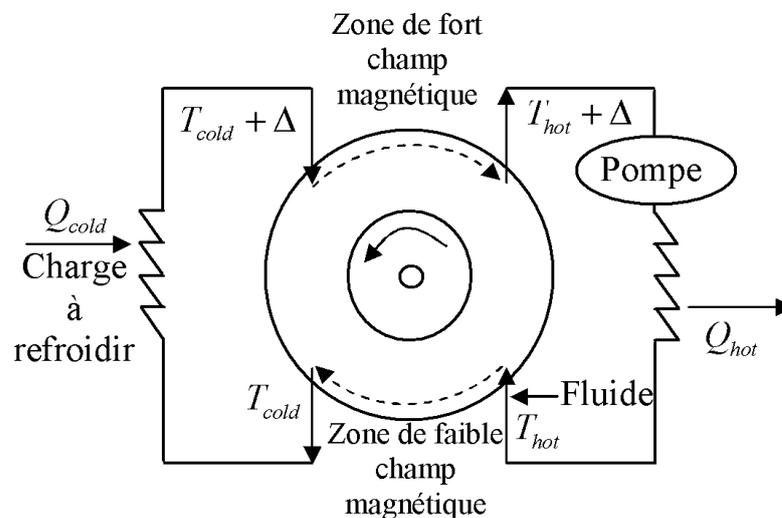


Fig. 2.8 : Représentation schématique du système magnétique de Steyert [32]

2.5.3 Système magnétique de Kirol

Ce système a été conçu par Kirol selon le cycle d'Ericsson d'une machine tournante [26]. Le processus d'aimantation / désaimantation est réalisé par des aimants permanents NdFeB ayant une valeur maximale de 0.9 T dans l'entrefer.

Par un réfrigérant constitué de 270 g de Gadolinium sous forme d'un disque plat, un écart de température de 11 K a été observé.

2.5.4 Dispositif magnétique réalisé en Espagne

La figure 2.9 montre un prototype de réfrigération magnétique construit par un groupe de chercheur de l'Université Polytechnique de Catalogne à Barcelone. En utilisant le Gd comme régénérateur actif et l'huile d'olive comme fluide caloporteur, le dispositif a pu réaliser des écarts de température variant de 1.6 K à 5 K pour des champs magnétiques de 0.3 T à 0.95 T respectivement. Ce dispositif a permis ainsi de marquer la viabilité de la réfrigération magnétique opérant à faibles champs à l'aide des aimants permanents [7].

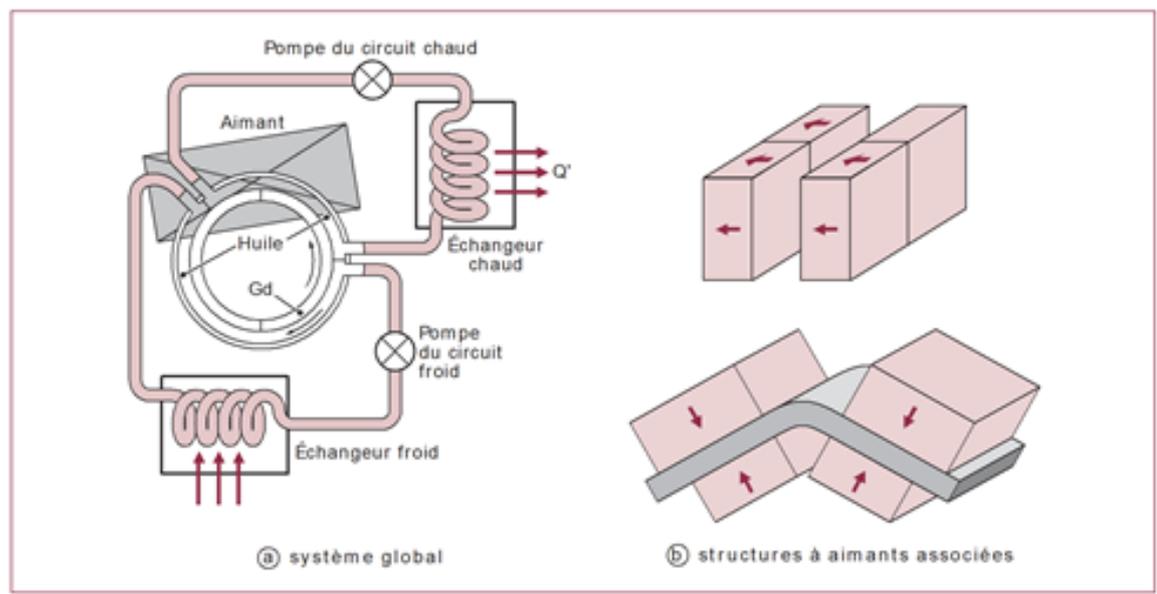


Fig. 2.9 : Dispositif de réfrigération magnétique à aimants permanents [7]

2.5.5 Dispositif magnétique de Grenoble

C'est un dispositif alternatif réalisé au niveau du Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble (G2Elab) [35]. Le lit régénérateur est constitué de plaques parallèles de Gadolinium de 1 mm d'épaisseur et de 50 mm de longueur. Le système fonctionne sous l'effet d'un champ magnétique de 0.8 T créée par un aimant permanent. Le fluide de travail est de l'eau en circulation alternative assurée par une pompe à galets (péristaltique). Le système permet d'étudier le cycle AMR pour différent matériaux magnétiques. Les phases aimantation / désaimantation sont assurées par un vérin pneumatique géré par un automate programmable au même titre que la circulation du fluide pour créer les quatre phases du cycle.

2.5.6 Système magnétique Japonais

Le système de réfrigération construit par Okamura et al. [36] est de forme cylindrique, comme le montre la figure 2.10, avec un diamètre extérieur de 27 cm et une longueur de 40 cm. Le matériau magnétique utilisé dans chacun des quatre blocs constituant le lit régénérateur un alliage différent de GdDy en forme de sphère pour avoir une variation de température la plus large possible. Le système permet de produire une puissance frigorifique de 60W sous l'application d'un champ magnétique de 0.77 T. La puissance développée a été ramenée à

100W par l'amélioration du système en procédant à l'utilisation du Gadolinium comme matériau magnétique, l'augmentation du champ magnétique à 0.9T et le feuilletage de la culasse statorique.

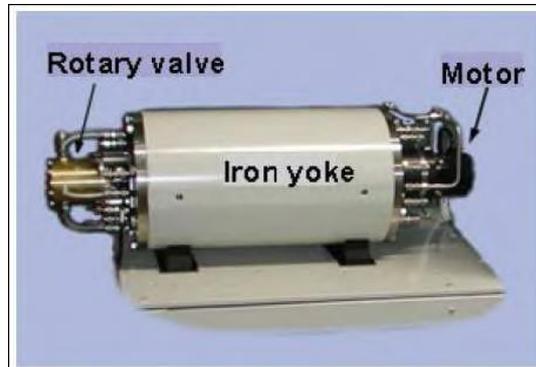


Fig. 2.10 : Système magnétique japonais [36]

2.5.7 Système magnétique de Zimm

Le système magnétique de Zimm [37] développé au niveau de l'Astronautics Corporation of America in Madison (ACT) est composé d'une roue de six lits régénérateur contenant du Gadolinium en poudre. Le processus d'aimantation / désaimantation est réalisé par la rotation de la roue entre des zones de fort champ magnétique et faible champ magnétique. Sous l'effet d'un champ magnétique de 1.5 T et des cycles de 1 à 4 Hz, un écart de température de l'ordre de 25 °C a été observé entre la source chaude et la source froide du système.

2.5.8 Réfrigérateur magnétique à usage commercial et professionnel de Efficold

En 2014, Efficold, spécialiste dans le secteur du froid commercial, a présenté au salon international Brau-Beviale à Nuremberg son premier prototype de réfrigérateur magnétique.

Ce prototype est le résultat d'un projet de R&D de quatre ans, développé par Efficold en collaboration avec la SCCI, l'Université de Saragosse et l'Institut Andalou de Technologie. Il a été financé par le CDTI et le Fonds européen de développement régional (FEDER), au sein du Programme d'Opération de Financement Technologique 2007-2013 [38].



Fig. 2.11 : Réfrigérateur magnétique à usage commercial et professionnel [38]

2.6 Configuration géométrique d'un système de réfrigération magnétique

La configuration géométrique est un paramètre important dans la conception d'un système de réfrigération magnétique. Elle est incontournable pour optimiser les échanges thermiques. De nombreuses configurations peuvent exister (Fig. 2.11) : plaques, tubes, poudres, billes, toiles ou grilles métalliques empilées, etc.

La détermination de la forme géométrique convenable du régénérateur magnétique est dictée par les critères de sélection de la surface d'échange de chaleur optimale (i.e. efficacité de transfert de chaleur).

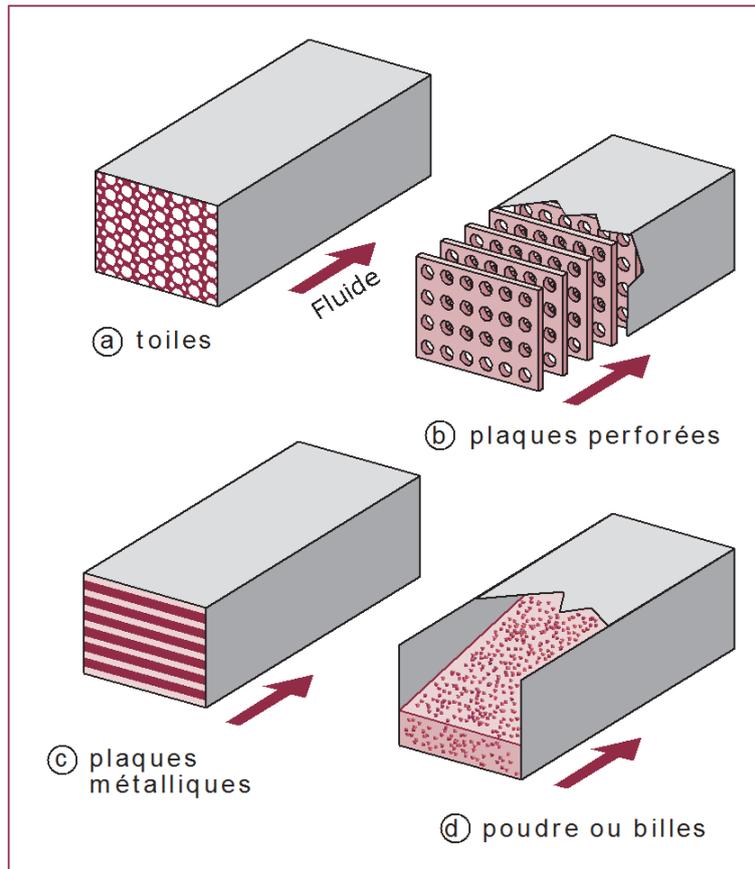


Fig. 2.12 : Différentes configurations du régénérateur magnétique actif [7]

2.7 Avantages et inconvénients

La réfrigération magnétique présente de véritables avantages en comparaison avec les autres techniques de production du froid [39] :

- Technologie “verte”, sans recours aux frigorigènes conventionnels ;
- Technologie insonore (sans compresseur). Ceci est appréciable dans les applications médicales, par exemple ;
- Efficacité énergétique plus élevée. Des cycles thermodynamiques proches des procédés de Carnot sont réalisables grâce à la réversibilité de l’EMC ;
- Conception simple des machines, par exemple un réfrigérateur à échangeur de chaleur rotatif poreux ;
- Coûts de maintenance faibles ;
- Basse pression (atmosphérique). Ceci constitue un avantage pour certaines applications telles que le conditionnement d’air fixe et automobile.

En revanche, il existe des inconvénients :

- Nécessité de développement des matériaux à EMC convenable pour permettre des fréquences plus élevées dans les réfrigérateurs magnétiques rectilignes ou rotatifs ;

- Nécessité de protéger les composants électroniques des champs magnétiques. Mais il faut préciser qu'ils sont statiques, de faible portée et qu'ils peuvent être blindés ;
- Limitation de la force de champ des aimants permanents. Les aimants et les électroaimants supraconducteurs sont (trop) onéreux
- Limitation des changements de température. Les systèmes multiétagés perdent de l'efficacité à cause du transfert de chaleur entre les étages

2.8 Domaines d'applications

Pour ses avantages économiques, écologiques et environnementaux, la réfrigération magnétique laisse entrevoir de nombreuses applications industrielles : réfrigération domestique ou industrielle, liquéfaction des gaz (hydrogène, gaz naturel), climatisation de bâtiment ou de véhicule électrique, refroidissement de systèmes électroniques (ordinateurs, appareils médicaux, etc.).

Chapitre 3

Modélisation du cycle AMR

Chapitre 3 Modélisation du cycle AMR

Le régénérateur magnétique actif est un élément spécifique dans le système de réfrigération magnétique ; il joue le rôle d'un générateur de chaleur et en même temps, d'un absorbeur de chaleur. La théorie de base de la réfrigération magnétique active s'articule sur le même principe qu'un générateur passif sauf que les propriétés thermophysiques du matériau varient avec l'application et la suppression du champ magnétique. Dans ce chapitre, on s'intéresse à la modélisation du cycle AMR à travers son régénérateur magnétique. Il s'agit donc d'étudier l'écoulement du fluide caloporteur dans le lit régénérateur en se basant sur les équations fondamentales de transfert de chaleur et de conservation de l'énergie.

3.1 Formulation mathématique

3.1.1 Phases de magnétisation et démagnétisation

On considère que la magnétisation et la démagnétisation du matériau se font d'une manière instantanée sans échange de chaleur avec le milieu extérieur. La température du solide est ainsi calculée, pour un cycle de régénération k , par :

$$T_s^{(k)} = T_s^{(k-1)} \pm EMC \quad (3.1)$$

Il est utile de rappeler que l'Effet magnétocalorique EMC (ou ΔT_{ad}) peut se calculer par l'intégration numérique de l'équation d'aimantation du matériau à effet magnétocalorique donné par l'Eq. (2.2). Ou bien, il peut être calculé à partir du changement de température adiabatique en considérant la condition de magnétisation (ou démagnétisation) isentropique, donnée par l'Eq. (2.11).

3.1.2 Phases de refroidissement et de réchauffement

Dans ce paragraphe, on s'intéresse à l'étude des transferts de chaleur monodimensionnels instationnaires entre le fluide caloporteur et le matériau. Le modèle utilisé tient compte de la variation de l'EMC et de la chaleur spécifique du matériau en fonction de la température et du champ magnétique. Tous les autres paramètres et propriétés du solide et du fluide sont considérées constants.

Le modèle proposé dans cette étude est basé sur l'équation de conservation de masse pour le fluide et les équations de conservation d'énergie pour le fluide et le solide en adoptant les hypothèses simplificatrices suivantes :

- Régime d'écoulement laminaire et monodimensionnel ;
- Fluide Newtonien ;
- Les propriétés physiques sont supposées constantes ;
- Les pertes thermiques vers le milieu extérieur sont négligeables ;

Dans le cas où le matériau est formé de grains ou de billes, on tient compte aussi des considérations suivantes :

- Milieu poreux homogène et isotrope ;
- La porosité du lit est uniforme et constante au cours du temps.

• **Equation de conservation de la masse du fluide :**

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \text{div}(\rho_f U) = 0 \quad (3.2)$$

où, ρ_f est la masse volumique du fluide et U est la vitesse moyenne d'écoulement du fluide.

• **Equation de conservation de l'énergie du fluide**

L'équation de l'énergie se déduit à partir d'un bilan énergétique autour d'un élément de volume du fluide $dv_f = A_f .dx$; avec A_f est la section de passage du fluide.

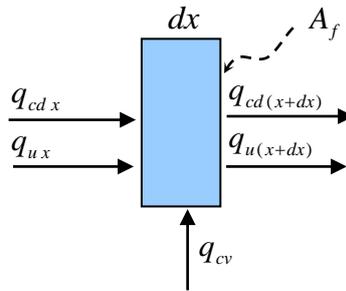


Fig. 3.1 : Bilan énergétique autour d'un volume de contrôle du fluide

Les différents flux intervenant dans le transfert de chaleur autour d'un volume de contrôle du fluide sont :

- Flux de chaleur échangé par convection entre le solide et le fluide :

$$q_{cv} = h_{cv} A (T_s - T_f) \quad (3.3)$$

Avec $A = P .dx$ est la surface latérale de transfert de chaleur convectif.

P est le périmètre mouillé.

- Flux de chaleur transféré par conduction dans le fluide :

$$q_{cdx} = -\lambda_f A_f \frac{\partial T_f}{\partial x} \quad (3.4)$$

$$q_{cd(x+dx)} \approx q_{cdx} + \frac{\partial(q_{cdx})}{\partial x} dx \quad (3.5)$$

$$q_{cd(x+dx)} = -\lambda_f A_f \frac{\partial T_f}{\partial x} + \frac{\partial(-\lambda_f A_f \frac{\partial T_f}{\partial x})}{\partial x} dx \quad (3.6)$$

où, λ_f est la conductivité thermique du fluide.

- Flux de chaleur transporté par le fluide lors de son écoulement :

$$q_{ux} = \rho_f U A_f C_{pf} T_f \quad (3.7)$$

$$q_{u(x+dx)} = q_{ux} + \frac{\partial(q_{ux})}{\partial x} dx = \rho_f U A_f C_{pf} T_f + \frac{\partial(\rho_f U A_f C_{pf} T_f)}{\partial x} dx \quad (3.8)$$

- Variation temporelle de l'énergie interne de l'élément de volume :

$$\frac{\partial \tilde{u}_f}{\partial t} = \rho_f C_{pf} A_f dx \frac{\partial T_f}{\partial t} \quad (3.9)$$

où, ρ_f et C_{pf} sont respectivement la masse volumique et la chaleur spécifique du fluide et \tilde{u}_f dénote l'énergie interne du fluide.

Le principe de conservation de l'énergie donne :

$$(q_{cdx} - q_{cd(x+dx)}) + (q_{ux} - q_{u(x+dx)}) + q_{cv} = \rho_f C_{pf} A_f \frac{\partial T_f}{\partial t} dx \quad (3.10)$$

$$\lambda_f A_f \frac{\partial^2 T_f}{\partial x^2} dx - \rho_f C_{pf} A_f U \frac{\partial T_f}{\partial x} dx + h_{cv} P (T_s - T_f) dx = \rho_f C_{pf} A_f \frac{\partial T_f}{\partial t} dx \quad (3.11)$$

Dans le cas où la conduction axiale dans le fluide est négligeable, on obtient :

$$\rho_f C_{pf} A_f \frac{\partial T_f}{\partial t} + \rho_f C_{pf} A_f U \frac{\partial T_f}{\partial x} = h_{cv} P (T_s - T_f) \quad (3.12)$$

• Equation de conservation de l'énergie du solide

L'équation de l'énergie se déduit à partir d'un bilan énergétique autour d'un élément de volume $dv_s = A_s dx$; avec A_s est la section transversale du solide.

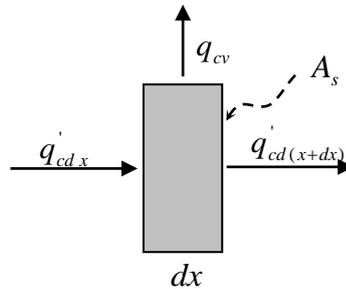


Fig. 3.2 : Bilan énergétique autour d'un volume de contrôle du solide

Les différents flux intervenants dans le transfert de chaleur autour d'un volume de contrôle dans le solide sont :

- Flux de chaleur échangé par convection entre le solide et le fluide :

$$q_{cv} = h_{cv} A (T_s - T_f) = h_{cv} (T_s - T_f) P dx \quad (3.13)$$

- Flux de chaleur transféré par conduction dans le solide :

$$q'_{cd,x} = -\lambda_s A_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \quad (3.14)$$

$$q'_{cd,(x+dx)} \approx q'_{cd,x} + \frac{\partial(q'_{cd,x})}{\partial x} dx = -\lambda_s A_s \frac{\partial T_s}{\partial x} + \frac{\partial(-\lambda_s A_s \frac{\partial T_s}{\partial x})}{\partial x} dx \quad (3.15)$$

où, λ_s est la conductivité thermique du solide.

- Variation temporelle de l'énergie interne de l'élément de volume :

$$\frac{\partial \tilde{u}'_s}{\partial t} = \rho_s C_s A_s dx \frac{\partial T_s}{\partial t} \quad (3.16)$$

où, ρ_s et C_s sont respectivement la masse volumique et la chaleur spécifique du solide et \tilde{u}'_s dénote l'énergie interne du solide.

Le principe de conservation de l'énergie donne :

$$(q'_{cd,x} - q'_{cd,(x+dx)}) - q_{cv} = \frac{\partial \tilde{u}'_s}{\partial t} \quad (3.17)$$

$$\lambda_s A_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} dx - h_{cv} P (T_s - T_f) dx = \rho_s C_s A_s \frac{\partial T_s}{\partial t} dx \quad (3.18)$$

Les équations régissant le transfert de chaleur durant les phases de refroidissement et de réchauffement sont données comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_f}{\partial t} + U \frac{\partial T_f}{\partial x} = \frac{h_{cv} P}{\rho_f C_{pf} A_f} (T_s - T_f) \end{array} \right. \quad (3.19)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_s}{\partial t} = -\frac{h_{cv} P}{\rho_s C_s A_s} (T_s - T_f) + \frac{\lambda_s}{\rho_s C_s} \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} \end{array} \right. \quad (3.20)$$

Dans le cas où la conduction axiale dans le solide est négligeable :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_f}{\partial t} + U \frac{\partial T_f}{\partial x} = \alpha(T_s - T_f) \end{array} \right. \quad (3.21)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_s}{\partial t} = -\beta(T_s - T_f) \end{array} \right. \quad (3.22)$$

$$\text{où, } \alpha = \frac{h_{cv} P}{\rho_f A_f C_{pf}} \text{ et } \beta = \frac{h_{cv} P}{\rho_s A_s C_s}$$

Si le lit régénérateur considéré est un milieu poreux, les équations régissant le transfert de chaleur dans le lit peuvent être reformulées comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_f}{\partial t} + \frac{U}{\varepsilon} \frac{\partial T_f}{\partial x} = \frac{h_{cv} A_p}{\varepsilon \rho_f C_{pf}} (T_s - T_f) \end{array} \right. \quad (3.23)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{-h_{cv} A_p}{(1 - \varepsilon) \rho_s C_s} (T_s - T_f) \end{array} \right. \quad (3.24)$$

où, ε est la porosité du lit régénérateur et $\frac{U}{\varepsilon}$ représente la vitesse interstitielle du fluide.

• Caractérisation des échanges thermiques

Du point de vue thermique, un problème de convection est caractérisé par son coefficient de transfert thermique h_{cv} . Ce dernier est une fonction dépendante, de manière complexe, de plusieurs paramètres, à savoir : la nature du fluide, le régime d'écoulement, la configuration géométrique, etc. Plusieurs corrélations, basées sur les nombres adimensionnels, peuvent être utilisées pour évaluer ce coefficient selon la configuration géométrique considérée.

Le coefficient h_{cv} est donné à partir de la définition du nombre de Nusselt Nu et le diamètre hydraulique D_h par la formule suivante :

$$Nu = \frac{h_{cv} \cdot D_h}{\lambda_f} \quad (3.25)$$

Par ailleurs, on s'appuie sur des corrélations qui permettent d'exprimer le nombre de Nusselt en fonction des nombres de Reynolds Re et de Prandtl Pr qui sont définis par :

$$Re = \frac{\rho_f U D_h}{\mu_f} \quad (3.26)$$

$$Pr = \frac{\mu_f C_{pf}}{\lambda_f} \quad (3.27)$$

Dans cette étude, on s'intéresse à étudier un système AMR constitué d'un lit régénérateur en milieu poreux. Dans ce cas, le coefficient de transfert de chaleur h_{cv} et la surface d'échange par unité de volume A_p sont donnés par les corrélations suivantes [40]-[43] :

$$Nu = \frac{h_{cv} \cdot D_p}{\lambda_f} = 2 + 1.8 Re^{0.5} Pr^{0.33} \quad (3.28)$$

$$A_p = \frac{6(1 - \varepsilon)}{D_p} \quad (3.29)$$

où, D_p est le diamètre des particules, ε est la porosité du lit.

3.1.3 Conditions initiales et aux limites

Pour mieux cerner le problème de réfrigération magnétique, il est utile de noter qu'un système AMR est caractérisé par un fonctionnement périodique. Les figures 3.3 et 3.4 représentent respectivement l'évolution schématique de la vitesse d'écoulement du fluide et de l'aimantation du matériau.

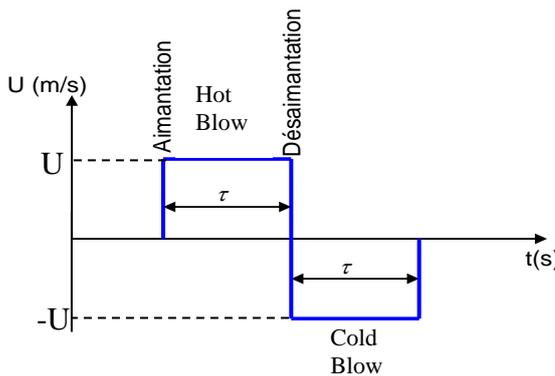


Fig. 3.3 : Variation de la vitesse du fluide au cours des phases de refroidissement et de réchauffement [32]

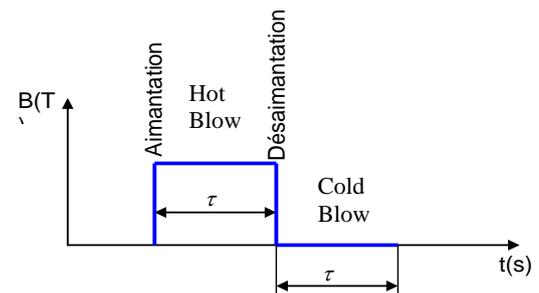


Fig. 3.4 : Schéma d'aimantation / désaimantation du solide [32].

Durant la phase de réchauffement (Hot Blow), l'écoulement se fait dans le sens inverse de celui de la phase de refroidissement (Cold Blow). En utilisant le même repère pour la position x et les températures du fluide et du solide (T_f, T_s), la vitesse sera donc prise avec le signe négatif durant la phase du Cold Blow.

Le système d'équations différentielles (3.23) et (3.24) est composé de deux dérivées temporelles et une dérivée spatiale. Sa résolution nécessite la mise en place de deux conditions initiales et une condition aux limites. Elles sont posées de la manière suivante :

- **Conditions initiales**

Initialement, le solide et le fluide sont à la température de la source chaude T_H . En appliquant un champ magnétique, le solide voit sa température augmenter sous l'effet de l'EMC. Par l'écoulement du fluide durant un temps suffisant ($t_\infty \gg 2\tau$), le solide sera refroidit jusqu'à la température initiale T_H . Ceci nous permet de commencer le cycle de régénération à partir de la phase de démagnétisation.

$$\begin{cases} T_{f_HB}^{(k=0)}(t_\infty, x) = T_H & (3.30) \\ T_{S_HB}^{(k=0)}(t_\infty, x) = T_H & (3.31) \end{cases}$$

- **Cycle initial (k=0)**

Pour les cycles qui suivent ($k \geq 1$), les conditions initiales sont fixées comme suit :

- **Cold Blow (refroidissement du fluide) $[0, \tau]$**

$$\begin{cases} T_{f_CB}^{(k)}(t=0, x) = T_{f_HB}^{(k-1)}(2\tau, x) & (3.32) \\ T_{S_CB}^{(k)}(t=0, x) = T_{S_HB}^{(k-1)}(2\tau, x) - EMC & (3.33) \end{cases}$$

- **Hot Blow (réchauffement du fluide) $[\tau, 2\tau]$**

$$\begin{cases} T_{f_HB}^{(k)}(t=\tau, x) = T_{f_CB}^{(k)}(\tau, x) & (3.34) \\ T_{S_HB}^{(k)}(t=\tau, x) = T_{S_CB}^{(k)}(\tau, x) + EMC & (3.35) \end{cases}$$

où, k désigne le numéro de cycle de régénération considéré et τ désigne la période de la phase de réchauffement (Hot Blow) ou de refroidissement (Cold Blow) du fluide.

- **Conditions aux limites**

Pour la phase de refroidissement (Cold Blow), l'entrée du fluide étant à $x=0$ et sa température égale à la température de la source chaude T_H . Tandis que, l'entrée du fluide pour la phase de réchauffement (Hot Blow) est à $x=L$ et sa température égale à celle de la source froide T_C .

$$T_{f_CB}(t, 0) = T_H \quad 0 \leq t \leq \tau \quad (3.36)$$

$$T_{f_HB}(t, L) = T_C \quad \tau \leq t \leq 2\tau \quad (3.37)$$

3.2 Paramètres d'évaluation de performances du cycle

La résolution du modèle mathématique de l'AMR, par des méthodes numériques, permet de représenter le profil de la température dans le régénérateur. Il permet aussi d'évaluer les puissances froides et les écarts de température obtenus au régime établi, et cela pour une combinaison donnée des différents paramètres du cycle, du matériau et du fluide (Fig. 3.5).

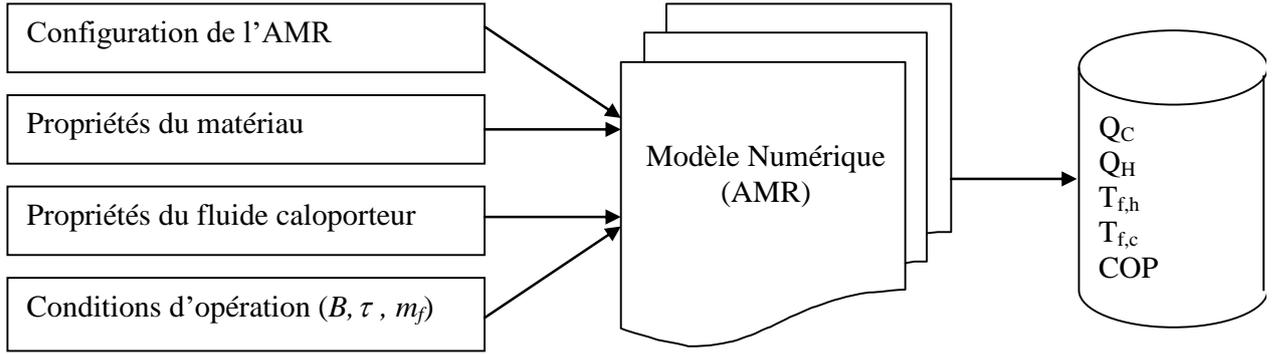


Fig. 3.5 : Schéma input output d'un modèle AMR

- **Température moyenne de sortie du fluide**

Les températures de sortie du fluide sont données par le calcul de leurs valeurs moyennes sur l'intervalle de temps τ de chaque phase :

$$\text{- Sortie froide : } T_{f,c} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} T_{f_CB}(L, t) dt \quad (3.38)$$

$$\text{- Sortie chaude : } T_{f,h} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} T_{f_HB}(0, t) dt \quad (3.39)$$

- **Puissance frigorifique**

Pour un régime établi, la puissance frigorifique à récupérer de la source froide ainsi que la quantité de chaleur à rejeter vers la source chaude sont calculées, pour une période totale du cycle 2τ , comme suit :

$$Q_C = \frac{1}{2\tau} \int_0^{\tau} m_f \cdot Cp_f (T_C - T_{f_CB}(L, t)) dt = \frac{1}{2} m_f \cdot Cp_f (T_C - T_{f,c}) \quad (3.40)$$

$$Q_H = \frac{1}{2\tau} \int_{\tau}^{2\tau} m_f \cdot Cp_f (T_{f_HB}(0, t) - T_H) dt = \frac{1}{2} m_f \cdot Cp_f (T_{f,h} - T_H) \quad (3.41)$$

- **Coefficient de performance**

Le coefficient de performance qui permet d'évaluer l'efficacité du cycle AMR est défini par :

$$COP = \frac{Q_C}{W} = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C} \quad (3.42)$$

En tenant compte du travail de la pompe, le COP peut s'exprimer par :

$$COP = \frac{Q_C}{(Q_H - Q_C) + W_P} \quad (3.43)$$

Avec W_P est le travail fourni par la pompe pour vaincre les pertes de charge, il est donné par :

$$W_P = 2\tau \frac{m_f (\Delta P_{CB} + \Delta P_{HB})}{\eta_{is} \rho_f} \quad (3.44)$$

Pour un milieu poreux la perte de charge dans le lit ΔP peut être déterminée à partir de l'équation d'Ergun suivante [44] :

$$\frac{\Delta P}{L} = 180 \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)^2 \frac{\mu_f}{D_p^2} U + 1.8 \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^2} \right) \frac{\rho_f}{D_p} U^2 \quad (3.45)$$

3.3 Résolution numérique

3.3.1 Modèle numérique

La résolution numérique du système d'équations régissant le transfert de chaleur durant les phases de refroidissement (Cold Blow) et de réchauffement (Hot Blow) est effectuée à l'aide de la méthode des différences finies. Cette méthode consiste à définir sur le domaine de calcul considéré un réseau de points sur lesquels les équations différentielles seront discrétisées. Le maillage utilisé est uniforme et les pas de calcul Δt et Δx sont constants.

- **Discrétisation temporelle**

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{T_{s,i}^n - T_{s,i}^{n-1}}{\Delta t} \quad (3.46)$$

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} = \frac{T_{f,i}^n - T_{f,i}^{n-1}}{\Delta t} \quad (3.47)$$

- **Discrétisation spatiale**

$$\frac{\partial T_f}{\partial x} = \frac{T_{f,i}^n - T_{f,i-1}^n}{\Delta x} \quad (4.48)$$

Le système d'équations discrétisées est obtenu en utilisant un schéma de Crank Nicholson

$$\frac{T_{s,i}^n - T_{s,i}^{n-1}}{\Delta t} = -0.5\beta \left[(T_{s,i}^n - T_{f,i}^n) + (T_{s,i}^{n-1} - T_{f,i}^{n-1}) \right] \quad (3.49)$$

$$\left(\frac{T_{f,i}^n - T_{f,i}^{n-1}}{\Delta t} \right) + \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{T_{s,i}^n - T_{s,i}^{n-1}}{\Delta t} \right) + 0.5U \left[\left(\frac{T_{f,i}^n - T_{f,i-1}^n}{\Delta x} \right) + \left(\frac{T_{f,i}^{n-1} - T_{f,i-1}^{n-1}}{\Delta x} \right) \right] = 0 \quad (3.50)$$

Pour la phase de réchauffement (Hot Blow), l'écoulement du fluide se fait dans le sens inverse et la vitesse d'écoulement sera prise avec le signe négatif. L'équation discrétisée sera donc :

$$\left(\frac{T_{f,i}^n - T_{f,i}^{n-1}}{\Delta t} \right) + \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{T_{s,i}^n - T_{s,i}^{n-1}}{\Delta t} \right) - 0.5U \left[\left(\frac{T_{f,i+1}^n - T_{f,i}^n}{\Delta x} \right) + \left(\frac{T_{f,i+1}^{n-1} - T_{f,i}^{n-1}}{\Delta x} \right) \right] = 0 \quad (3.51)$$

Après arrangement, on obtient le système suivant :

- **Cold Blow**

$$\begin{cases} T_{f,0}^n = T_H \\ T_{S,0}^n = b_1 T_{S,0}^{n-1} + b_2 (T_{f,0}^n + T_{f,0}^{n-1}) \end{cases} \quad i = 0, \quad n = 1, N_t$$

$$\begin{cases} T_{S,i}^n = b_1 T_{S,i}^{n-1} + b_2 (T_{f,i}^n + T_{f,i}^{n-1}) \\ T_{f,i}^n = \frac{1}{k_0} (k_1 T_{f,i-1}^n + k_2 T_{f,i}^{n-1} + k_3 T_{f,i-1}^{n-1} + k_4 T_{S,i}^{n-1}) \end{cases} \quad i = 1, N_x, \quad n = 1, N_t \quad (3.52)$$

- **Hot Blow**

$$\begin{cases} T_{f,N_x}^n = T_C \\ T_{S,N_x}^n = b_1 T_{S,N_x}^{n-1} + b_2 (T_{f,N_x}^n + T_{f,N_x}^{n-1}) \end{cases} \quad i = N_x, \quad n = 1, N_t$$

$$\begin{cases} T_{S,i}^n = b_1 T_{S,i}^{n-1} + b_2 (T_{f,i}^n + T_{f,i}^{n-1}) \\ T_{f,i}^n = \frac{1}{k_0} (k_1 T_{f,i+1}^n + k_2 T_{f,i}^{n-1} + k_3 T_{f,i+1}^{n-1} + k_4 T_{S,i}^{n-1}) \end{cases} \quad i = N_x - 1, 0, -1, \quad n = 1, N_t \quad (3.53)$$

Avec

$$b_1 = \frac{1 - \beta \frac{\Delta t}{2}}{1 + \beta \frac{\Delta t}{2}} \quad k_0 = 1 + \frac{U \Delta t}{2 \Delta x} + \frac{\alpha}{\beta} b_2 \quad k_2 = 1 - \frac{U \Delta t}{2 \Delta x} - \frac{\alpha}{\beta} b_2$$

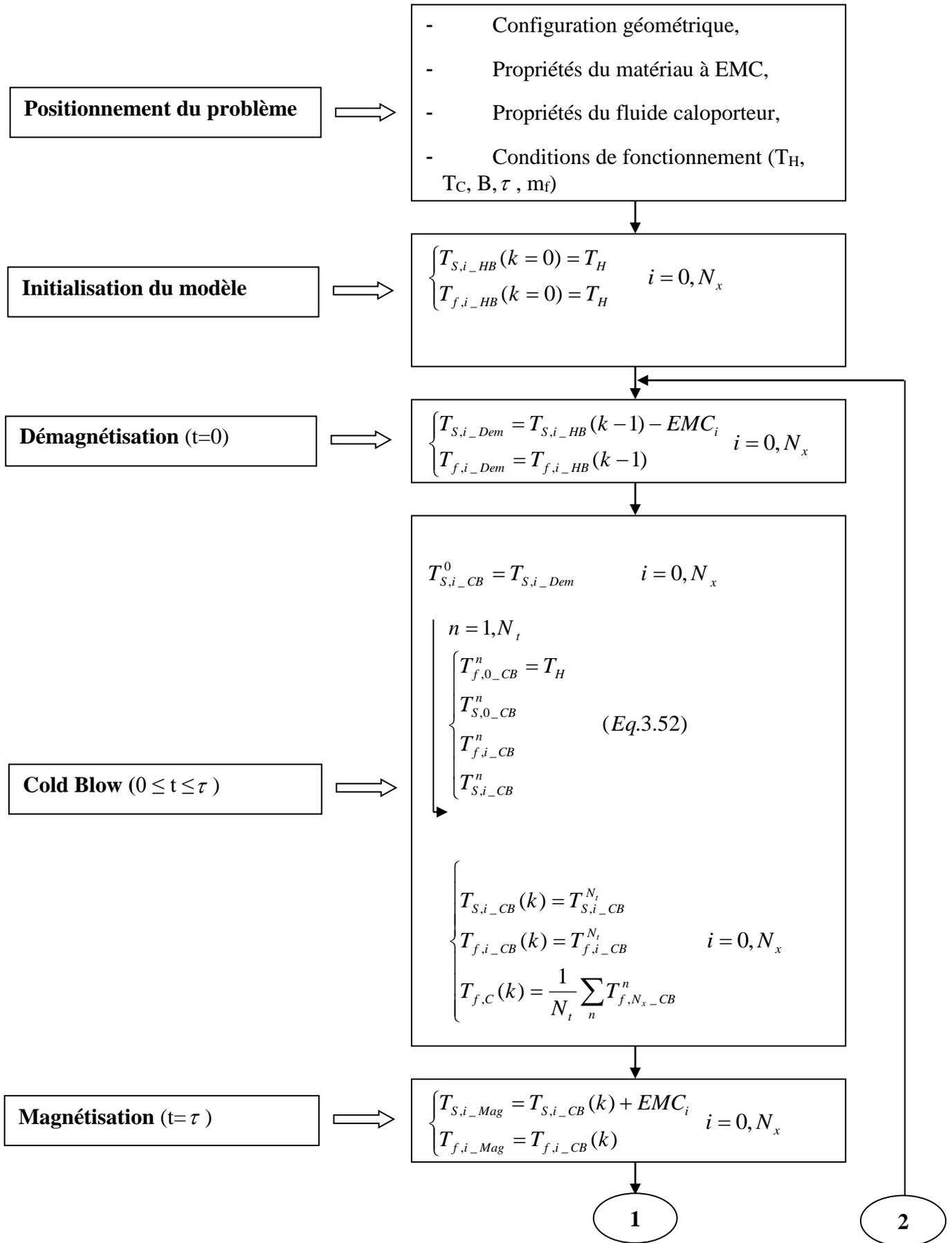
$$b_2 = \frac{\beta \frac{\Delta t}{2}}{1 + \beta \frac{\Delta t}{2}} \quad k_1 = \frac{U \Delta t}{2 \Delta x} \quad k_3 = \frac{U \Delta t}{2 \Delta x}$$

$$k_4 = (1 - b_1) \frac{\alpha}{\beta}$$

3.3.2 Algorithme de calcul

La détermination de la solution du modèle obtenu passe par la résolution du système d'équations linéaires (3.52) et (3.53) qui fait appel aux méthodes numériques directes (Gauss, Gauss Seidel, etc.) ou itératives.

Le processus de calcul, englobant les quatre phases de la réfrigération magnétique active à régénération décrites au chapitre 2, est donné par l'algorithme suivant (Fig. 3.6) :



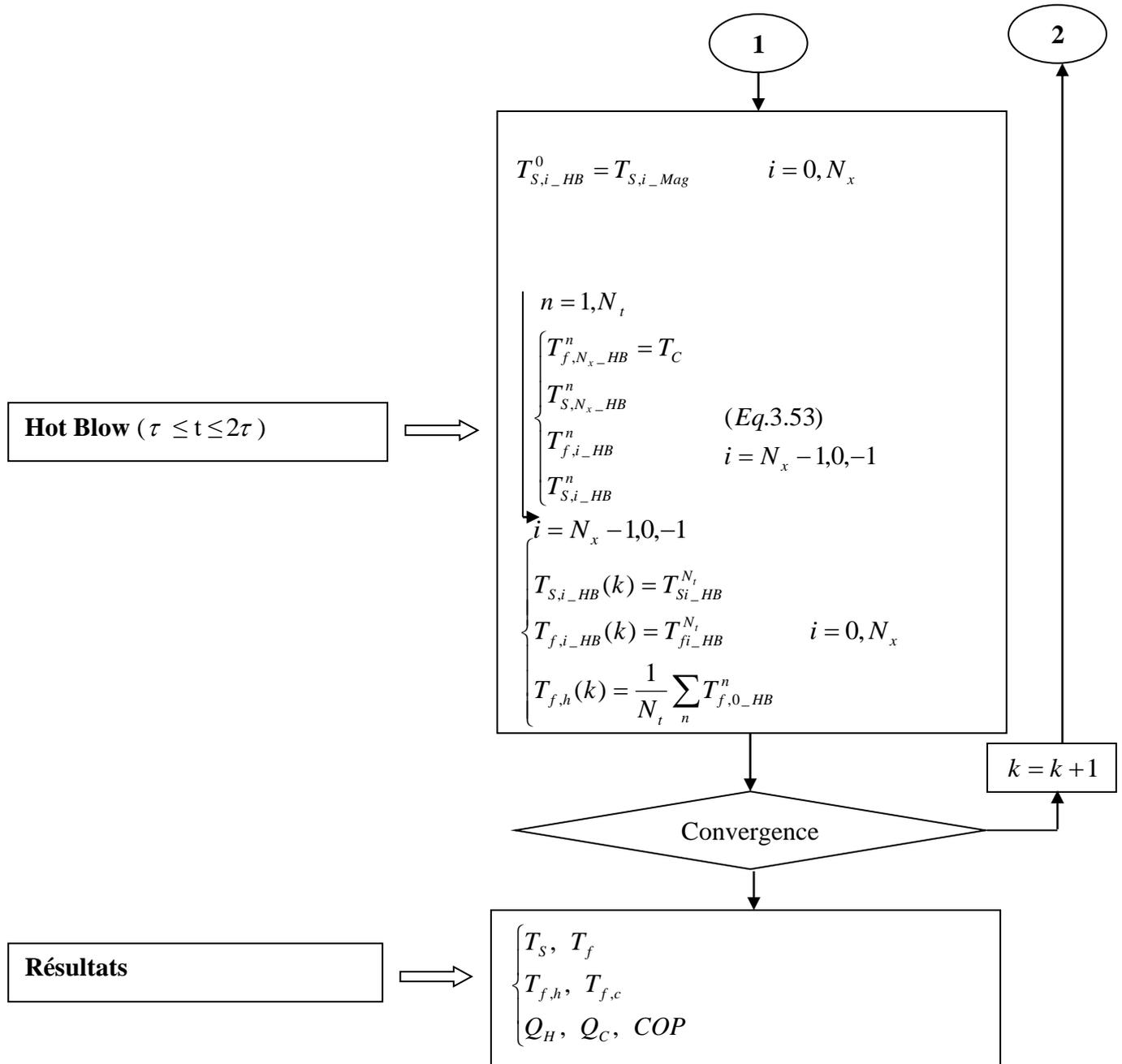


Fig. 3.6 : Algorithme de calcul

3.4 Exemple d'application

Sur la base de l'algorithme présenté ci-dessus, un programme de calcul a été développé. Il permet de calculer la puissance frigorifique Q_C , la puissance calorifique rejetée vers l'extérieur Q_H , le coefficient de performance COP ainsi que les températures de sortie du fluide chaud $T_{f,h}$ et du fluide froid $T_{f,c}$.

3.4.1 Caractéristiques géométriques

Le système considéré est cylindrique et contient des particules sphériques d'un matériau ferromagnétique (Fig.3.7). Le milieu continu dans le système est formé d'une phase solide (matériau à effet magnéto-calorifique) et d'une phase liquide (fluide caloporteur).

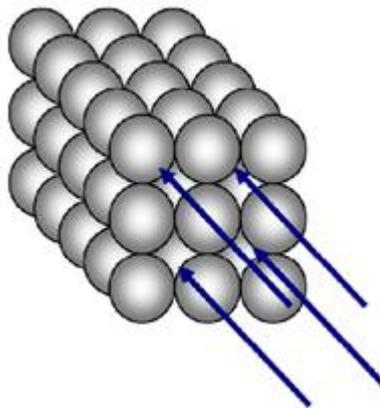


Fig. 3.7 : Configuration géométrique du lit régénérateur étudié [57]

Les caractéristiques géométriques considérées sont données par le tableau (3.1) et les paramètres de fonctionnement par le tableau (3.2).

Tableau 3.1 : Caractéristiques géométriques du lit régénérateur

Longueur du lit (mm)	100
Diamètre du lit (mm)	45
Diamètre des particules D_p (μm)	600
Porosité (%)	0,48

Tableau 3.2 : Paramètres de fonctionnement du lit régénérateur

Matériau à EMC	Gd
Champ magnétique (T)	5
Température de la source chaude ($^{\circ}\text{C}$)	25
Fluide Caloporteur	Divers

3.4.2 Maillage utilisé

Le maillage utilisé pour la résolution numérique est un maillage uniforme avec les pas suivants :

$$\Delta x = \frac{L}{50}, \Delta t = \frac{\tau}{50} \text{ pour un nombre de cycles de régénération } k=1,300$$

3.4.3 Résultats

Les paramètres recherchés du modèle AMR s'expriment en termes de puissance frigorifique et de température de sortie du fluide froid. L'évolution de cette dernière est déterminée en fonction du nombre de cycles parcourus pour un fonctionnement sans fluide caloporteur c.à.d. utilisation directe de la charge à refroidir dans le lit régénérateur en isolant le système de la source froide. Les résultats obtenus pour le cas décrit ci-dessus sont présentés par les figures (3.8), (3.9) et (3.10).

• Evolution de la température de sortie du fluide froid

L'utilisation directe du gaz à liquéfier dans le lit régénérateur en écoulement alternatif (sans fluide caloporteur) et sans charge à la source froide, permet de déterminer la température minimale du gaz utilisé, obtenue à la sortie froide du lit régénérateur considéré. La figure 3.8 présente l'évolution de la température de sortie du fluide froid en fonction du nombre de cycles pour un débit de 0.003 kg/s du gaz d'Hydrogène sous l'effet d'un champ magnétique de 5T et pour les fréquences 0.1 Hz, 0.25 Hz et 0.5 Hz.

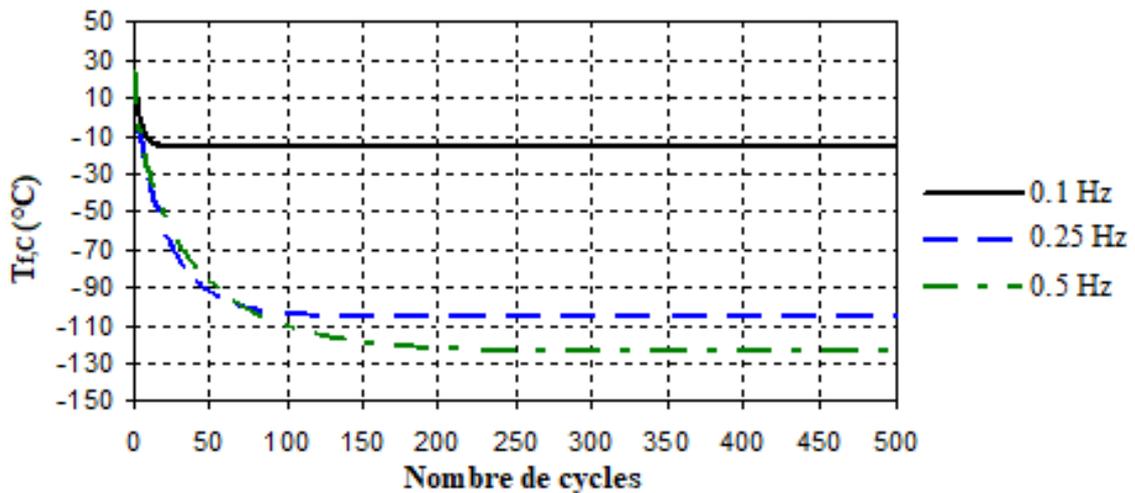


Fig. 3.8 : Evolution de la température du fluide froid en fonction du nombre de cycles sous l'effet d'un champ magnétique de 5 T pour un débit de 0.003 kg/s

• Courbes caractéristiques

L'utilisation d'un fluide caloporteur en écoulement alternatif dans le lit régénérateur et l'application d'une charge à la source froide permet de tracer la courbe caractéristique Q_C (m_f) et la courbe de coefficient de performance COP (m_f), figures (3.9) et (3.10). La température de la source froide T_C a été fixée à -25 °C et les paramètres de fonctionnement du lit régénérateur sont présentés sur le tableau (3.6). Le fluide caloporteur utilisé est composé de 40% d'eau et de 60% d'antigel.

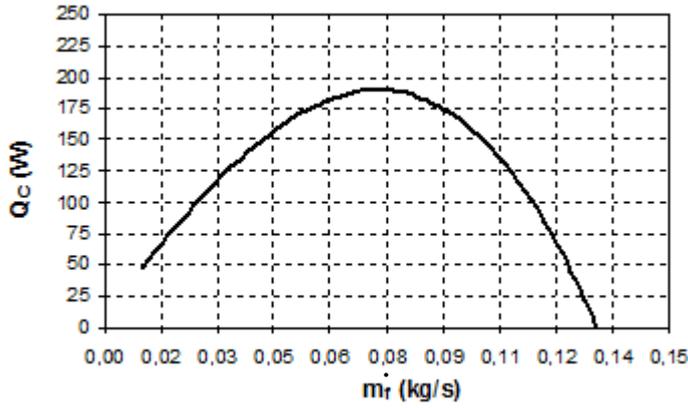


Fig. 3.9 : Evolution de la puissance frigorifique en fonction du débit du fluide caloporteur, obtenue à un champ magnétique de 5 T et une fréquence de 0.25 Hz.

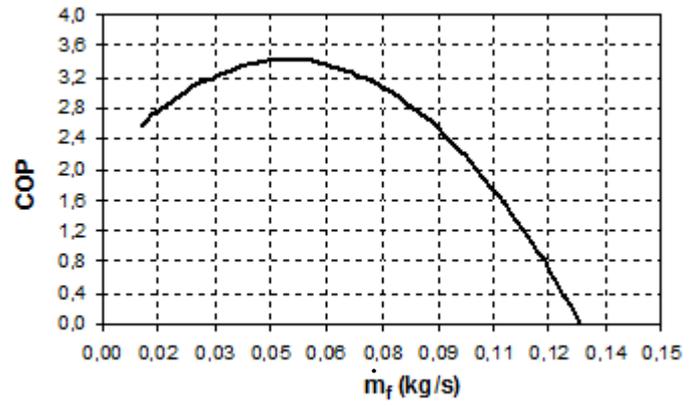


Fig. 3.10 : Evolution du COP en fonction du débit du fluide caloporteur, obtenu à un champ magnétique de 5 T et une fréquence de 0.25 Hz.

3.4.4 Validation

En l'absence d'une solution analytique pour le modèle mathématique proposé, on valide le modèle numérique correspondant par la méthode proposée par Smaili et al. [13]. Cette méthode repose sur la comparaison du travail magnétique net par cycle résultant de la modélisation numérique avec celui donné par l'expression analytique :

$$W_m = 2fM_s C_s (MCE_{mag} - MCE_{dem}) \quad (3.54)$$

où, M_s est la masse du régénérateur et C_s la chaleur spécifique du matériau, MCE_{mag} et MCE_{dem} représentent respectivement l'effet magnétocalorique de la magnétisation et la démagnétisation adiabatiques du régénérateur magnétique et f est la fréquence du cycle, elle est donnée par :

$$f = \frac{1}{2\tau} \quad (3.55)$$

En négligeant le travail des forces de dissipation et les pertes de chaleur vers l'extérieur, le principe de conservation de l'énergie, appliqué pour les quatre phases du cycle magnétothermique en régime établi, nous a permis d'écrire :

$$W_m = Q_H - Q_C \quad (3.56)$$

Pour étudier la validation du modèle, les résultats donnés par l'Eq. (3.54) sont ainsi comparés avec ceux donnés par l'Eq. (3.56). Pour ce faire, un élément AMR a été considéré dont les propriétés et les conditions de fonctionnement sont présentées au tableau 3.3 :

Tableau 3.3 : Propriétés du lit régénérateur et les paramètres de fonctionnement utilisés pour la validation

Fluide	m_f (kg/s)	f (Hz)	T_H (°C)	T_C (°C)	C_{ps} (J/kg.K)	ρ_s (kg/m ³)
Eau+DEG	0,03	0,25	25	-25	235	7900

La comparaison des résultats numériques obtenus avec la solution analytique de l'équation (3.54) sont présentés dans le tableau (3.4) :

Tableau 3.4 : Résultats de la validation : comparaison entre l'Eq. (3.54) et l'Eq. (3.56)

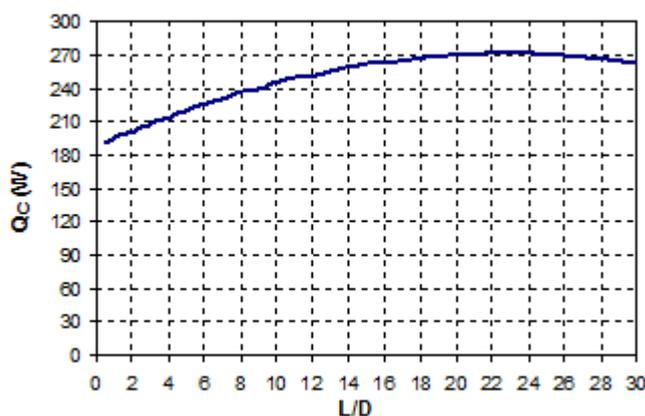
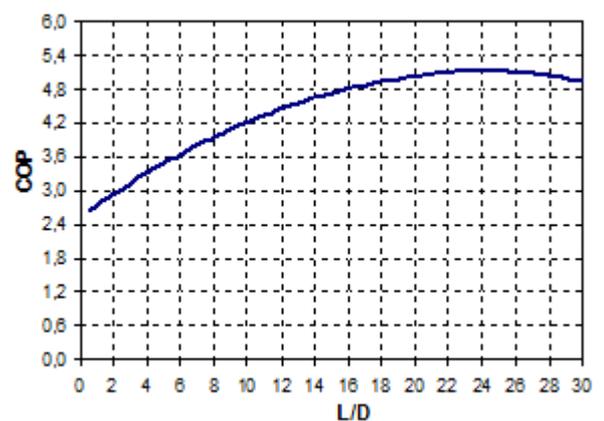
MCE_{mag} (K)	MCE_{dem} (K)	Q_{mag} (W)	Q_{dem} (W)	W_m (W)	Q_H (W)	Q_C (W)	Q_H-Q_C (W)	$W_m-(Q_H-Q_C)$ (W)
5	4,5	383,65	345,28	38,36	123,57	85,10	38,48	0,11
6	5,5	460,38	422,01	38,36	153,84	115,37	38,48	0,11
7	6,5	537,11	498,74	38,36	184,12	145,64	38,48	0,12

On remarque un écart entre le travail de la magnétisation, calculé analytiquement par l'Eq. (3.54), et celui obtenu par simulation, Eq. (3.56), de l'ordre de 0.11 W, soit une différence inférieure à 0.3%. Ceci confirme la validation du modèle développé pour le cas d'un milieu poreux.

3.5 Effets des paramètres de fonctionnement sur les performances du système

3.5.1 Effet de la configuration géométrique

La puissance frigorifique dépend directement de la forme et du volume du lit régénérateur. Elle varie proportionnellement avec la quantité du matériau à EMC utilisé. En l'occurrence, elle peut varier d'une forme géométrique à une autre même si le volume du lit régénérateur reste invariable. Les figures (3.11) et (3.12) illustrent l'effet du rapport L/D (Rapport de la longueur sur le diamètre) sur les performances d'un lit régénérateur en milieu poreux pour un débit de 0.05 kg/s en utilisant l'eau + antigel (DEG) comme fluide caloporteur.

**Fig. 3.11** : Evolution de la puissance frigorifique en fonction du rapport L/D**Fig. 3.12** : Evolution du COP en fonction du rapport L/D

3.5.2 Effets du débit d'écoulement et de la fréquence du cycle

Les effets du débit d'écoulement et de la fréquence sur les performances du cycle AMR ont été présentés sur les figures (3.13) et (3.14), on constate une forte variation de la puissance frigorifique et le COP avec le débit du fluide caloporteur. Ce débit sera utilisé comme un paramètre régulateur qui permet d'ajuster la température du système à réfrigérer au niveau de l'échangeur froid.

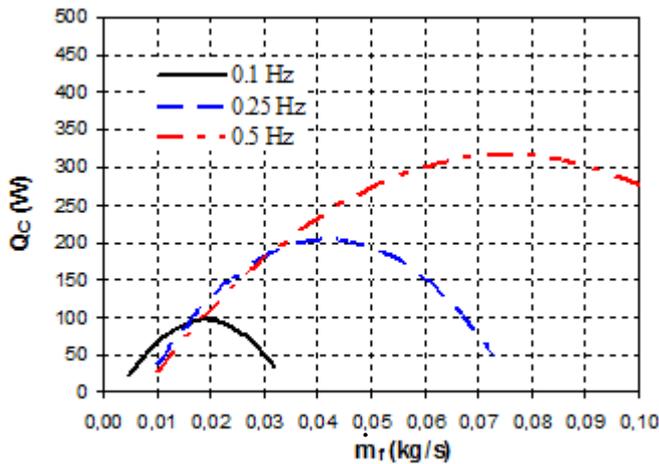


Fig. 3.13 : Effet de la fréquence du cycle sur la puissance frigorifique

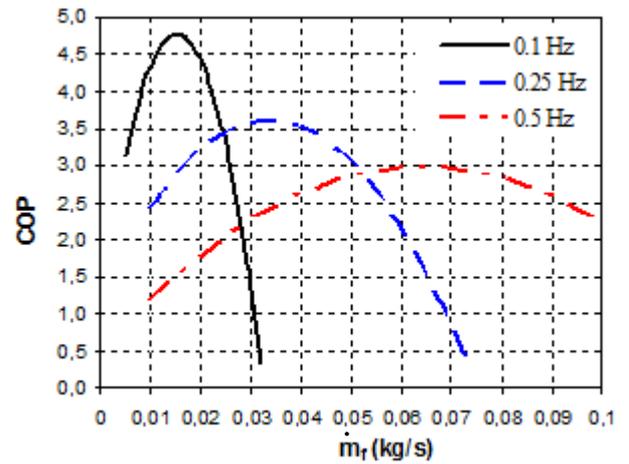


Fig. 3.14 : Effet de la fréquence du cycle sur le Coefficient de Performance

L'examen de l'évolution de la puissance frigorifique en fonction du débit du fluide caloporteur fait apparaître l'intérêt du fonctionnement avec des fréquences élevées bien que le coefficient de performance diminue.

En termes de valeur, la variation de la fréquence du cycle AMR de 0.1 Hz à 0.5 Hz permet d'augmenter la puissance maximale de 100 W à 340 W. Tandis que le COP maximum diminue de 5.5 à 3.

Un autre avantage peut également être noté pour le fonctionnement avec des fréquences élevées, c'est que la flexibilité d'exploitation devient plus importante (plus large variation de débit tout en restant autour du COP optimal).

3.5.3 Effet de l'écart de température entre la source chaude et la source froide

Les figures (3.15) et (3.16) révèlent que la puissance froide et le coefficient de performance (COP) augmentent avec la diminution de l'écart entre la température de la source chaude et la température de la source froide. A titre d'exemple, on constate une augmentation de la puissance frigorifique maximale, produite par un débit de 0.05 kg/s, d'environ 170 W lorsque la température de la source froide serait ramenée de -25°C à 0°C tout en gardant la température de la source chaude à 25°C . Ceci permet d'augmenter aussi le COP maximum d'environ 3.5 à une valeur supérieure à 8.5.

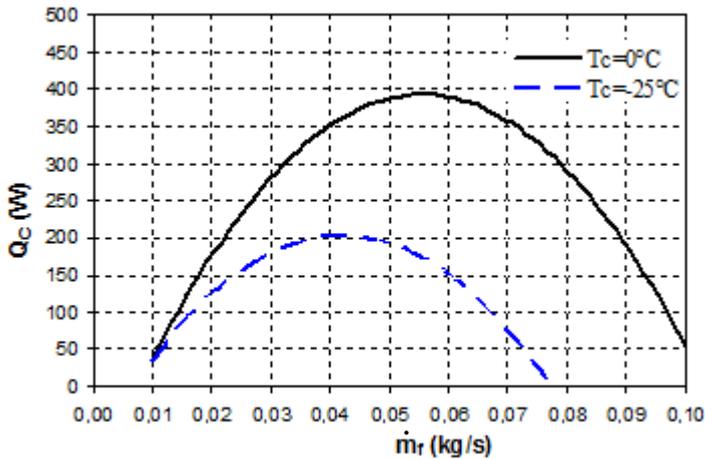


Fig. 3.15 : Effet de la température de la source froide sur la puissance frigorifique

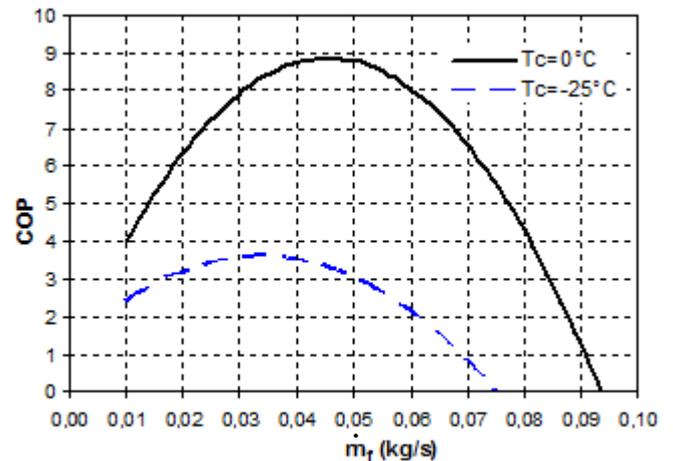


Fig. 3.16 : Effet de la température de la source froide sur le coefficient de performance

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit les cycles de fonctionnement des systèmes de réfrigération magnétique en général. L'emphase a été portée sur l'étude du cycle AMR, étant donné que le liquéfacteur magnétique proposé est basé sur des cycles AMR. En résumé les points suivant ont été abordés :

- Les équations gouvernant l'écoulement du fluide caloporteur à travers le régénérateur magnétique,
- La méthode de résolution consistant à appliquer le schéma implicite des différences finies.

L'analyse des résultats obtenus à l'aide du modèle numérique mis au point nous a permis de constater que :

- L'application des cycles magnétothermiques à régénération permet d'atteindre des températures assez basses à la sortie du fluide froid (-120 °C a été observé pour un lit régénérateur en billes traversé par le gaz d'Hydrogène) ce qui justifie l'utilisation de la réfrigération magnétique pour des systèmes cryogéniques.
- L'évolution de la température moyenne de sortie du fluide froid atteint son régime établi après un certain nombre de cycle de régénération. Ceci permet d'avoir un fonctionnement stable du système AMR.
- La production de la puissance de réfrigération dépend, non seulement, de l'intensité du champ magnétique et du matériau magnétocalorique utilisé, mais aussi, de la forme du lit régénérateur, de l'écart entre la température de la source chaude et celle de la source froide, de la nature du fluide caloporteur ainsi que du débit d'écoulement et de la fréquence du cycle.

Par ailleurs, il serait également important d'améliorer le modèle développé par la prise en considération de la conduction axiale et la variation des propriétés physiques du fluide caloporteur et étudier leurs effets sur les résultats obtenus afin de mieux prédire les performances du système et les optimiser.

Chapitre 4

Calcul et analyse thermique d'un liquéfacteur magnétique d'hydrogène

Chapitre 4 Calcul et analyse thermique d'un liquéfacteur magnétique d'hydrogène

L'hydrogène, sous la pression atmosphérique, devient liquide à 20.3 K. Il nécessite alors un certain niveau de technologie cryogénique à mettre en œuvre que ce soit pour le liquéfier ou pour le conserver à l'état liquide. Sa liquéfaction sous les conditions atmosphériques est réalisée par l'extraction d'une quantité de chaleur de 4914 kJ/kg, soit : une chaleur sensible de 3948 kJ/kg entre 300 K et 18.65 K, une chaleur latente de 446 kJ/kg et une chaleur de conversion à 20 K du n-H₂ en p-H₂ de 520 kJ/kg [23]. L'application de la réfrigération magnétique à la liquéfaction de l'hydrogène consiste à mettre en contact thermique le gaz à liquéfier avec un système magnétique composé de plusieurs cycles AMR.

Le présent chapitre a pour objectif d'étudier et d'analyser le système magnétique permettant d'extraire les différentes chaleurs suscitées. Il s'agit de trouver le nombre de cycles à mettre en place, le volume des matériaux magnétiques nécessaires et les performances du système global.

4.1 Revue des travaux antérieurs

La recherche sur la réfrigération magnétique comme nouvelle technologie a commencé en 1976, lorsque Brown [45] a démontré la possibilité d'utiliser des matériaux à effet magnétocalorique pour des applications autour de la température ambiante. Plus tard, les activités de recherche sur la réfrigération magnétique ont été multipliées grâce aux avancées en sciences des matériaux et les avantages qu'elle présente sur le plan écologique et environnemental.

Dans ce contexte, de nombreuses études ont été effectuées principalement sur trois axes : (i) évaluation des performances et optimisation du fonctionnement des cycles AMR, (ii) développement de nouveaux matériaux magnétiques à effet magnétocalorique optimal et (iii) application de la réfrigération magnétique à la liquéfaction de l'hydrogène notamment à basses températures, i.e. inférieures à 80 K. Une synthèse des principaux travaux publiés est présentée ci-après.

S'agissant de l'évaluation des performances et l'analyse des cycles AMR, Smaili et Chahine [25] ont évalué la puissance frigorifique et le coefficient de performance d'un cycle AMR composé d'une série de matériaux composites (Gd-Dy) ayant différents profils de température de Curie. Le dispositif travaille sur un intervalle de température allant de 300K à 200K. Une méthode numérique a été proposée pour déterminer la composition optimale du régénérateur en se basant sur l'effet magnétocalorique et la chaleur spécifique des différents matériaux constituant le régénérateur.

Par ailleurs, Zimm et al. [37] ont présenté une étude expérimentale portant sur l'évaluation des performances d'un réfrigérateur magnétique rotatif construit par 'Astronautics

Corporation of America''. Le réfrigérateur utilise le Gd sous forme de particules sphériques comme matériau magnétique et fonctionne avec un aimant permanent de 1.5T.

A partir du profil de température et la puissance frigorifique désirée, Bouchekara et al. [47] ont présenté une méthode de détermination et d'optimisation de la géométrie du lit régénérateur utilisé dans un cycle AMR.

Une étude portant sur la modélisation tridimensionnelle en régime transitoire d'un régénérateur magnétique, opérant au voisinage de la température ambiante, a été effectuée et publiée par Bouchard et al. [48]. Le modèle prend en considération l'effet couplé de la température et la vitesse de l'écoulement dans un lit régénérateur en milieu poreux.

Le COP d'un réfrigérant composite est pratiquement égale au COP du cycle de Carnot. C'est la conclusion de l'étude présenté par Diguët et al. [29]. L'étude repose sur des valeurs expérimentales de la capacité calorifique à champ constant mesurées pour des matériaux réfrigérants utilisés dans des cycles magnétiques fonctionnant selon le cycle d'Ericson. Elle met en évidence l'importance d'utiliser des matériaux composites dans des cycles de réfrigération magnétique.

Gomez et al. [49] ont présenté un prototype de réfrigération magnétique alternatif opérant au voisinage de la température ambiante. Il utilise des aimants permanents pour réaliser des mesures expérimentales relatives aux cycles magnétiques qui fonctionnent avec et sans charge thermique appliquée à la source froide.

Chiba et al. [50] ont présenté une étude thermique d'un réfrigérateur magnétique actif opérant au voisinage de la température ambiante. L'étude porte sur une analyse numérique du système dont les résultats, température, puissance frigorifique et COP, ont été comparés aux résultats expérimentaux obtenus par un démonstrateur "Clean cooling systems SA (CCS) développé récemment par la Haute École spécialisée de Suisse occidentale (HES-SO). Une bonne satisfaction a été notée sur les résultats obtenus.

Sur le développement de matériaux magnétiques réfrigérants, Bose et al. [51] ont évalué les propriétés magnéto-caloriques (la variation adiabatique de la température et la variation isotherme de l'entropie), en fonction de la magnétisation, des céramiques $La_{0.7-x}Y_xSr_{0.3}MnO_3$. L'étude porte sur l'évaluation de l'effet de la teneur en Y sur les propriétés magnétiques du matériau. Il a été trouvé que la concentration en Y affecte la température de transition du composite.

Des mesures expérimentales de la variation d'entropie sous l'effet de la variation du champ magnétique ont été réalisées par Bohigaz et al. [52] sur les pérovskites de formule chimique $La_{0.65}Ca_{0.35}Ti_{1-x}Mn_xO_3$ à différentes températures. Une forte dépendance de l'EMC avec la composition du matériau a été illustrée par les résultats présentés. Le composite affiche une forte variation de l'EMC avec la variation du champ magnétique. Il pourrait être ainsi un réfrigérant potentiel pour les applications magnétiques.

Afin de développer de nouveaux matériaux réfrigérants sur des températures inférieures à 250 K, Dai et al. [53] ont étudié la variation de l'entropie magnétique des alliages suivants : (Gd,Dy)_{1-x}Nd_x (x=0,0.1,0.2,0.3). L'utilisation de ces alliages pourrait éviter l'effet négatif du Dysprosium (Dy) et le coût élevé du Terbium (Tb).

Sun et al. [54] ont étudié l'effet magnétocalorique d'un matériau magnétique de type pérovskite La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃. Les résultats présentés montrent une large variation de l'EMC au voisinage de sa température de transition (267K). Cette variation de l'EMC fait de la pérovskite manganite un réfrigérant potentiel dans les systèmes de réfrigération magnétique.

Sur la base des mesures de la magnétisation isotherme à différentes températures, une large variation de l'entropie a été découverte par Sun et al. [55] dans l'échantillon de céramique La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{0.9}Cr_{0.1}O₃ au voisinage de sa température de Curie (328K). Une variation d'entropie magnétique de 5.8 J/kg K sous l'effet d'un champ magnétique de 6T a été présenté. Il peut être ainsi un réfrigérant favorable pour des applications à des températures supérieures à la température ambiante.

En ce qui concerne la liquéfaction de l'hydrogène, on peut citer d'abord le dispositif de Steyert, basé sur l'effet magnétocalorique, au début des années 1970 au Laboratoire National de Los Alamos (LANL) [26]. Dès lors, plusieurs activités ont été conduites par différents chercheurs. On note en particulier Zhang et al. ([56] - [58]) qui ont présenté entre 1992 et 1994 plusieurs études relatives à l'évaluation des performances, l'analyse énergétique et exégétique d'un liquéfacteur magnétique de trois étages qui permet de refroidir et liquéfier l'hydrogène fourni sous la pression atmosphérique à 77K.

En 2000, Zhang et al. [59] ont présenté une procédure d'optimisation relative au dimensionnement d'un liquéfacteur AMR d'une capacité de production de 0.1 tonne/jour. Le liquéfacteur est composé de deux étages et fonctionne entre 77 et 20K.

En 2003, Iwasaki [60] a présenté un prototype à l'échelle laboratoire d'un dispositif magnétique dédié à la liquéfaction d'hydrogène. Sa capacité de production est de 10 kg/jour d'hydrogène liquide.

En 2007, Nakagawa et al. [61] ont présenté une étude comparative entre plusieurs configurations d'un liquéfacteur magnétique. Trois cas ont été étudiés et analysés. Dans le premier cas, l'hydrogène est pris en charge totalement en matière de refroidissement et liquéfaction dans le dispositif magnétique (de 300 à 20K). Dans le deuxième cas, le dispositif AMR reçoit l'hydrogène à 77K après un pré-refroidissement par l'azote liquide. Le dispositif est composé de trois cycles AMR montés en série. Le troisième cas porte sur un liquéfacteur AMR de cinq étages dédié à la liquéfaction de l'hydrogène fourni sous 1 atm à 120K après qu'il ait préalablement refroidi par le gaz naturel liquéfié (GNL). L'étude mis en évidence l'intérêt d'appliquer la réfrigération magnétique en comparaison avec les procédés conventionnels.

En 2010, Matsumoto [62] a présenté une méthode numérique d'analyse pour un régénérateur magnétique actif dédié à la liquéfaction d'hydrogène. Le dispositif reçoit l'hydrogène à 77 pour être liquéfié à 20K.

En 2011, Smaili et al. [31] ont présenté une étude relative à la prédiction des performances du premier étage d'un liquéfacteur d'hydrogène. L'étage est composé d'un cycle AMR qui fonctionne entre 298 et 233K. L'étude comporte un modèle numérique d'analyse qui permet de prédire la puissance frigorifique et le COP en fonction du débit massique, la fréquence du cycle et le champ magnétique appliqué.

En 2015, une procédure de dimensionnement d'un liquéfacteur magnétique a été présentée par Park et al. [63]. Le liquéfacteur fonctionne entre la température de l'azote liquide (77K) et la température de l'hydrogène liquide (20K). Le lit régénérateur est composé de plusieurs couches de matériaux magnétiques ayant des températures de transition différentes sur toute la plage de fonctionnement du liquéfacteur.

4.2 Processus de liquéfaction de l'hydrogène via un cycle AMR

Comme tout système de liquéfaction, l'extraction des différentes énergies (sensible, latente et de conversion) via un cycle AMR est réalisée par le passage direct du gaz à liquéfier à travers un lit régénérateur durant la phase de démagnétisation ou par un fluide caloporteur préalablement refroidi par un élément AMR. Il s'agit donc de réaliser un contact thermique entre le cycle AMR et le gaz à liquéfier comme illustré par la figure 4.1.

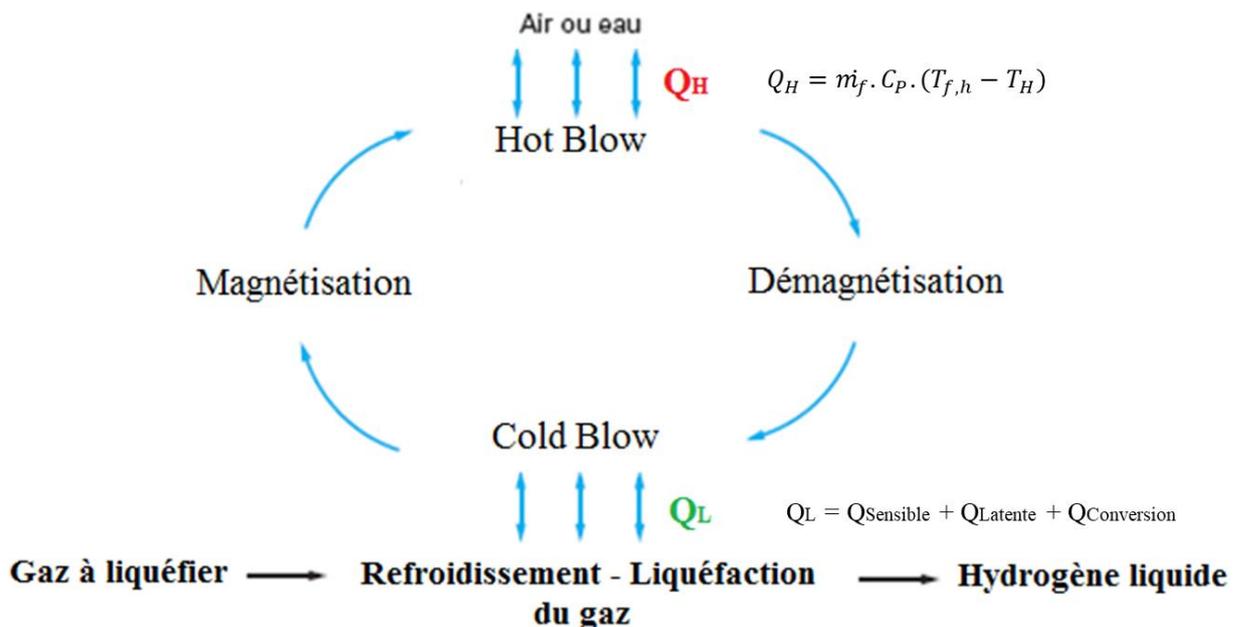


Fig. 4.1 Processus de liquéfaction de l'hydrogène via un cycle AMR

D'une manière générale, la production du froid à partir d'un régénérateur magnétique actif s'effectue d'une manière interrompue due au fonctionnement intermittent de l'élément AMR qui se base sur un écoulement alternatif du fluide caloporteur entre la source chaude et la source froide. Comme alternative à cette situation et pour assurer une continuité dans la production de la puissance frigorifique, on propose un système composé de deux cycles AMR au niveau de chaque étage travaillant en alternance (Fig. 4.2).

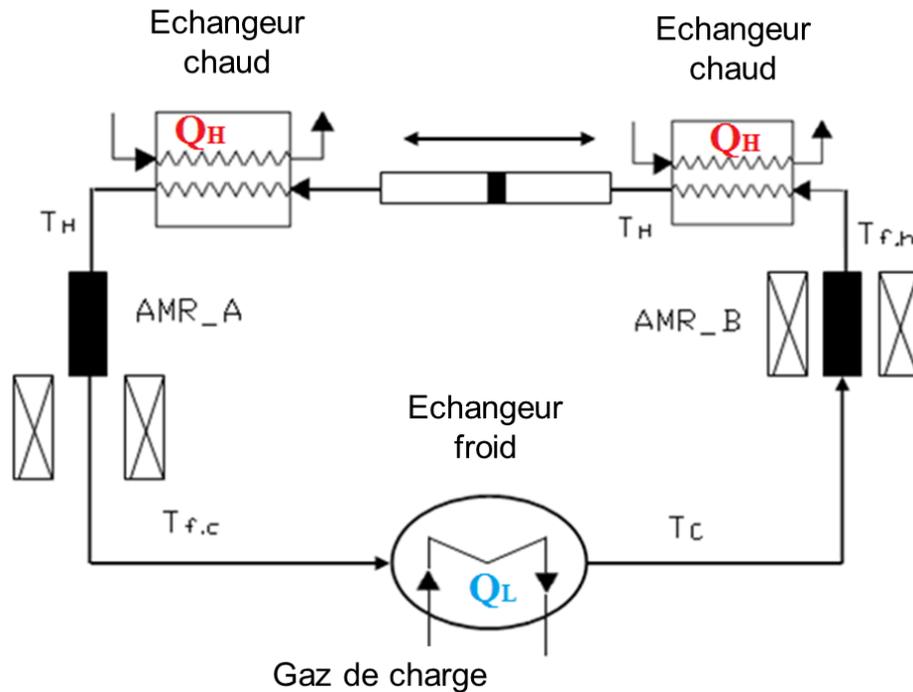


Fig. 4.2 Dispositif AMR avec 2 lits régénérateurs

Une autre configuration peut faire aussi l'objet de cette étude. Il s'agit d'un dispositif de liquéfaction rotatif où le lit régénérateur est en rotation par rapport à la source du champ. La magnétisation du matériau s'effectue durant son passage dans la zone de couverture du champ magnétique, tandis que la démagnétisation s'effectue dès la sortie de cette zone. L'écoulement du fluide s'effectue d'une manière continue en boucle fermée dans les zones magnétisée et démagnétisée du lit régénérateur (figure 4.3). Cette configuration est plus simple du point de vue conception et exploitation. Sa modélisation reste identique au système alternatif si on considère la même configuration géométrique de la section de passage du fluide à travers le lit régénérateur.

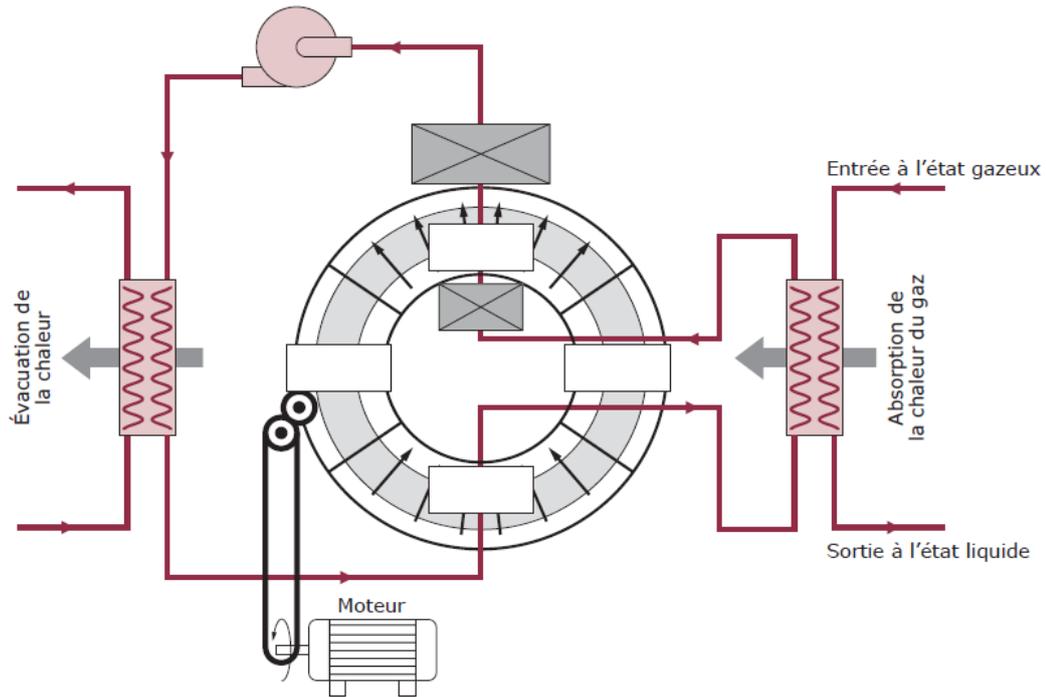


Fig. 4.3. Liquéfacteur magnétique rotatif [7]

Par ailleurs, la liquéfaction via la réfrigération magnétique nécessite la mise en place d'un cycle AMR travaillant entre la température ambiante et la température de liquéfaction du gaz considéré. Toutefois, le travail avec un seul matériau magnétique ne permet pas de descendre au-dessous de -40 à -50°C . On peut néanmoins, comme pour le cas des systèmes conventionnels, poursuivre le refroidissement en disposant en cascade une série de cycles du même type (Figure 4.4). C'est ainsi que l'on pourra liquéfier l'hydrogène et le sous refroidir jusqu'à -254°C qui correspond à sa température d'ébullition normale.

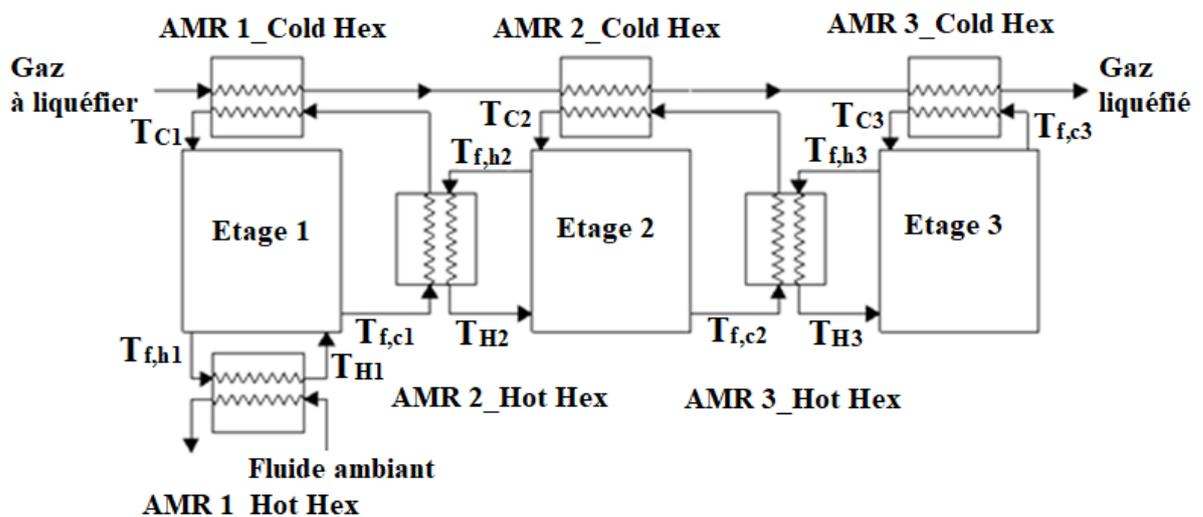


Fig. 4.4 Dispositif magnétique de liquéfaction de gaz à plusieurs étages

4.3 Mode de fonctionnement d'un liquéfacteur magnétique

Il existe deux modes de fonctionnement d'un liquéfacteur magnétique : mode en circulation fermée et mode en circulation ouverte :

4.3.1 Mode de fonctionnement en circulation fermée (cycle fermé)

Le mode de fonctionnement en circulation fermée est réalisé par l'utilisation d'un fluide caloporteur circulant à travers le lit régénérateur dans un circuit fermé. Le refroidissement s'effectue, en premier lieu pour le fluide caloporteur, durant la phase de démagnétisation du matériau sous l'effet de l'EMC. Le froid est transmis, par la suite, au gaz à refroidir à travers l'échangeur froid du système. La régénération de l'élément AMR s'effectue par le débit total du fluide caloporteur à la température de la source froide (T_C) (Figure 4.6a). Pour un système à plusieurs étages, la puissance frigorifique produite par un étage sera partagée entre le gaz à refroidir et le fluide caloporteur de l'étage suivant qui nécessite aussi un refroidissement.

4.3.2 Mode de fonctionnement en circulation ouverte (cycle ouvert)

Le mode de fonctionnement en circulation ouverte est réalisé par la circulation directe du gaz à refroidir à travers le lit régénérateur. Le refroidissement du gaz s'effectue durant son passage dans le lit régénérateur sous l'effet direct de l'EMC du matériau. La puissance frigorifique produite à la source froide sera réservée uniquement pour le refroidissement du fluide caloporteur de l'étage suivant. La régénération du matériau magnétique s'effectue par le recyclage d'une partie du gaz à liquéfier à la température T_C (figure 4.6b). Ce mode de fonctionnement a été adopté par Smaili et al. [31] pour prédire les performances du premier étage d'un liquéfacteur magnétique d'hydrogène.

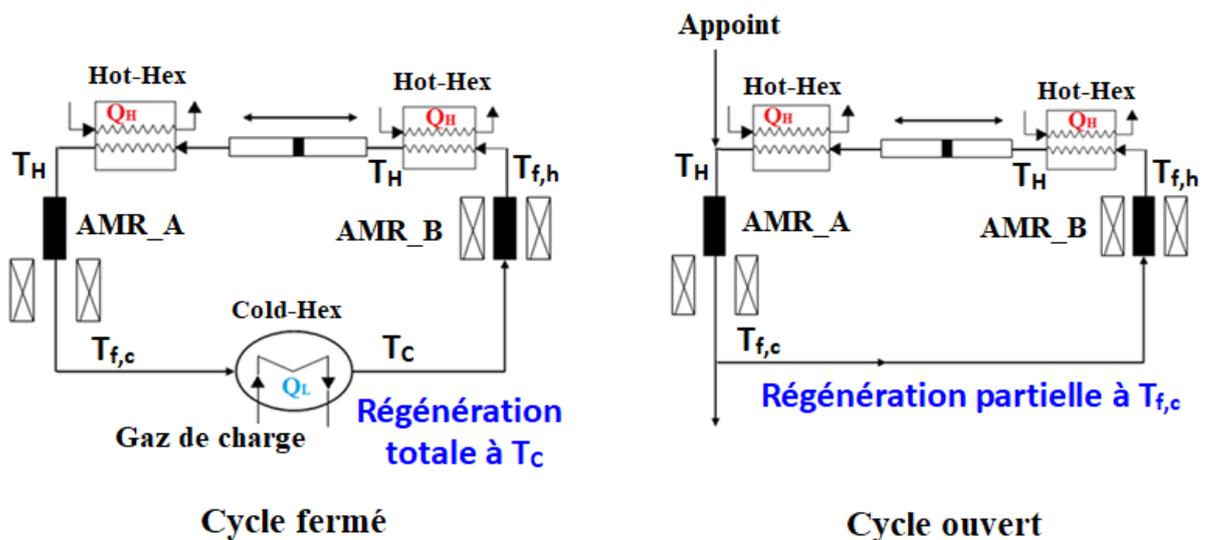


Fig. 4.6 (a). Cycle magnétique fermé

Fig. 4.6 (b). Cycle magnétique ouvert

4.4 Choix des matériaux magnétiques

Pour mettre en évidence les propriétés magnétiques des matériaux disponibles, L'EMC et la chaleur spécifique C_p du Gadolinium, Terbium et du Dysprosium ont été calculés et présentés respectivement sur les figures 4.7 (a) et (b). Les trois matériaux révèlent une forte variation de l'EMC autour de leurs températures de transition (environ 12K sous l'effet d'un champ magnétique de 5T). Ils présentent aussi des fortes capacités calorifiques à des températures supérieures à -200°C (figure 4.7 b). Toutefois, l'utilisation de ces matériaux, qui sont aussi des terres rares, sur toute la plage de température de liquéfaction de l'hydrogène (25°C à -254°C) affecte le COP et réduit considérablement la puissance frigorifique du cycle. Le recours vers d'autres matériaux ayant des fortes variations de l'EMC et différentes températures de transition est devenu nécessaire. Les alliages et les matériaux composites sont les plus recommandés pour substituer à ces matériaux rares.

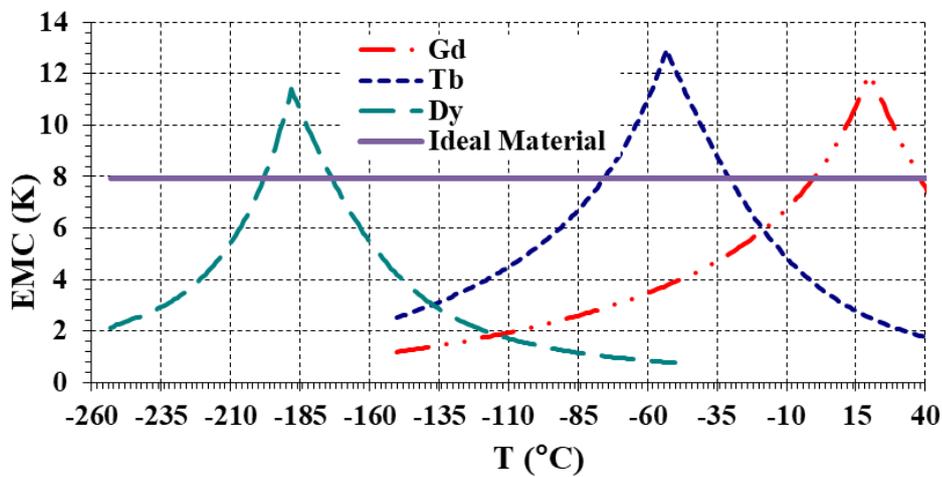


Fig. 4.7(a) Variation de l'EMC en fonction de la température à 5 T.

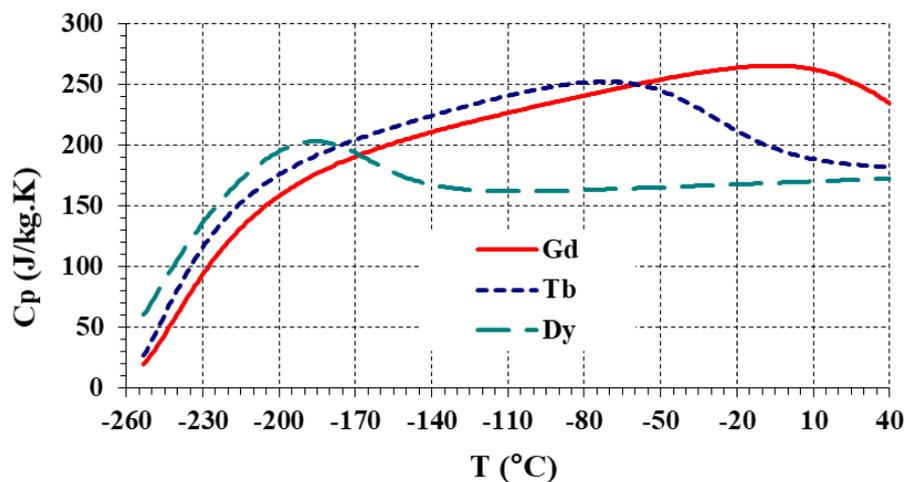


Fig. 4.7(b) Variation de C_p en fonction de la température à 5 T.

Dans le même sillage, Iwasaki [60] et Nakagawa [61] ont présentés, dans leurs études relatives à la liquéfaction de l'hydrogène, une large gamme de matériaux magnétiques ayant une forte variation de l'EMC autour de différentes températures de transition. Les propriétés de ces matériaux sont bien réparties sur toute la ligne de liquéfaction de l'hydrogène (Tableau 4.1 et figure 4.8) ce qui donnera la possibilité de les sélectionner sur plusieurs intervalles de température de fonctionnement de notre système.

Tableau 4.1 Exemple de matériaux magnétiques [60].

Material ^{e,f}	Temp. range with $\Delta T(\Delta H = 5T) \geq$ (K)	Ordering Temp. (K)	Adiabatic temperature change $\square \Delta T_{ad}(\Delta H = 5)$ (K)	Heat capacity C_H	Thermal conductivity at 293 K κ (W/m/K)	Density (kg/m ³)	Effective magnetic moment μ_B per atom
ErAl ₂	10–35	12	12	30 J/mol/K at 70 K	30 for YAl ₂ ^a	6208	9.2–9.56
Dy _{0.25} Er _{0.75} Al ₂	10–40	24	8	35 J/mol/K at 70 K	25 ^a	6119	9.5 ^b
Dy _{0.50} Er _{0.50} Al ₂	25–50	38	7	35 J/mol/K at 70 K	25 ^a	6086	9.5 ^b
Dy _{0.70} Er _{0.30} Al ₂	35–60	45	7	35 J/mol/K at 70 K	25 ^a	6060	9.5 ^b
DyAl ₂	50–75	63	7	35 J/mol/K at 70 K	23 for LuAl ₂	5966	9.12–10.7
Gd ₅ (Si _{0.0825} Ge _{0.9175}) ₄	65–80	75	15	36 J/mol/K at 300 K	10–20 ^c	7955	7.52
Gd ₅ (Si _{0.15} Ge _{0.85}) ₄	80–90	90	7	36 J/mol/K at 300 K	10–20 ^c	7888	7.52 ^b
Gd ₅ (Si _{0.225} Ge _{0.775}) ₄	115–140	120	11	36 J/mol/K at 300 K	10–20 ^c	7801	7.52
Gd ₅	130–150	135	12	36 J/mol/K at 300 K	10–20 ^c	7774	7.51
Dy	140–200	180	9	173 J/kg/K at 293 K	10.7	8551	10.33
Gd _{0.18} Dy _{0.82}	180–220	195	9	183 J/kg/K at 293 K ^f	10 ^d	8443	9.80 ^b
Gd _{0.36} Dy _{0.64}	210–255	234	9.5	193 J/kg/K at 293 K ^f	10 ^d	8316	9.25 ^b
Gd _{0.73} Dy _{0.27}	235–315	266	11	215 J/kg/K at 293 K ^f	10 ^d	8075	8.14 ^b
Gd	260–350	293	12	230 J/kg/mol at 293 K	10.5	7901	7.63

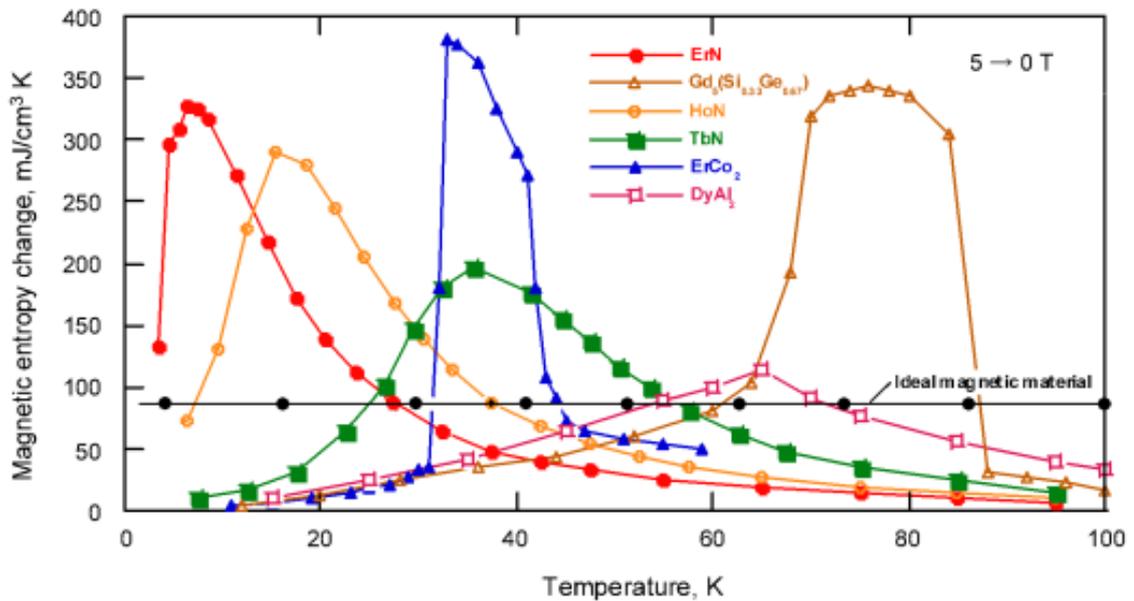


Fig. 4.8 Exemples de matériaux magnétiques [61].

En effet, le choix final du matériau magnétique reste lié aux propriétés magnétothermique, notamment l'EMC et la chaleur spécifique. La disponibilité de leurs constantes physiques et la quantification de leurs propriétés magnétothermiques sont aussi nécessaires pour toute évaluation et analyse d'un cycle AMR.

4.5 Comparaison entre un cycle ouvert et un cycle fermé

L'étude a pour objectif de faire une comparaison entre le mode de fonctionnement ouvert et le mode fermé d'un liquéfacteur magnétique permettant la liquéfaction d'un débit fixe d'hydrogène. Elle consiste à prédire les performances du système en supposant les mêmes conditions opératoires pour les deux modes de fonctionnement. Le liquéfacteur est composé de plusieurs étages placés en cascade. A chaque étage une batterie de lits régénérateurs élémentaires (éléments AMR) est mise en place. Le nombre d'éléments est ajusté selon le besoin en puissance frigorifique de l'étage. L'élément AMR considéré est de 4.5 cm de diamètre et de 10 cm de longueur. Les tableaux 4.2 et 4.3 présentent respectivement les caractéristiques géométriques et les paramètres de fonctionnement du régénérateur considéré. Le fluide caloporteur considéré pour le cycle fermé est l'hydrogène gazeux. Le matériau choisi est du Gd dont les propriétés magnétiques sont calculées par la méthode du champ moléculaire présentée dans le chapitre 2 de la présente étude.

Tableau 4.2 : Dimensions géométriques du lit régénérateur

L (mm)	D (mm)	D_P (μm)	ε (%)
100	45	600	0.48

Tableau 4.3 : Paramètres de fonctionnement du liquéfacteur

B (T)	τ (s)	T_a ($^{\circ}\text{C}$)
5	5	25

L'étude a été entamée par l'examen de l'évolution des performances du cycle ouvert en fonction du taux de régénération (débit recyclé / débit total). A cet effet, les performances d'un cycle AMR composé d'un seul étage ont été évaluées. Le cycle opère entre 25°C et -40°C avec un débit de 0.001 m³/s. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.9.

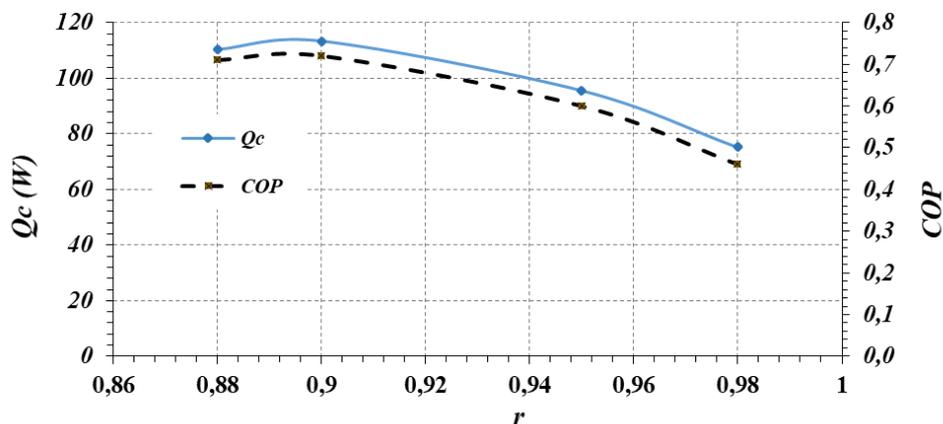


Fig. 4.9 Puissance frigorifique et COP d'un cycle AMR ouvert en fonction du taux de régénération.

Pour un cycle ouvert, La puissance frigorifique englobe la quantité de chaleur absorbée du gaz à liquéfier durant son passage dans l'élément AMR démagnétisé et celle absorbée au niveau de l'échangeur de la source froide. Selon les résultats illustrés par la figure 4.9, le taux de régénération optimum (qui maximise le COP) est de 0.90. Cela suppose que 90% du gaz refroidi dans l'AMR démagnétisé est recyclé pour la régénération du lit régénérateur.

En fixant le taux de régénération à 0.90, une comparaison entre le fonctionnement en mode ouvert et le mode fermé a été faite pour le premier étage du liquéfacteur magnétique étudié. L'étage opère toujours entre 25°C et -40°C et utilise le Gd comme matériau magnétique. L'étage utilise le gaz hydrogène comme fluide caloporteur pour le cas fermé. Les résultats trouvés (figure 4.10) mettent en avant le mode de fonctionnement ouvert qui affiche une puissance frigorifique effective de 185.7W contre 92.8 W pour le mode fermé. En termes d'efficacité, le cycle ouvert est aussi plus efficace que le cycle fermé notamment à des faibles débits du gaz où les pertes de charges sont réduites nécessitant ainsi moins de travail consommé.

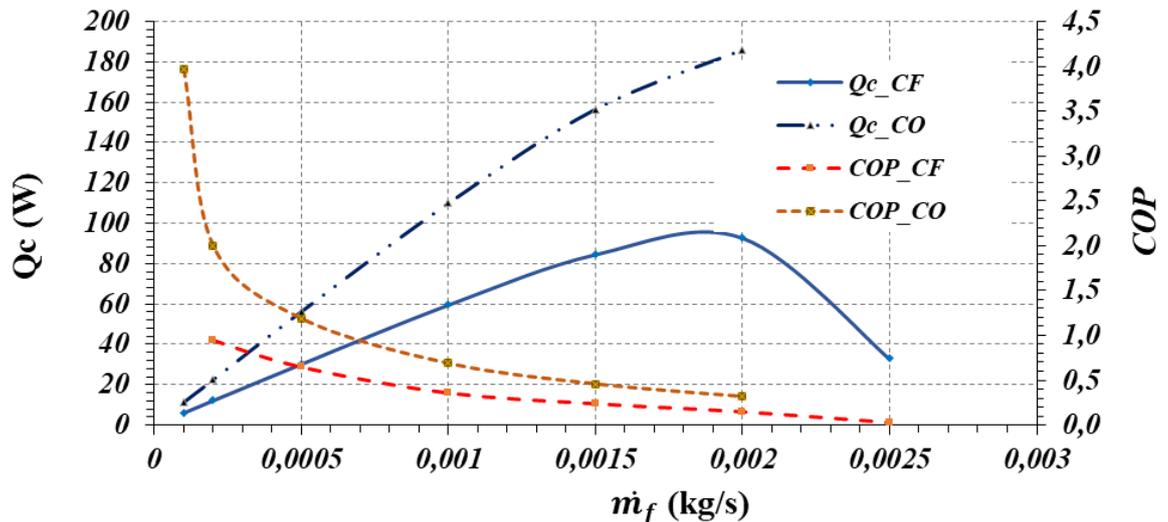


Fig. 4.10 Comparaison entre un cycle ouvert et un cycle fermé du premier étage d'un liquéfacteur AMR

Concernant, l'utilisation de plusieurs cycles AMR placés en cascade (multiétages), le fonctionnement en mode ouvert reste le plus favorable pour la liquéfaction de l'hydrogène. Les résultats trouvés pour un liquéfacteur de 7 étages permettant la liquéfaction de 1kg/h sont illustrés par la figure 4.11. Le COP maximum trouvé pour le cycle ouvert est de 0.14, alors que celui du cycle fermé est de 0.10. L'inconvénient de ce mode de fonctionnement est l'utilisation d'un taux de régénération élevé qui atteint parfois 98% du débit entrant l'étage.

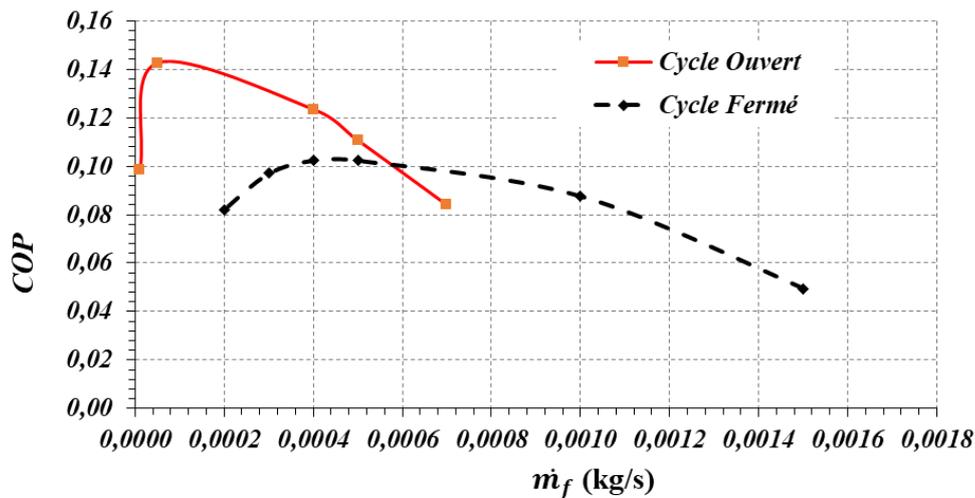


Fig. 4.11 Comparaison entre le cycle ouvert et le cycle fermé d'un liquéfacteur AMR à 7 étages utilisant l'hydrogène comme fluide caloporteur.

Pour mieux cerner l'étude et arriver à une conclusion plus judicieuse sur le choix du mode de fonctionnement, une autre comparaison a été réalisée en utilisant, cette fois-ci, plusieurs fluides caloporteurs à l'état liquide. A cause de la solidification de la plupart des fluides à basse température (-187.63°C pour le propane, -182.5°C pour le méthane et -210°C pour l'azote), l'utilisation de fluides caloporteurs, autre que le gaz hydrogène, a été réalisée seulement pour les trois premiers étages. Pour les autres étages où la température descend au deçà de -210°C l'hydrogène gaz a été conservé. La figure 4.12 illustre les performances d'un liquéfacteur opérant en mode ouvert comparé avec le cas fermé. Le liquéfacteur est composé de 7 étages et fonctionne avec les mêmes conditions citées précédemment. Les fluides caloporteurs utilisés sont l'eau avec antigel et le propane liquide à l'exception des étages à basse température où l'hydrogène gazeux reste le plus approprié.

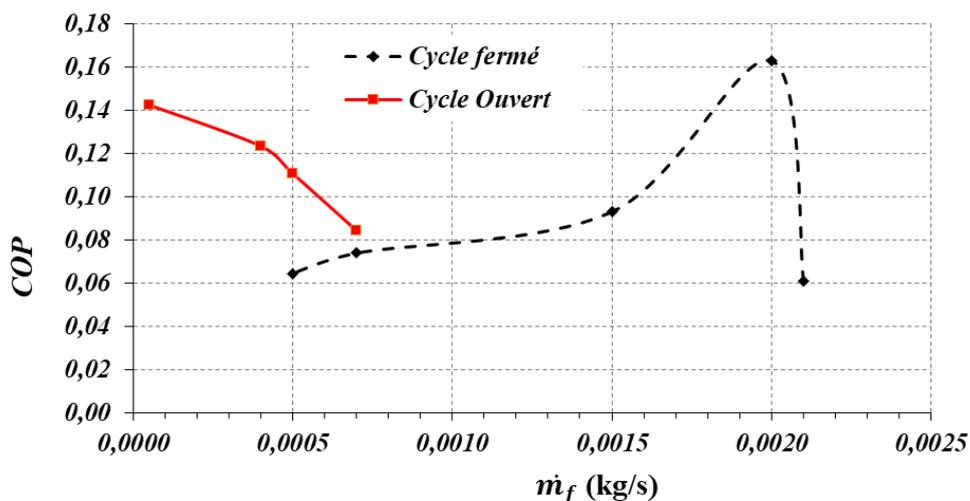


Fig. 4.12 Comparaison entre un cycle ouvert et un cycle fermé d'un liquéfacteur AMR à 7 étages utilisant des fluides caloporteurs à l'état liquide

L'utilisation, pour le cycle fermé, des fluides caloporteurs à l'état liquide, ayant des fortes caractéristiques convectives (capacité calorifique et coefficient de transfert de chaleur convectif), a inversé complètement la position des deux cycles en matière de performances. Un COP de 0.16 a été enregistré pour le cycle fermé contre 0.14 pour le cycle ouvert. Il est donc plus judicieux de travailler en mode fermé pour assurer plus d'efficacité au système.

4.6 Analyse thermique d'un liquéfacteur magnétique à plusieurs étages utilisant un matériau idéal

Pour pouvoir liquéfier l'hydrogène à partir de la température ambiante, il est nécessaire de mettre en place plusieurs cycles AMR montés en cascade (système à plusieurs étages). Chaque étage absorbe de la chaleur de l'étage inférieur pour la céder à l'étage supérieur sauf pour l'étage 1 où la chaleur est cédée à l'atmosphère par un fluide ambiant (l'eau ou l'air ambiant). La puissance frigorifique produite par un étage doit être adaptée au besoin en froid du gaz à liquéfier et le fluide chaud de l'étage suivant. L'adaptation de cette puissance s'effectue par la mise en place du volume adéquat en matériau magnétique au niveau de chaque étage.

La démarche adoptée pour le calcul de ce volume est basée sur la détermination de la puissance frigorifique produite par un élément AMR de géométrie fixe (tableau 1) qui sera ajustée par l'ajout de plusieurs éléments AMR en parallèle ou par la variation du diamètre de l'élément AMR considéré jusqu'à atteindre l'équilibre énergétique entre tous les étages.

Dans cette optique, les performances (COP) d'un dispositif magnétique permettant de liquéfier 1kg/h, fourni à 1 atmosphère et 25°C, ainsi que le volume du matériau magnétique nécessaire ont été effectuées pour plusieurs nombre d'étages.

4.6.1 Effet du nombre d'étages considérés pour le liquéfacteur

Les étages fonctionnent avec l'hydrogène gazeux comme fluide caloporteur. Le lit régénérateur considéré est composé d'un matériau magnétique supposé idéal à EMC constant (calculé pour le Gd à 273 K sous un champ magnétique de 5 T). Le choix d'un matériau idéal est justifié par la possibilité de simuler les différents matériaux existants par un matériau qui peut couvrir leurs propriétés à travers toute la plage de température sur laquelle le liquéfacteur d'hydrogène travaille. La valeur de l'EMC considérée peut-être atteinte facilement lors de l'utilisation de matériaux réels avec différentes températures de transition. La figure 4.13 illustre la variation du COP et le volume du matériau magnétique à mettre en place en fonction du nombre d'étages du liquéfacteur. Le calcul a été fait en considérant, au niveau de chaque étage, le débit du fluide caloporteur qui donne la puissance frigorifique maximale.

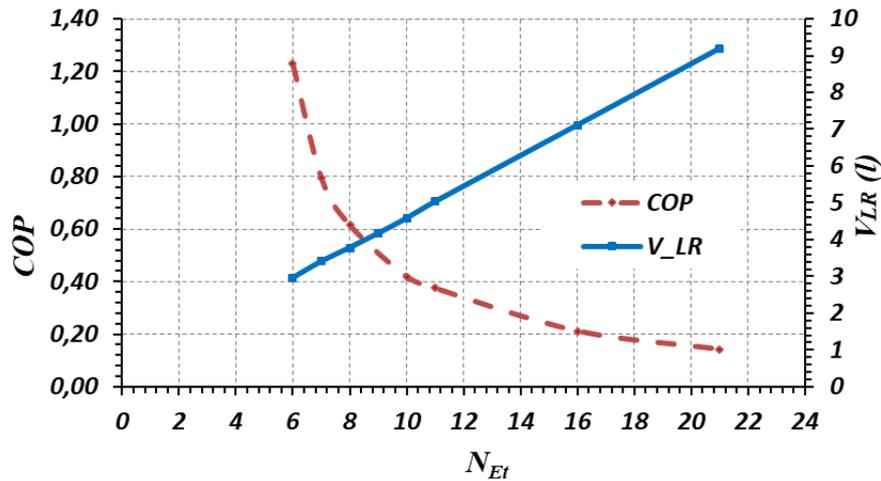


Fig. 4.13 COP et volume du lit régénérateur en fonction du nombre d'étages pour le cas d'un matériau idéal

A travers ces résultats, il est remarquable que le volume du matériau nécessaire augmente avec le nombre d'étapes, tandis que le COP diminue. Ceci peut être expliqué par les irréversibles thermiques entre les étapes. Autrement dit, le travail avec un minimum d'étages implique des systèmes plus efficaces et nécessitant moins de volume du matériau magnétique. Cependant, 6 étages est le nombre minimal nécessaire pour liquéfier l'hydrogène sous les conditions de fonctionnement considérées. Le COP correspondant et le volume de matériau magnétique à mettre en place pour effectuer cette opération sont respectivement 1,23 et 2,96 litres. La valeur du COP trouvée peut être améliorée par le changement des points de fonctionnement des étages en considérant, au niveau de chaque étage, le débit du fluide caloporteur qui donne le COP maximale. En effet, le volume du matériau magnétique doit augmenter pour combler le manque dans les puissances frigorifiques produites.

4.6.2 Détermination du volume optimal du matériau magnétique à installer

Comme tout système consommateur d'énergie, le volume du matériau est un paramètre régulateur du coût du système. Il peut être choisi pour le coût minimal du système (coût de fabrication minimal) ou pour la consommation minimale de l'énergie (coût d'exploitation minimal). A cet effet, la relation entre le COP et le volume du matériau a été illustrée pour un liquéfacteur composé de 6 étages (figure 4.14). La courbe a été tracée par le calcul du COP et le volume correspondant pour différentes valeurs du débit du fluide caloporteur traversant chaque élément régénérateur. La variation du COP en fonction du volume du matériau est une courbe croissante puis décroissante. Le volume où le COP est maximisé est le volume le plus efficace. Le choix du volume nécessaire doit se faire entre le volume minimal et le volume le plus efficace selon les préférences du concepteur (réduire le coût de fabrication ou le coût d'exploitation). Les valeurs trouvées pour les deux volumes (le volume minimal et le volume le plus efficace) sont 2,96 et 7,44 litres qui correspondent respectivement à des efficacités de 1,23 et 4,7.

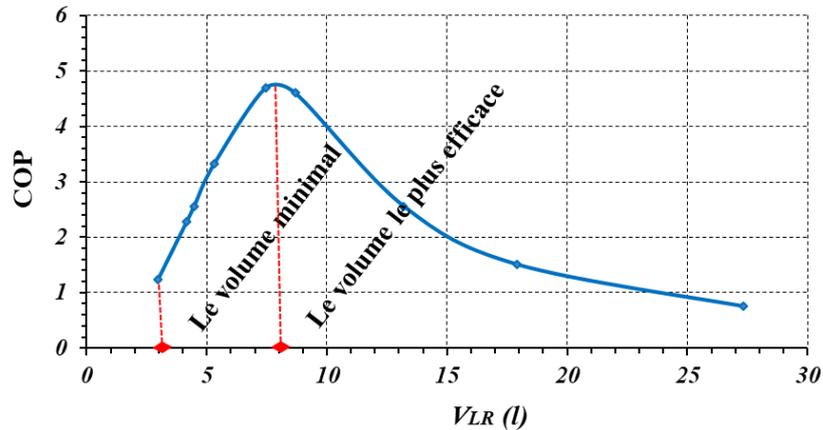


Fig. 4.14 COP d'un liquéfacteur AMR à 6 étages en fonction du volume du lit régénérateur.

4.6.3 Effet des propriétés du matériau sur le COP

Pour illustrer les limites du choix des matériaux magnétiques, l'effet de la chaleur spécifique sur le COP ainsi que sur le volume du matériau à installer a été étudié (figure 4.15) pour un système de liquéfaction composé de 6 étages opérant avec les mêmes paramètres cités précédemment (section 4.6.1 du présent chapitre). Le matériau utilisé est toujours considéré idéal avec un EMC constant. Plusieurs valeurs de C_p ont été considérées et pour lesquelles le COP et le volume nécessaire du matériau ont été déterminés. Il est à noter que le COP devient intéressant pour des matériaux ayant des C_p supérieures à 250 J/kg.K.

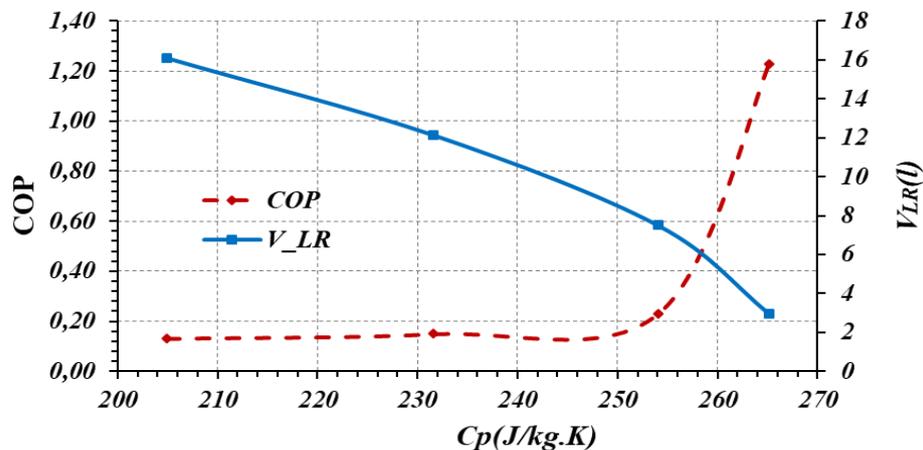


Fig. 4.15 COP et volume du lit régénérateur en fonction de C_p .

4.7 Analyse thermique d'un liquéfacteur magnétique à plusieurs étages utilisant un matériau réel

La difficulté de trouver des données pour estimer les propriétés magnétothermiques des différents matériaux composites qu'on a rencontrés dans la littérature, nous mène à travailler avec les trois matériaux purs, Gadolinium, Terbium et du Dysprosium. Ces trois matériaux ont des propriétés magnétothermiques très faibles dans certains domaines de travail, notamment à basse température. A cet effet, un matériau idéal avec un EMC constant a été toujours considéré pour le plus bas étage réservé au pré-refroidissement du gaz.

Initialement, le calcul a été effectué pour un liquéfacteur magnétique utilisant le gaz hydrogène comme fluide caloporteur. Pour le même débit du gaz à liquéfier, soit 1 kg/h, fourni à 25°C sous la pression atmosphérique, les résultats obtenus (figure 4.16) affichent un faible coefficient de performance et un volume du matériau magnétique plus important que le cas d'un matériau idéal. Le nombre d'étages 6 reste le nombre qui demande moins de volume de matériau magnétique à mettre en place et qui permet au système de fonctionner avec un minimum de consommation d'énergie (meilleur COP). Les valeurs 0.057 et 37.2 litres sont à retenir respectivement pour le COP et le volume du matériau magnétique. Ces valeurs sont calculées pour une puissance frigorifique maximale qui pourrait être produite par chaque lit régénérateur.

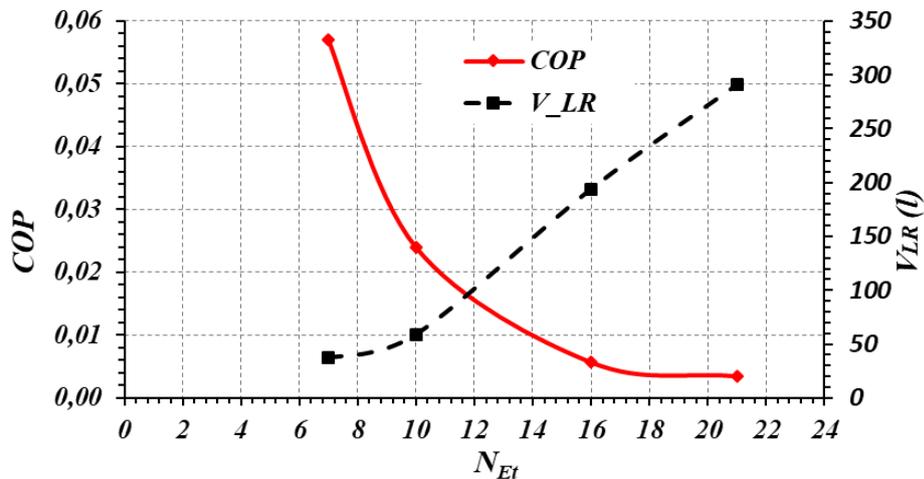


Fig. 4.16 COP et volume du lit régénérateur en fonction du nombre d'étages pour le cas d'un matériau réel

La suite de l'étude a été menée pour un système de 6 étages (5 étages de pré-refroidissement et un étage de liquéfaction), le cas le plus favorable selon les résultats de la figure 4.16, en procédant à substituer le gaz hydrogène par des fluides caloporteurs liquides, légèrement pressurisés dans certain cas (étage 2 p.ex.). Cette substitution porte seulement sur les trois premiers étages à cause de la température de fusion (solidification) de la plus parts des fluides qui pourraient être utilisés comme fluide caloporteur. La répartition par étage ainsi que les différents paramètres de fonctionnement sont donnés par le tableau 4.3.

Tableau 4.4 : Paramètres de fonctionnement d'un liquéfacteur AMR composé de 6 étages.

	Pré-refroidissement					Liquéfaction
	1	2	3	4	5	6
T _H (°C)	25	-31	-87	-143	-199	-254
T _C (°C)	-31	-87	-143	-199	-254	-255
Matériau magnétique	Gd	Gd	Tb	Dy	Matériau à EMC constant	Dy
Fluide caloporteur	Eau ave antigel	Propane liquide	Propane liquide	H ₂ gaz	H ₂ gaz	He gaz

Par l'utilisation de liquides comme fluides caloporteurs, une amélioration appréciable a été enregistrée en faveur des performances du système (figure 4.17). Un COP de 0.98 a été obtenu pour un volume de 62 litres de matériaux magnétiques (figure 4.16).

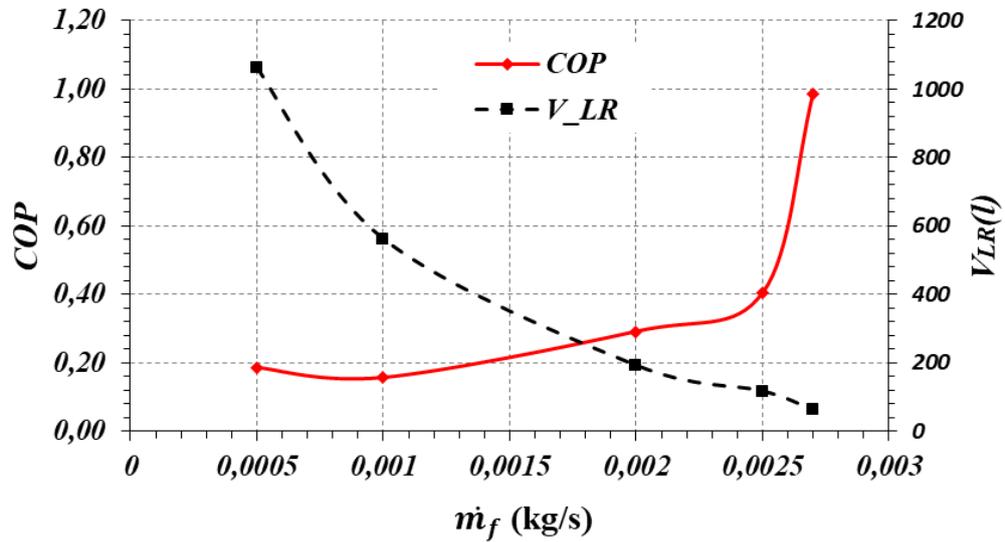


Fig. 4.17 COP et volume du matériau magnétique en fonction du débit du fluide caloporteur circulant dans chaque élément régénérateur.

La relation entre le COP et le volume du matériau à mettre en place a été illustrée par la figure 4.18. Cette fois-ci, le choix du meilleur COP, qui correspond à la consommation minimale d'énergie, coïncide avec le volume minimal du matériau magnétique.

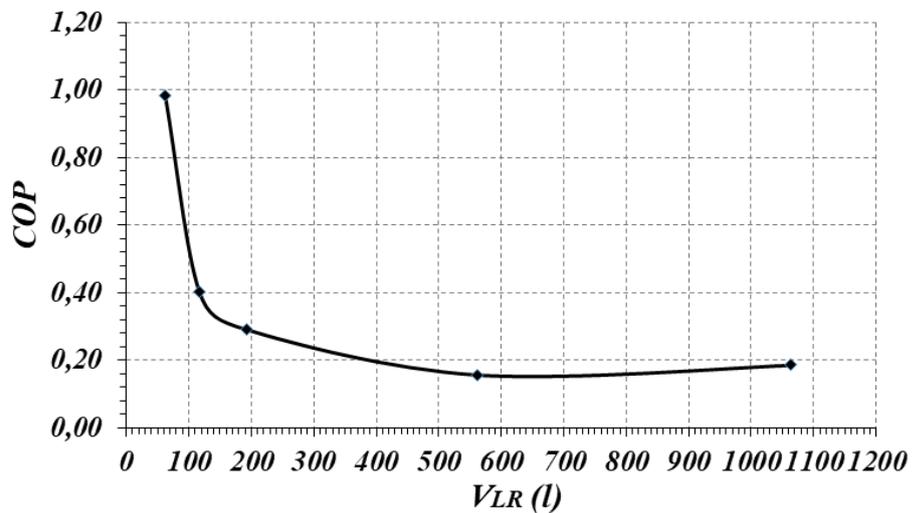


Fig. 4.18 COP d'un liquéfacteur AMR à 6 étages en fonction du volume du lit régénérateur pour le cas d'un matériau réel.

4.8 Conclusion

Pour liquéfier 1 kg/h d'hydrogène, fourni à la température ambiante sous une pression atmosphérique, il est nécessaire de mettre en place 6 cycles AMR placés en cascade (6 étages). A chaque étage un volume de matériaux magnétiques est mis en place.

L'utilisation de matériaux purs (Gd, Dy et Tb) nécessite un volume total de 62 litres. Le COP correspondant est de 0.98. Ce volume pourrait être réduit aux environs de 2.96 litres par l'utilisation de matériaux magnétiques ayant un EMC proche de celui considéré pour le matériau idéal. Le COP s'élèverait dans ce cas à 1.23.

Chapitre 5

**Etude comparative entre un
liquéfacteur magnétique et un
liquéfacteur conventionnel
d'hydrogène**

Chapitre 5 Etude comparative entre un liquéfacteur magnétique et un liquéfacteur conventionnel d'hydrogène

L'objectif du présent chapitre est de faire une étude comparative entre un système magnétique et un système conventionnel de liquéfaction d'hydrogène. Il s'agit d'une comparaison, en termes d'efficacité et de consommation de l'énergie, entre le cycle de Claude et un cycle AMR composé de 6 étages placés en cascade.

5.1 Principaux procédés de liquéfaction de l'hydrogène

La liquéfaction de l'hydrogène a commencé en 1898 par l'anglais Sir James Dewar. Quelques années plus tard, Le procédé fut amélioré par le français Georges Claude - le fondateur de la société Air Liquide - qui développe la machine de réfrigération par compression conçue initialement par l'allemand Linde [17].

De nos jours, il existe plusieurs procédés qui peuvent être appliqués à la liquéfaction de l'hydrogène. Parmi ces procédés on trouve le cycle de Claude, le cycle de Brayton et la liquéfaction à partir des effets magnétocaloriques comme présenté au chapitre 4.

Dans les systèmes conventionnels (cycles de Claude et Brayton), la liquéfaction de l'hydrogène ne s'obtient pas uniquement par un apport de froid au gaz mais par un effet combiné de ce refroidissement et de la propre détente adiabatique du gaz après qu'il ait préalablement comprimé [17]. Typiquement, la pression de liquéfaction de l'hydrogène est de 15 à 25 bars. Souvent, les procédés de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures ou de méthanol opèrent à haute pression, l'hydrogène est donc se trouve sous pression et ne nécessite pas d'être encore comprimé. Toutefois, Il doit être comprimé s'il est produit par l'électrolyse de l'eau fonctionnant en général sous pression atmosphérique [23].

5.1.1 Cycle de Claude

Le cycle de Claude consiste d'abord en un pré-refroidissement de l'hydrogène gazeux par un groupe frigorifique mécanique au fréon ou à l'ammoniac et par la vaporisation de l'azote liquide ou par un cycle azote. L'hydrogène subit ensuite une succession de compressions-détentes diminuant chaque fois sa température. Une partie de cet hydrogène froid est utilisé dans le refroidissement du système (figure 5.1). Ceci dit, l'hydrogène est en partie son propre réfrigérant [40]. La détente du gaz s'effectue avec extraction du travail à travers deux turbines (Turbines H₂ chaude et froide). La dernière étape, conduisant au liquide, est une détente isenthalpique à travers une vanne Joule-Thomson [17].

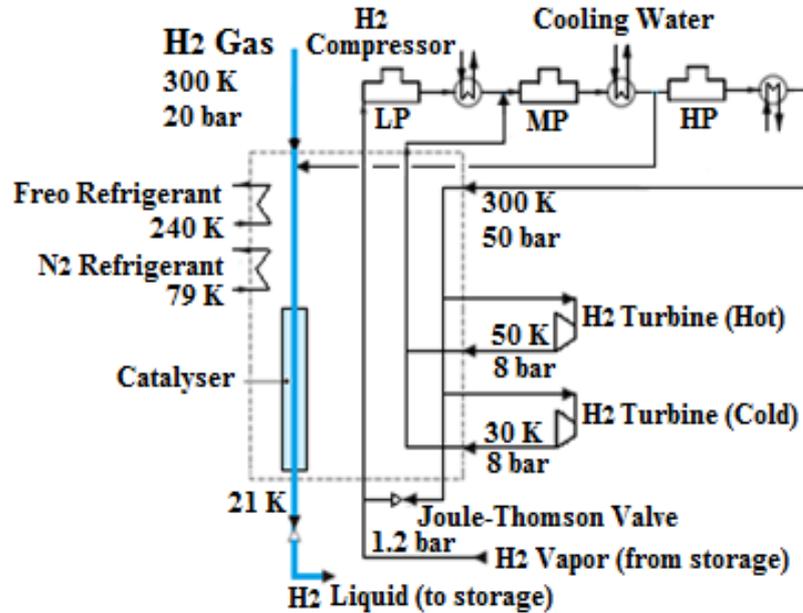


Fig. 5.1 Procédés de Claude [adaptée de 23]

5.1.2 Cycle de Brayton

Le cycle de Brayton utilise l'hélium, le seul gaz qui a une température d'ébullition plus basse que celle de l'hydrogène, comme un réfrigérant externe (Fig. 5.2). Il comprend :

- Un compresseur amenant l'hélium de 3 à 17 bar ;
- Deux turbines en parallèle détendant le gaz de 17 à 3 bar ;
- Un échangeur à réfrigérant ambiant (eau de refroidissement) pour refroidir l'hélium à sa sortie du compresseur.
- Une boîte froide qui assure le refroidissement et la liquéfaction de l'hydrogène par l'hélium détendu à 3 bar. Ce refroidissement est précédé par un pré-refroidissement par un groupe frigorifique à fréon et par la vaporisation de l'azote liquide.

L'hélium est mal adapté à la compression grâce à son faible poids moléculaire. Comme réfrigérant, il est souvent mélangé avec le néon pour un meilleur fonctionnement des cycles à compression-détente [40]. Son utilisation pour la liquéfaction de l'hydrogène est souvent recommandée pour des appareils de faible production ne dépassant pas 1 tonne/jour, qui ne requièrent pas d'important investissement. Tandis que le cycle à hydrogène reste destiné aux appareils de plus grande taille, produisant de 1 à 60 tonnes/jour, dont l'optimisation de la consommation d'énergie est primordiale [23].

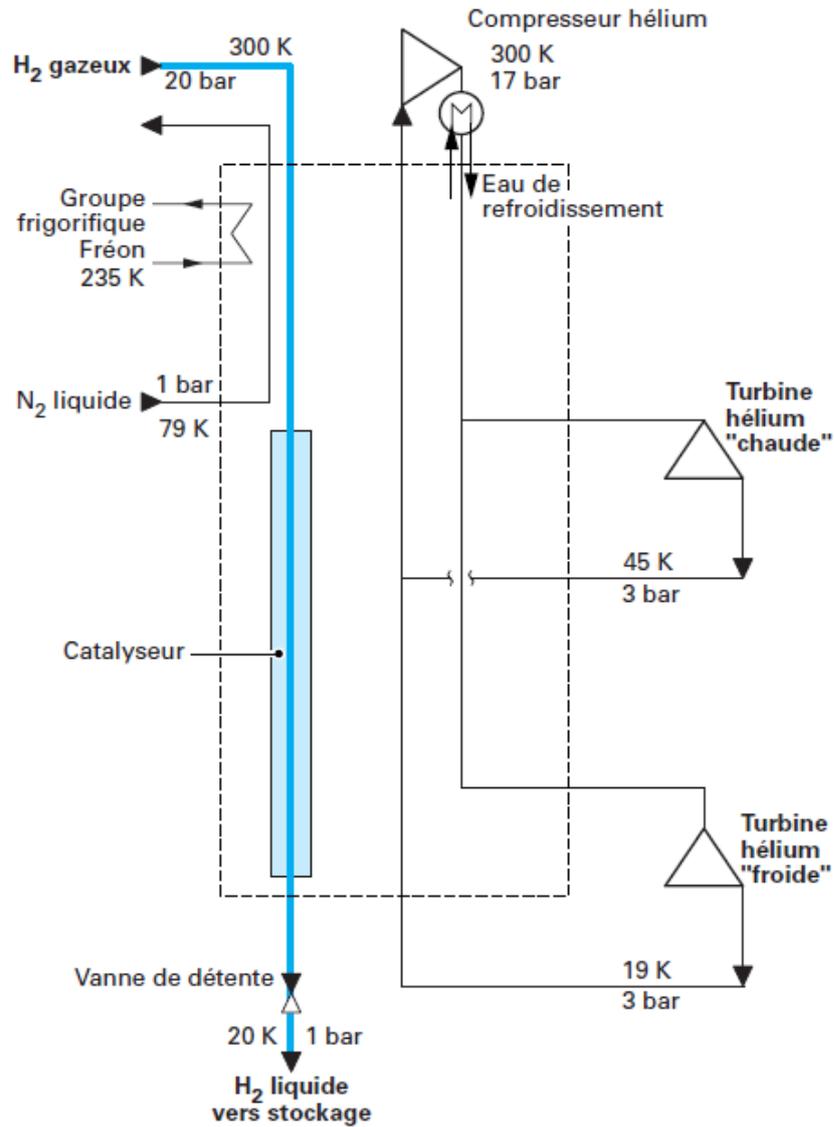


Fig. 5.2 Procédés de Brayton [23]

5.1.3 Cycle AMR

Le cycle AMR considéré pour cette étude est un cycle composé de 6 étages placés en cascade. Chaque étage est composé de deux lits régénérateurs comme présenté au chapitre 4. Les matériaux magnétiques choisis sont des matériaux réels. Le tableau 5.1 présente la répartition des matériaux entre les étages ainsi que les fluides caloporteurs utilisés.

Tableau 5.1 : Paramètres de fonctionnement d'un liquéfacteur AMR composé de 6 étages utilisant des matériaux réels.

Etage	Matériau magnétique	Fluide caloporteur	TH (°C)	TC (°C)
1	Gd	Eau + Antigel	25	-41
2	Tb	C3 liquide	-41	-107
3	Dy	C3 liquide	-107	-174
4	Dy	H2 gaz	-174	-240
5	HoN	He gaz	-240	-254
6	HoN	He gaz	-254	-254

5.2 Méthode de travail

Pour mener à bien la présente étude, un calcul rigoureux a été effectué pour les deux systèmes qui ont fait l'objet de l'étude comparative. Le calcul a été fait à l'aide du logiciel Aspen Hysys qui est un logiciel commercial de simulation des procédés industriels. Actuellement le simulateur Hysys est largement utilisé dans l'industrie pétrolière et gazière grâce à ses diverses fonctionnalités et la fiabilité des résultats qu'il fournit.

5.2.1 Présentation du logiciel Aspen Hysys

La simulation est une méthode de mesure et d'étude consistant à remplacer un phénomène, un système par un modèle plus simple mais ayant un comportement analogue (Définition de Larousse). Le système ou le phénomène analysé peut être schématisé sous forme d'un modèle mécanique, électronique ou logico-mathématique.

La simulation des procédés industriels (et spécialement ceux du pétrole et du gaz) peut se réaliser par plusieurs simulateurs tels que : Aspen Plus, ChemCAD, HYSIM, HYSYS, Pro-II, Prosim, Belsim, etc. Ils ont de nombreux points communs, et quelques particularités.

Comme le simulateur HYSYS est l'un des plus performants logiciels de simulation et également disponible sur notre système informatique, une introduction à ses possibilités vous est présentée ci-après.

HYSYS est un programme interactif d'ingénierie et de simulation de procédés. C'est un logiciel puissant pour la simulation d'usines chimiques et de raffineries de pétrole. Il comprend des outils pour l'estimation de physique les propriétés et l'équilibre liquide-vapeur, les bilans de chaleur et de matière et la simulation de types d'équipement de génie chimique.

Le simulateur HYSYS peut être utilisé lors de la conception d'un procédé industriel afin d'établir des bilans de matière et d'énergie d'un procédé industriel et de dimensionner les équipements de ce procédé ou bien dans le suivi des procédés qui sont déjà installés afin de réajuster les paramètres de fonctionnement dans le cas de changement de compositions de

l'alimentation ou des conditions de fonctionnement de certains équipements et de déterminer les performances des équipements.

L'objectif d'un modèle de simulation peut être simplement descriptif : étudier le comportement d'un système sous différentes hypothèses d'évolution de l'environnement, ou aussi normatif (décisionnel) : en simulant plusieurs décisions envisagées pour choisir la meilleure ou la moins mauvaise. Elle permet aussi d'analyser et d'optimiser le fonctionnement du système en matière de coût d'investissement et de consommation d'énergie.

5.2.2 Simulation du procédé de Claude

S'agissant de la liquéfaction de l'hydrogène par les systèmes conventionnels, le cycle de Claude a été considéré pour effectuer l'étude comparative. La simulation du système (fig. 5.4) a été réalisée à l'aide du simulateur Aspen Hysys. La simulation consiste à créer le diagramme du procédé (PFD), réaliser les bilans de matière et énergétique et calculer tous les paramètres du procédé : pression, température, débits, propriétés physiques, consommation d'énergie, etc.

L'efficacité du cycle est ensuite calculée en introduisant le coefficient de performance (COP) qui est défini par :

$$COP = \frac{Q_L}{W_C} \quad (5.1)$$

Où, Q_L est la chaleur absorbée de l'hydrogène (puissance de liquéfaction) et W_C est la puissance de compression nécessaire pour réaliser cette liquéfaction.

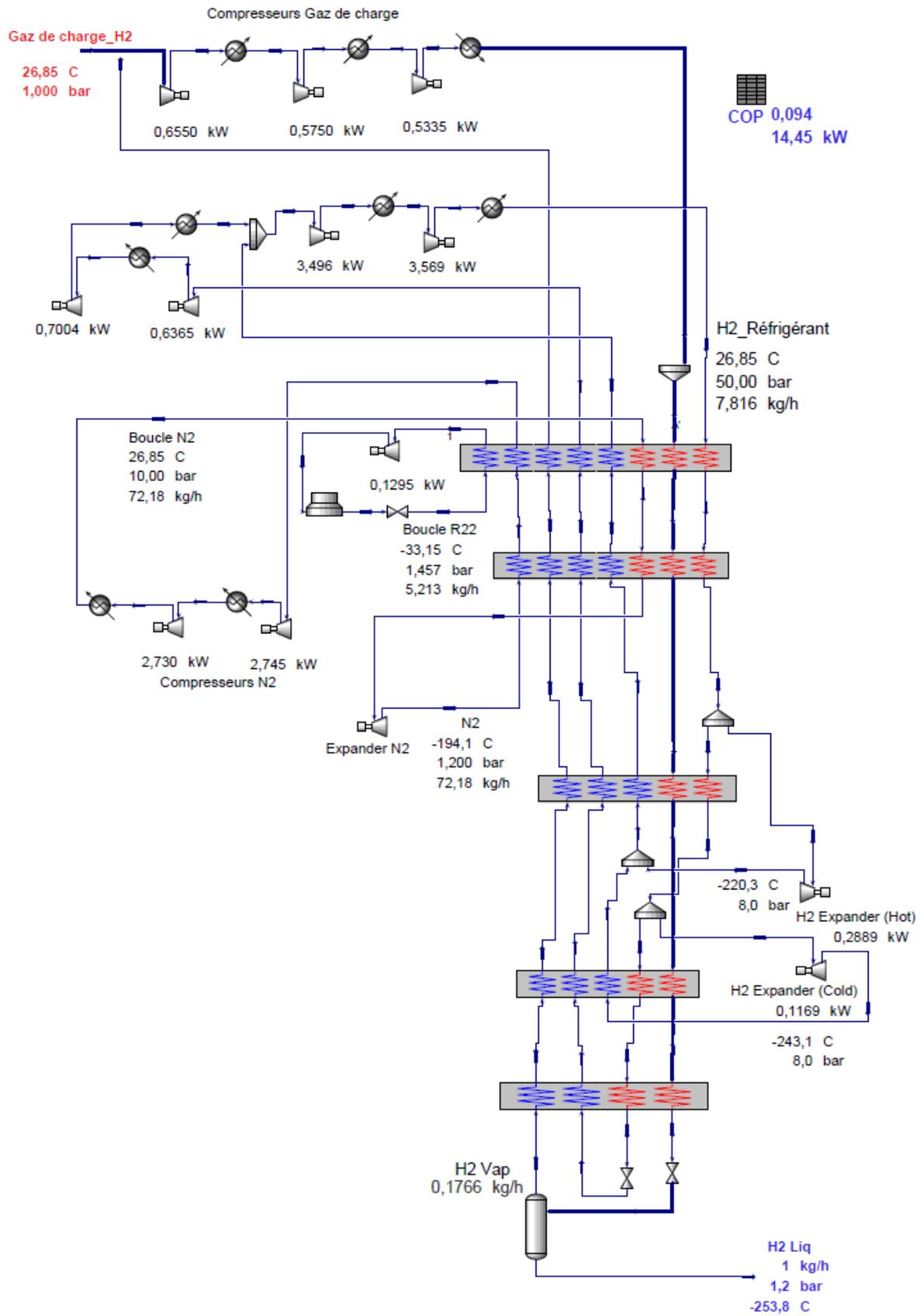


Fig. 5.3 Simulation par Aspen Hysys du procédé de Claude.

5.2.3 Simulation du liquéfacteur magnétique

Un système AMR comme décrit au paragraphe 4.1 du chapitre 4 pourrait être simulé à l'aide d'un logiciel de simulation commercial (Aspen Hysys ; p.ex.), une fois le régime établi atteint, par un système ordinaire en régime permanent où le régénérateur magnétisé est simulé par un réchauffeur, tandis que le régénérateur démagnétisé est simulé par un refroidisseur (Fig. 4.5). Cette simulation apparaît plus claire dans un système rotatif où l'écoulement du fluide se fait en continue dans les deux zones du lit régénérateur qui sont en déphasage en terme de magnétisation et démagnétisation. Le fluide absorbe du matériau une quantité de chaleur Q_{HB} durant son passage dans la zone magnétisé (Hot Blow) et cède une quantité de chaleur Q_{CB} durant son passage dans la zone démagnétisée (Cold Blow).

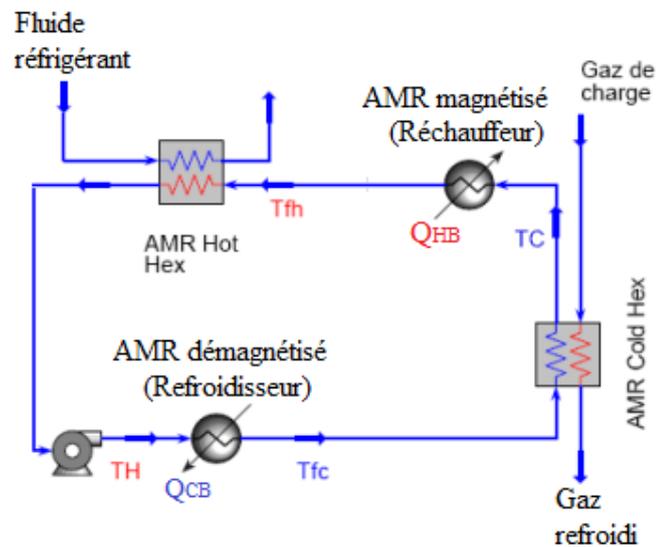
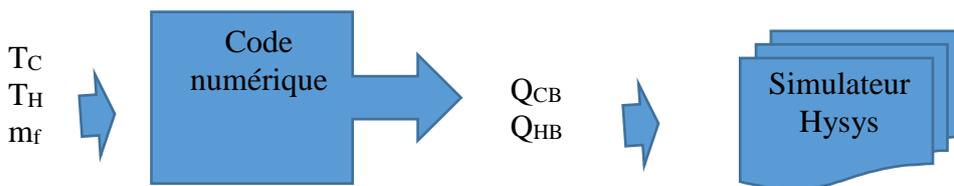


Fig. 5.4 Schéma de simulation d'un cycle AMR.

La simulation du liquéfacteur magnétique de l'hydrogène comme su-présenté nécessite d'introduire (comme inputs) la température de la source chaude T_H , la température de la source froide T_C , la nature du fluide (composition) et le débit d'écoulement. Le simulateur performe la cohérence des bilans massiques et énergétiques du système une fois la méthode d'estimation des propriétés physiques du fluide et le modèle thermodynamique adéquats sont choisis (figure 5.5). Pour chaque débit spécifié les quantités de chaleur Q_{HB} et Q_{CB} doivent être introduites comme puissance d'échange thermique au niveau du réchauffeur et du refroidisseur. Ces grandeurs sont calculées séparément à partir de la résolution numérique du modèle mathématique régissant le phénomène de la Réfrigération Magnétique.



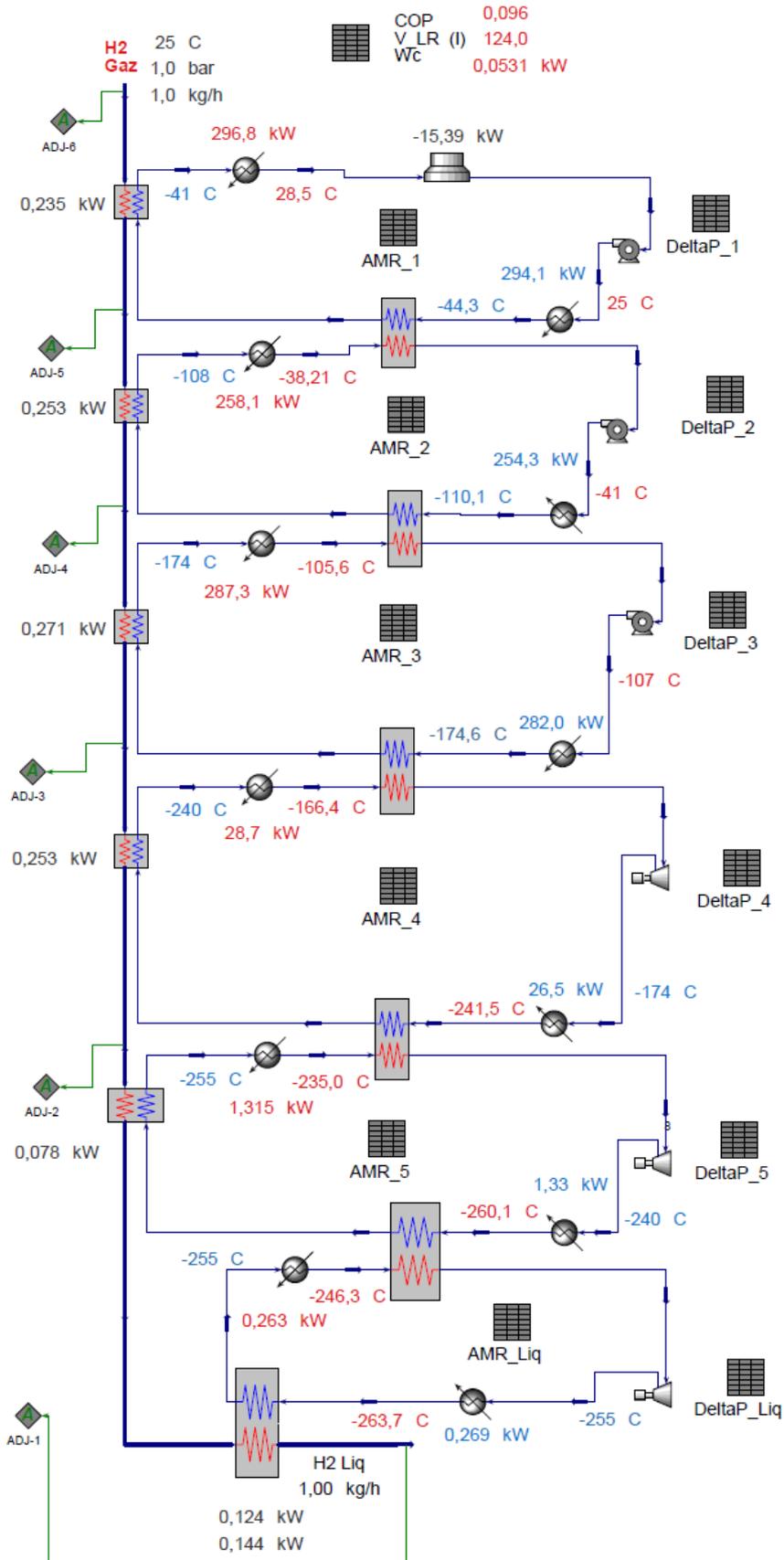


Fig. 5.5 Simulation par Aspen Hysys du liquéfacteur AMR.

Pour automatiser le lien entre le code numérique développé et la simulation du liquéfacteur AMR et réduire aussi le temps de calcul, les quantités de chaleur échangées entre le fluide caloporteur et le lit régénérateur ont été formulées en fonction du débit du fluide caloporteur comme suit :

$$Q_{CB} = Am_f^2 + Bm_f + C \quad (5.2)$$

$$Q_{HB} = A'm_f^2 + B'm_f + C' \quad (5.3)$$

Les constantes A, B, C, A', B' et C' sont calculés à partir des valeurs Q_{CB} et Q_{HB} obtenues par le code numérique développé.

Une fois la convergence du système est réalisée, le COP du liquéfacteur sera calculé à partir de l'équation suivante :

$$COP = \frac{Q_L}{Q_{Rej} - Q_L + W_C} \quad (5.4)$$

Où, Q_L est la puissance de liquéfaction (la chaleur absorbée du gaz à liquéfier), Q_{rej} est la chaleur rejetée vers atmosphère et W_C est la puissance totale absorbée par les compresseurs et les pompes utilisés pour faire déplacer le fluide caloporteur à travers les lits régénérateurs.

5.3 Résultats et discussion

5.3.1 Résultats de simulation du procédé de Claude

Comme précisé précédemment, le gaz d'hydrogène à liquéfier peut-être fourni à la pression de liquéfaction s'il est produit par un reformage d'hydrocarbure ou de méthanol. Il doit être comprimé s'il est produit à pression atmosphérique par électrolyse de l'eau. A cet effet, deux situations ont été considérées dans le cadre de la présente étude : la première concerne le cas où l'hydrogène est fourni à la pression de liquéfaction et la deuxième porte sur le cas où il est fourni à la pression atmosphérique.

Pour le cas où l'hydrogène est fourni à la pression de liquéfaction, le cycle de Claude pré-refroidi a été simulé par Aspen Hysys pour différentes pressions d'alimentation en gaz d'hydrogène. Ceci nous permet de déterminer la pression optimale à laquelle l'hydrogène devrait être fourni. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 5.6 où l'évolution du COP et la consommation d'énergie (W_C) sont représentés en fonction de la pression de liquéfaction pour un gaz d'hydrogène fourni à la pression de liquéfaction (Pression du gaz de charge P_{GC} égale à la pression de liquéfaction P_L).

Les résultats obtenus montrent l'augmentation du COP avec la pression. Cette augmentation devient insignifiante à partir de la pression de 30 bars. À 20 bar p.ex., l'énergie totale nécessaire pour liquéfier 1 kg / h est de 13 kW. Le COP correspondant est de 0,105 (10,5%).

La valeur trouvée pour le COP est quasi similaire aux valeurs publiées. Le rendement exergetique du cycle théorique de Claude pré-refroidi, par exemple, tel que publié par Krasaein [4], est compris entre 6,2% et 8,8%, sachant que pour le même système thermodynamique le rendement exergetique est nettement supérieur au rendement énergétique.

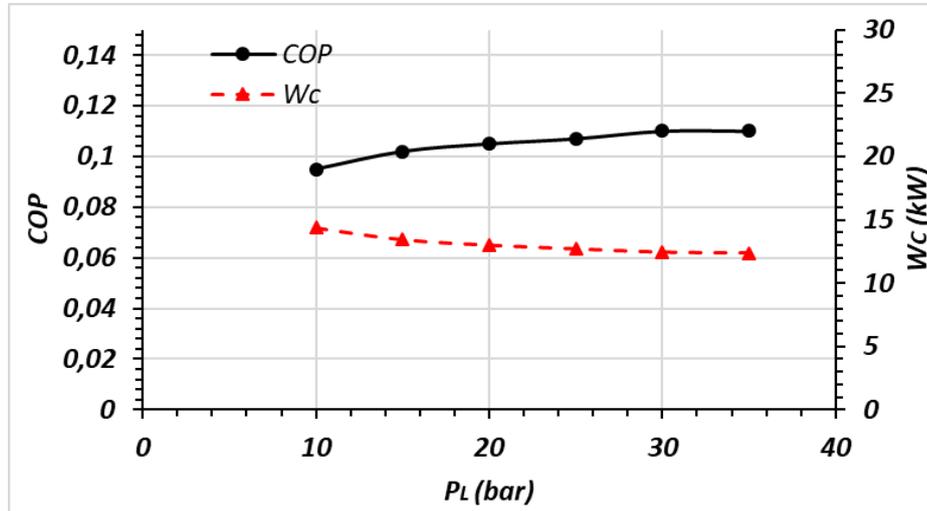


Fig. 5.6 Evolution du COP et la puissance de compression du procédé de Claude en fonction de la pression de liquéfaction pour un gaz fourni à P_{GC} égale à P_L .

Si l'hydrogène est fourni à la pression atmosphérique, l'évolution du COP et la consommation totale de l'énergie (W_c) du système ont été investigués en fonction de la pression de liquéfaction (P_L) en adoptant la même démarche que le cas précédent. La figure 5.7 illustre les résultats obtenus. Une légère baisse du COP a été enregistrée suite à la demande additionnelle en matière d'énergie de compression.

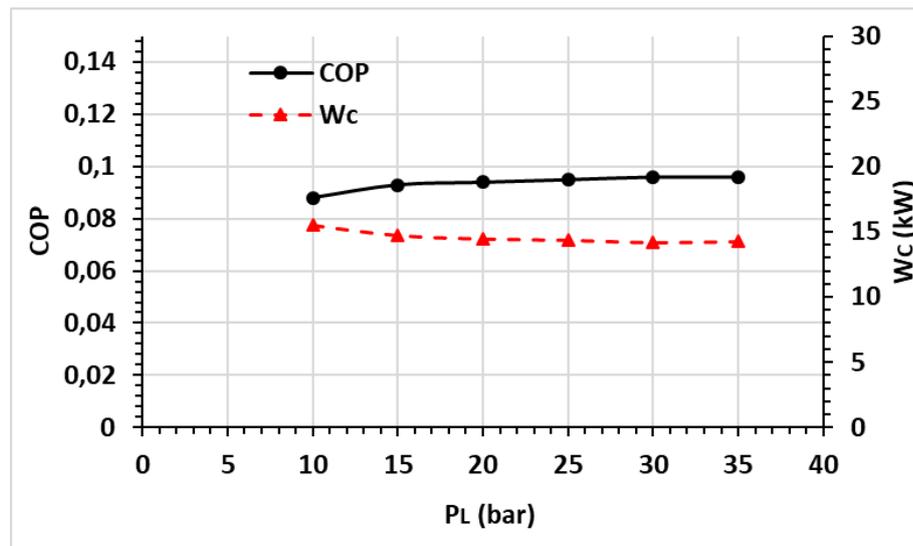


Fig. 5.7 Evolution du COP et la puissance de compression du procédé de Claude en fonction de la pression de liquéfaction pour un gaz fourni à P_{atm}

5.3.2 Résultats de simulation du cycle AMR

En utilisant le Gadolinium (Gd), le Terbium (Tb), le Dysprosium (Dy) et l'Holmium (HoN) [27] comme matériaux magnétiques dans les lits régénérateurs, un liquéfacteur AMR composé de 6 étages a été simulé. Le volume total (V_{LR}) des matériaux magnétiques à mettre en place, le COP correspondant ainsi que l'énergie totale nécessaire pour faire déplacer le fluide caloporteur (W_{in}) ont été calculés. Les résultats obtenus (COP et W_C en fonction du volume des matériaux magnétiques) sont présentés sur la figure 5.8. Le volume le plus efficace est de 124 litres. Le COP correspondant est de 0,096 (9,6%). Ici, la puissance totale consommée pour faire déplacer le fluide caloporteur à travers les lits régénérateurs est infime (0,053 kW pour liquéfier 1 kg de H_2 fourni à la pression atmosphérique).

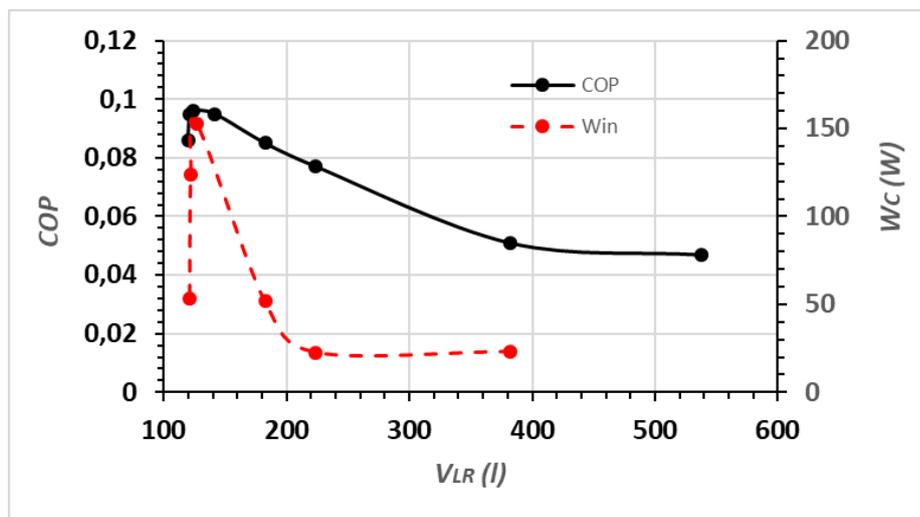


Fig. 5.8 Evolution des performances du cycle AMR en fonction du volume des matériaux magnétiques.

5.3.3 Paramètres de comparaison

Pour mettre en évidence la différence entre les deux systèmes, l'efficacité et la consommation d'énergie, calculées selon la procédure d'analyse thermique présentée en section 5.2, sont illustrées dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Comparaison entre un système conventionnel et un système AMR.

	P (bar)	COP	W_C (kW)	V_{LR} (l)
Cycle de Claude	20	0.105	13	/
Cycle AMR	1	0.096	0.053	124

5.4 Conclusion

L'étude comparative réalisée dans le cadre de ce travail a pour objectif de situer les systèmes de liquéfaction magnétique (AMR) par rapport aux systèmes conventionnels qui se caractérisent par :

- Une forte nécessité de travailler à des pressions élevées (au niveau des boucles de réfrigération et lors de la compression préalable du gaz).
- Une forte Consommation de l'énergie (13 kW pour liquéfier 1kg/h fourni à 20 bar).
- Faible efficacité de liquéfaction : un COP de 0.105.

Concernant les Cycles AMR, l'analyse thermique effectuée nous a permis de constater :

- La possibilité de liquéfier le gaz à des pressions atmosphériques.
- L'énergie consommée pour faire déplacer le fluide caloporteur à travers les lits régénérateurs est presque négligeable comparée à l'énergie consommée par les systèmes conventionnels (0.053 kW contre 13 kW).
- L'efficacité de liquéfaction est proche de celle du cycle de Claude : un COP de 0.096.
- Cette efficacité pourrait être améliorée par le choix d'autres matériaux magnétiques ayant un EMC géant.

D'autre part, les cycles AMR nécessitent l'utilisation de :

- Volume considérable de matériaux magnétiques (124 litres pour liquéfier 1 kg/h d'hydrogène) : Réfrigérant solide.
- Débits importants de fluides caloporteurs comparés aux débits des fluides réfrigérants dans les systèmes conventionnels.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail réalisé dans le cadre de cette étude a pour objectif d'étudier la faisabilité de liquéfier l'hydrogène, fourni à la température ambiante sous la pression atmosphérique, à partir des effets magnétothermiques. Le travail a été mené en trois parties. La première partie a porté sur une comparaison entre un cycle fermé, qui utilise un fluide intermédiaire (fluide caloporteur) en circulation fermé entre le matériau magnétique et le gaz à liquéfier, et un cycle ouvert qui met en contact direct le gaz avec le matériau magnétique. Pour ce faire, une modélisation mathématique du cycle AMR a été réalisée à l'aide du code numérique mis au point. Ceci a permis d'évaluer les performances du système et de déterminer la quantité de chaleur qui pourrait être extraite du gaz à liquéfier au niveau de chaque étage. La deuxième partie a été consacrée à l'analyse thermique d'un liquéfacteur constitué d'un matériau magnétique supposé idéal à EMC constant. Le choix de ce matériau est justifié par l'existence de plusieurs matériaux réels qui affiche un EMC équivalent à celui supposé sur toute la plage de liquéfaction de l'hydrogène. Au cours de la troisième partie, des matériaux magnétiques réels ont été considérés pour l'évaluation et l'analyse thermique du liquéfacteur magnétique considérée. Le travail a été achevé par une comparaison avec le cycle de liquéfaction conventionnel de Claude.

En utilisant le gaz hydrogène comme fluide caloporteur, la comparaison en matière de performance entre le cycle ouvert et le cycle fermé, même pour un liquéfacteur AMR à plusieurs étages met en avant le fonctionnement en mode ouvert par rapport au fermé. Pour 7 étages, le COP maximum trouvé pour le cycle ouvert est de 0.14, alors que celui du cycle fermé est de 0.10. Ce positionnement est inversé par l'utilisation des fluides caloporteurs à l'état liquide, ayant des fortes caractéristiques convectives. Un COP de 0.16 a été enregistré pour le cycle fermé dans les mêmes conditions de fonctionnement.

A travers un système AMR composé de plusieurs cycles fermés, la liquéfaction de 1kg/h d'hydrogène, fourni à la température ambiante sous une pression atmosphérique requière la mise en place de 6 étages en cascade (5 étages de pré-refroidissement du gaz et 1 étage de liquéfaction). Chaque étage est composé d'un ensemble de lits régénérateurs à géométrie fixe. La multiplication du nombre d'éléments permet l'ajustement de la puissance frigorifique produite au niveau de chaque étage. Le volume total de l'ensemble de ces lits représente le volume du matériau magnétique à installer. A chaque volume correspond un COP calculé pour le liquéfacteur dans son ensemble. L'illustration de la relation entre le volume du matériau magnétique à installer et le COP permet de dimensionner le liquéfacteur soit avec un volume minimal, qui induit un coût de fabrication minimal, ou avec un volume qui correspond au COP maximal. Ce volume optimal engendre des coûts d'exploitation minimaux.

Par l'utilisation d'un matériau magnétique idéal ayant un EMC constant, la liquéfaction, à partir de la température ambiante sous la pression atmosphérique de 1kg/h, à travers un liquéfacteur AMR de 6 étages nécessite la mise en place d'un volume minimal de 2.96 litres. Le COP correspondant est de 1.23. Ces valeurs correspondent au coût minimal du dispositif.

Cependant, les coûts d'exploitation sont maximisés. Un autre volume pourrait être considéré aussi, il s'agit du volume du matériau magnétique qui minimise, cette fois-ci, la consommation d'énergie du système. Ce volume correspond au COP maximal. Autrement dit, il s'agit du volume qui minimise le travail nécessaire pour faire déplacer le fluide à travers le lit régénérateur. Pour le présent cas, le volume le plus efficace qui maximise le COP est de 7.44 litres. Le COP correspondant est de 4.7. Le choix final du volume du matériau magnétique nécessaire à l'opération de liquéfaction considérée doit se faire entre le volume minimal et le volume le plus efficace selon les préférences du concepteur (réduire le coût du dispositif ou réduire les coûts d'exploitation).

En revanche, l'utilisation des matériaux purs (Gadolinium, Terbium, Dysprosium et Holmium) comme matériaux magnétiques dans les lits régénérateurs nous a conduits à des résultats moins importants par rapport au cas d'un matériau idéal. Ceci s'explique par le fait que ces matériaux affichent des fiables propriétés magnétothermiques dans certaines zones de fonctionnement du liquéfacteur. Un volume minimal de 124 litres a été trouvé pour un liquéfacteur de 6 étages permettant de liquéfier 1kg/h. Le COP correspondant est de 0.096.

Pour situer les systèmes magnétiques par rapport aux systèmes conventionnels de liquéfaction qui sont déjà industrialisés, une étude comparative entre un cycle AMR et le cycle de liquéfaction de Claude a été réalisée. L'efficacité trouvée pour le cycle AMR (0.096) est très proche de celle du cycle de Claude qui affiche un COP de 0.106. De plus, l'énergie nécessaire pour faire déplacer le fluide caloporteur à travers les lits régénérateurs est presque négligeable comparée à l'énergie consommée par la machine de Claude (0.053 kW contre 13 kW).

Cela nous conduit à dire que la réfrigération magnétique est une technologie prometteuse qui demande encore plus d'effort dans le domaine de la Recherche et Développement. Son application à la liquéfaction de l'hydrogène apparait réalisable même si les résultats obtenus pour les matériaux réels ne sont pas assez encourageants. L'amélioration de l'efficacité et la minimisation du volume du liquéfacteur reste toujours envisageable ; et ce, par l'utilisation de matériaux magnétiques ayant un EMC proche de celui considéré pour le matériau idéal. Toutefois, le coût élevé de ces matériaux reste l'un des principaux obstacles qui freinent le développement de cette technique.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] R. Ramachandran, R. K. Menon, An overview of industrial uses of hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy* 23, 1998, pp 593-598.
- [2] S. Menia, H. Tebibel, F. Lassouane, A. Khellaf, I. Nouicer, Hydrogen production by methanol aqueous electrolysis using photovoltaic energy: Algerian potential, *International Journal of Hydrogen Energy* 42, 2017, pp 8661-8669.
- [3] D. Mori, K. Hirose, Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles, *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 2009, pp 4569-4574.
- [4] S. Krasae-in, J. H. Stang, P. Neksa, Development of large-scale hydrogen liquefaction processes from 1898 to 2009, *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 2010, pp 4524-4533.
- [5] D. O. Berstad, J. H. Stang, P. Neksa, Large-scale hydrogen liquefier utilising mixed-refrigerant pre-cooling, *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 2010, pp 4512-4523.
- [6] J. A. Barclay. The theory of an active magnetic regenerative refrigerator, Los Alamos National Laboratory LA-UR-83-1251; CONF-821237-1, New Mexico, 1982.
- [7] A. Lebouc, F. Allab, J.M. Fournier, J.P. Yonnet. Réfrigération magnétique, *Techniques de l'ingénieur* (RE 28), 2005.
- [8] BP Statistical Review of World Energy, 67th edition, June 2017.
- [9] Énergie fossile : définition et explications. *Techno-Science.net*. (www.techno-science.net), consulté le 25/02/2019.
- [10] Fiche pédagogique. Réserves de pétrole dans le monde. (www.connaissancedesenergies.org), consulté le 25/02/2019.
- [11] Derbal H, Belhamel M, M'Raoui A. L'hydrogène, vecteur énergétique solaire. *Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen*, 2007, 235.
- [12] Aymeric Pontier. Stocker les énergies renouvelables grâce à l'hydrogène, *Technologies*, 2014
- [13] Lefebvre G, Raimbault C. Hydrogène. *Technique de l'Ingénieur*, j6367.
- [14] Marion P, Vinot S. Production d'hydrogène à partir des combustibles fossiles. *Mémento de l'hydrogène, AFH2*, 2009, Fiche 3.1.1.
- [15] Schmitt, Jonville P. Le stockage de l'hydrogène et les problèmes qui s'y rattachent. *S.E.E.*, 1975.
- [16] Benchrif R, Bennouna A, Zejli D. Rôle de l'hydrogène dans le stockage de l'électricité à base des énergies renouvelables. *Revue des Energies Renouvelables CER'07 Oujda*, (2007), pp 103-108.

- [17] Liquéfaction, stockage et transport de l'hydrogène sous forme cryogénique. Mémento de l'hydrogène, AFH2, 2011, Fiche 4.3.
- [18] M. Belkadi, A. Smaili, Thermal analysis of a multistage active magnetic regenerator cycle for hydrogen liquefaction, *International Journal of Hydrogen Energy* 43, 2018, pp 3499-3511.
- [19] Lamari F, Malbrunot P, Lamy C. Stockage solide de l'hydrogène. Mémento de l'hydrogène, AFHYPAC, 2018, Fiche 4.4.
- [20] Debiais L. Production et consommation d'hydrogène aujourd'hui. Mémento de l'hydrogène, AFH2, 2008, Fiche 1.3.
- [21] Pile à combustible. Futura Sciences. (www.futura-sciences.com), consulté le 28/02/2019.
- [22] Moteurs thermiques à hydrogène. Mémento de l'hydrogène, AFHYPAC, 2018, Fiche 5.1.1.
- [23] Gallarda J. Liquéfaction de l'hydrogène. *Technique de l'Ingénieur* 2001, j3603.
- [24] PETIT P. Séparation et liquéfaction des gaz. *Technique de l'Ingénieur*, j3600.
- [25] A. Smaili, R. Chahine. Thermodynamic investigations of optimum active magnetic regenerators, *Cryogenics* vol. 38, 1998, pp 247-252.
- [26] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects, *International Journal of Refrigeration* 31, 2008, pp 945-961.
- [28] Smaili, A., Développement de matériaux composites pour la réfrigération magnétique, Thèse de Ph.D, INRS, Université du Québec, 1998.
- [29] G. Diguët, G. Lin, J. Chen. Performance characteristics of a regeneration Ericsson refrigeration cycle using a magnetic composite as the working substance, *International Journal of Refrigeration* 36, 2012, pp 958-964.
- [30] Pecharsky, V.K., Gschneidner Jr., K. A., Advanced magnetocaloric materials: What does the future hold? *International Journal of Refrigeration*, 11 September 2006.
- [31] A. Smaili, S. Aït Ali, R. Chahine. Performance predictions of a first stage magnetic hydrogen liquefier, *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 2011, pp 4169-4177.
- [32] Bouchekara, R., Recherche sur les systèmes de réfrigération Magnétique : Modélisation numériques, Conception et Optimisation, Thèse de Doctorat, Grenoble, 2008.
- [33] Brown, G. V., Magnetic heat pumping near room temperature, *J. Appl. Phys.* 47, 3673, 1976.
- [34] J. A. Barclay, J. A., Steyert, W. A., *Cryogenics* 22, 73, 1982.
- [35] Bohigas, X., Molins, E., Roing, A., Tejada, J., Zhang, X. X., Room Temperature Magnetic Refrigerator Using Permanent Magnets, *IEEE Trans. Mag.*, 36, no 3, 538-544, 2000.

- [36] Okamura, T., Yamada, K., Hirano, N., Nagaya, S., Performance of a room temperature rotary magnetic refrigerator, *International Journal of Refrigeration* 29, 1327-1331, 2006.
- [37] C. Zimm, A. Boeder, J. Chell, A. Sternberg, A. Fujita, S. Fujieda, K. Fukamichi. Design and performance of a permanent-magnet rotary refrigerator, *International Journal of Refrigeration* 29, 2006, pp 132-136.
- [38] <https://efficold.com>, consulté le 31/05/2016.
- [39] Le froid magnétique à température ambiante, 20e Note d'information de l'IIF sur les technologies du froid, 2007-5, pp 10-15.
- [40] C. Aprea and A. Maiorino, A Flexible Numerical Model to Study an Active Magnetic Refrigerator for Near Room Temperature Applications, *Applied Energy* 87, 2010, pp 2690-2698
- [41] Mhimid, A., Jemni, A., Ben Nasrallah, S. Etude théorique des transferts couplés de chaleur et de masse lors de la désorption du couple zéolite 13X-eau, *Revue Générale de Thermique*, 15 juillet 1997.
- [42] Rohsenow WM, Hartnett JP, Ganic ENI. *Handbook of Heat Transfer*. New York, NY: McGraw-Hill; 1985 [6, p. 10–1].
- [43] Ranz WE, Friction and transfer coefficients for single particles and packed beds, *Chem Eng Prog* 48, 1952) 247-253
- [44] Li, P., Gong, M., Yao, G., Wu, J., A practical model for analysis of AMRR for room temperature applications, *International Journal of Refrigeration*, 25 September 2006.
- [45] G. V. Brown. Magnetic heat pumping near room temperature, *J. Appl. Phys.* 47, 3673, 1976
- [46] Pecharsky, V.K., Gschneidner Jr., Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 9April 1999.
- [47] H. Bouchekara, A. Kedous-Lebouc, C. Dupuis, F. Allab. Prediction & optimization of geometrical properties of the refrigerant bed in an AMRR cycle, *International Journal of Refrigeration* 31, 2008, pp 1224-123.
- [48] J. Bouchard, H. Nesreddine, N. Galanis. Model of a porous regenerator used for magnetic refrigeration at room temperature, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52, 2008, pp 1223-1229.
- [49] J. Romero Gomez, R. Ferreiro Garcia, J. Carbia Carril, M. Romero Gomez. Experimental analysis of a reciprocating magnetic refrigeration prototype, *International Journal of Refrigeration* 36, 2013, pp 1388-1398.
- [50] Y. Chiba, A. Smaili, C. Mahmed, M. Balli, O. Sari, Thermal investigations of an experimental active magnetic regenerative refrigerator operating near room temperature, *International Journal of Refrigeration* 37, 2014, pp 36-42.
- [51] T.K. Bose, R. Chahine, B.R. Gopal, M. Foldeaki, A. Barman, M. Gosh, S.K. De and S. Chatterjee. Magnetocaloric properties of the $\text{La}_{0.7-x}\text{Y}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ giant magnetoresistance ceramics, *Cryogenics* 38, 1998, pp 849–851.

- [52] X. Bohigas, E. del Barco, M. Sales, J. Tejada. Magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ceramic perovskites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 196-197, 1999, pp 455-457.
- [53] W. Dai, B.G. Shen, D.X. Li, Z.X. Gao. New magnetic refrigeration materials for temperature range from 165 K to 235 K, *Journal of Alloys and Compounds* 311, 2000, pp 22–25.
- [54] Y. Sun, X. Xu, Y. Zhang. Large magnetic entropy changes in the colossal magnetoresistance material $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 219, 2000, pp 183-185.
- [55] Y. Sun, W. Tong, Y. Zhang. Large magnetic entropy changes above 300K in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 232, 2001, pp 205–208.
- [56] L. Zhang, S.A. Sherif, T.N. Veziroglu and J.W. Sheffield. Second law analysis of active magnetic regenerative hydrogen liquefiers, *Cryogenics* Vol 33, No 7, 1993, pp 667-674.
- [57] L. Zhang, S. A. Sherif, T. N. Veziroglu and J. W. Sheffield. Performance analysis of reciprocating magnetic liquefiers, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 19, No. 12, 1994, pp. 945-956.
- [58] Zhang L, Sherif SA, Veziroglu TN, Sheffield JW. On exergy losses in AMR hydrogen liquefier, *International Journal of Hydrogen Energy* 1994; 19(5):447-52
- [59] L. Zhang, S.A. Sherif, A.J. DeGregoria, C.B. Zimm, T.N. Veziroglu. Design optimisation of a 0.1- ton/day active magnetic regenerative hydrogen liquefier, *Cryogenics* 40, 2000, pp 269-278.
- [60] W. Iwasaki. Magnetic refrigeration technology for an international clean energy network using hydrogen energy (WE-NET), *International Journal of Hydrogen Energy* 28, 2003, pp 559-567.
- [61] T. Nakagawa, T.A. Yamamoto, T. Numazawa. Research on a magnetic refrigeration cycle for hydrogen liquefaction. *Cryocoolers* 14, 2007, pp 645-53.
- [62] K. Matsumoto, T. Kondo, M. Ikeda, T. Numazawa. Numerical analysis of active magnetic regenerators for hydrogen magnetic refrigeration between 20 and 77K, *Cryogenics* 51, 2011, pp 353-357.
- [63] I. Park, Y. Kim, J. Park, S. Jeong. Design method of the layered active magnetic regenerator (AMR) for hydrogen liquefaction by numerical simulation, *Cryogenics* 70, 2015, pp 57-64.