HAL
open science

Etude expérimentale et numérique de réservoirs d?hydrure de magnésium

Albin Chaise

To cite this version:

Albin Chaise. Etude expérimentale et numérique de réservoirs d?hydrure de magnésium. Energie électrique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00351465

HAL Id: tel-00351465

https://theses.hal.science/tel-00351465

Submitted on 1 Jan 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Joseph Fourier – Grenoble 1
Ecole doctorale de physique

Thèse

Pour obtenir le grade de

Docteur ès Sciences de l'Université Joseph Fourier

Spécialité : Physique des Matériaux

Présentée par

Albin CHAISE

Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium

---

Soutenue le 18 décembre 2008

Composition du Jury :

Mme. Nathalie Mazet (PROMES)	Rapporteur
M. Jean-Bernard Saulnier (LET)	Rapporteur
Mme. Annick Percheron – Guegan (CMTR)	Examinateur
Mme. Patricia De Rango (Institut NEEL - CRETA)	Examinateur
M. Philippe Marty (LEGI)	Examinateur
M. Thanos Stubos (NCSR Demokritos)	Examinateur
M. Michel Jehan (MCPHy Energy)	Invité

Thèse préparée au CNRS à Institut NEEL
et au Consortium de Recherches pour l'Emergence de Technologies Avancées.

Résumé

L'objectif de la thèse était d'étudier la faisabilité du stockage solide de l'hydrogène sous forme d'hydrure de magnésium (MgH_2).

Dans un premier temps la poudre de MgH_2 activé a été caractérisée d'un point de vue cinétique, thermodynamique, et thermique. Les cinétiques d'absorption / désorption de l'hydrogène s'avèrent très sensibles à une exposition des poudres à l'air.

La réaction d'hydruration, très exothermique, nécessite d'évacuer très rapidement la chaleur pour charger un réservoir dans un temps raisonnable. Afin d'augmenter la conductivité thermique, un procédé de mise en forme du matériau avec ajout de graphite naturel expansé (GNE) a été développé. Cette mise en forme permet d'obtenir des disques solides et usinables d'MgH_2 activé de porosité réduite, présentant une densité volumique de stockage deux fois plus élevée que la poudre libre, et dont la manipulation est plus facile et sûre.

L'analyse du comportement thermique et des flux gazeux a d'abord été menée avec un réservoir de faible capacité (90 Nl d'H_2) mais permettant de s'adapter à des configurations expérimentales variées. Un second réservoir a été conçu pour répondre aux spécificités des composites "MgH_2 + GNE". Ce réservoir permet d'absorber 1200 Nl (105 g d'H.) en 45 minutes, avec une densité volumique système équivalente à celle d'une bouteille d'hydrogène comprimé à 480 bars.

Simultanément, un modèle numérique du comportement des réservoirs de MgH_2 a été développé à l'aide du logiciel Fluent®. Les simulations numériques des chargements et des déchargements concordent avec l'expérience et expliquent le comportement réactionnel du matériau.

Mots Clés : stockage, hydrogène, magnésium, réservoir à hydrures métalliques, modèle numérique, GNE, Fluent.

Abstract

The target of this thesis was to study the feasibility of solid hydrogen storage in magnesium hydride (MgH_2).

At first, kinetic, thermodynamic and thermal properties of activated MgH_2 powder have been investigated. Powders sorption kinetics are very sensitive to air exposure.

The heat released by the very exothermic absorption reaction needs to be removed to load a tank with hydrogen in a reasonable time. In order to increase the thermal conductivity, a compression process of the material with expanded natural graphite (ENG) has been developed. Owing to that process, tough and drillable disks of MgH_2 can be obtained with a reduced porosity and twice the volumetric storage capacity of the free powder bed. Handling those disks is easier and safer.

Heat and mass transfer analysis has been carried out with a first small capacity tank (90 Nl), which is adapted to different experimental configurations. A second tank has been designed to fit disks of "MgH_2 + ENG". This tank can absorbed 1200 Nl (105 g H.) in 45 minutes, with a volumetric storage density equivalent to 480 bar compressed hydrogen.

At the same time, a numerical modeling of MgH_2 tanks has been achieved with Fluent® software. Numerical simulations of sorption process fit experiments and can be used for a better understanding of the storage material thermal and chemical behavior.

Keywords: storage, hydrogen, magnesium, metal hydride tank, numerical study, expanded natural graphite, Fluent.

à mon fils, Nael

Remerciements

Je remercie tout d'abord Alain Fontaine et Eric Beaugnon pour leurs accueils chaleureux dans leurs laboratoires. Je remercie Madame Natalie Mazet et Monsieur Jean-Bernard Saulnier pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, ainsi que Madame Annick Percheron-Guegan et Monsieur Thanos Stubos pour leur participation au jury.

Je remercie également le Cluster Energie de la région Rhône-Alpes pour m'avoir octroyé une allocation de recherche, et plus particulièrement Yves Fautrelle et Odile Lantz.

Merci tout particulièrement à mes deux directeurs de thèse, Patrica De Rango et Philippe Marty, qui m'ont toujours accordé leur temps et leur attention dès que j'en avais besoin. Patricia, qui m'a permis de structurer mes pensées, et concrétiser les « bonnes » idées. Philippe, qui m'a ouvert les portes de la compréhension de la thermiques, et dont efficacité d'analyse est un modèle pour moi. Travailler avec vous aura été extrêmement enrichissant. Merci également à Daniel Fruchart, directeur de l'équipe IICE, qui m'a réellement impliqué dans la vie de l'équipe et dans ses relations avec ses partenaires industriels. Je remercie toute l'équipe IICE et notamment Salvatore et Emmanuel qui m'a consacré son temps et son savoir-faire sans compter.

Je remercie Michel Jehan et MCPHy Energy qui m'ont fourni la poudre d'hydrure de magnésium activé et sans qui rien n'aurait été possible.

Un grand merci à Régis Olivès et au laboratoire PROMES.

Je remercie toute l'équipe du CRETA, permanents, doctorants et stagiaires et en particulier les « keupines » qui m'ont tous offert un cadre de travail absolument idyllique et une ambiance que je regretterai.

En temps qu'exilé, je remercie les générations de doctorants de l'ex-cristallo, qui malgré la distance ont été toujours accueillant, ainsi que les techniciens et chercheurs qui m'ont aidé durant cette période.

Enfin merci à mes parents, qui m'ont soutenu durant ces années d'études, et à celle qui m'accompagne dans la vie, Caroline.

Nomenclature

α	Taux d'hydruration ($0<\alpha<1$)
$\frac{d\alpha}{dt}$	Vitesse d'hydruration [s^{-1}]
C_p	Chaleur spécifique [J/kg/K]
D_p	Diamètre moyen des grains de poudre (ou des porosités) [m]
ε	Porosité
E_a	Energie d'activation [J/mol]
$\Delta H°$	Enthalpie molaire de réaction dans les conditi ons standards [J/mol]
ΔH	Enthalpie molaire de réaction dans les conditions réelles [J/mol]
k_0	Coefficient de cinétique [s^{-1}]
K	Perméabilité ($\vec{\nabla}P = \frac{\mu}{K} \cdot \vec{V}$) [$m^2$]
λ	Conductivité thermique effective [W/m.K]
L_{th}	Longueur caractéristique de diffusion de la chaleur [m]
L_{gaz}	Longueur caractéristique de diffusion du gaz [m]
μ	Viscosité dynamique de l'hydrogène [Pa.s]
M	Masse molaire de l'hydrogène [kg/mol]
Nl	Normolitre : volume ramené à 273 K 101325 Pa.
P	Pression d'hydrogène [Pa]
$P_{eq}(T)$	Pression d'équilibre entre les phases Mg et MgH_2 [Pa]
P_{in}	Pression d'alimentation du réservoir [Pa]
P°	Pression de référence = 101.325 kPa
Pe	Nombre de Péclet = $Pe = \frac{V \cdot L_{gas} \cdot \rho_g \cdot C_{p_g}}{\lambda}$
ρ	Masse volumique [kg/m^3]
R	Constante universelle des gaz = 8.314 J/mol.K
R_{th}	Résistance thermique de contact [m^2.K/W]
$\Delta S°$	Entropie molaire de réaction dans les conditio ns standards [J/mol.K]
T	Température [K]
T°	Température de référence = 298 K
T_L	Température en limite du domaine [K]
τ	Temps caractéristique de chargement/déchargement du réservoir [s]
V	Vitesse macroscopique du gaz [m/s]
V_r	Vitesse réelle du gaz entre les grains de poudre [m/s]
wt	Pourcentage massique maximum d'hydrogène dans le matériau [%]

indices

cin	Cinétique
eq	Equilibre
f	Front de réaction
g	Gaz, hydrogène
gaz	Transfert de masse
m	Matériau solide massif
por	Poreux
s	Cas simple où l'écoulement fluide n'est pas pris en compte
th	Transfert thermique

Abréviations

at.	Atomique
eq.	Equation
H.	Hydrogène
m.	Massique
vol.	Volumique
GNE	Graphite Naturel Expansé

Sommaire

Remerciements **5**

Nomenclature **6**

Sommaire **8**

1. Introduction **11**

1.1. Présentation du sujet de thèse **13**

1.2. L'hydrure de magnésium **16**

1.3. Le plan de la thèse 19

2. Etude du matériau de stockage de l'hydrogène **21**

2.1. Introduction **23**

2.2. Dispositif expérimental **24**

2.2.1. Mesure des paramètres thermodynamiques 24

2.2.2. Comportement thermodynamique réel 26

2.2.3. Dispositif de mesure des cinétiques de réaction 28

2.3. Elaboration de l'hydrure de magnésium activé **31**

2.3.1. Elaboration de poudre de magnésium 31

2.3.2. Hydruration préalable en autoclave 32

2.3.3. Broyage à bille 33

2.3.4. Les différents lots de poudres 35

2.3.5. Mécanismes de sorption de l'hydrogène 37

2.3.6. Dépendance en pression d'hydrogène 40

2.3.7. Dépendance en température 41

2.3.8. Taux maximum d'hydruration 44

2.4. Evolutions et dégradations des propriétés de sorption **47**

2.4.1. Cyclage sous hydrogène 47

2.4.2. Exposition à l'air ambiant 51

2.4.3. Sensibilité aux recuits 55

2.4.4. Bilan 56

2.5. Propriétés thermiques des poudres activées **57**

2.5.1. Mesure expérimentale 57
2.5.2. Mesure indirecte 60
2.5.3. Conclusion 62
2.6. Conclusions 63

3. Hydrure de magnésium compacté 65
3.1. Introduction 67
3.2. Réduction de la porosité 68
3.2.1. Mise en forme 68
3.2.2. Propriétés cinétiques et thermodynamiques 69
3.3. Amélioration des propriétés thermiques 71
3.3.1. Mélange avec du graphite 71
3.3.2. Mesures de conductivité thermique 72
3.4. Diffusion du gaz dans le matériau compacté 77
3.4.1. Loi théorique 77
3.4.2. Dispositif expérimental 79
3.4.3. Résultats expérimentaux 80
3.5. Dilatation des disques de matériau compacté 84
3.5.1. Dilatation thermique 85
3.5.2. Dilatation au cours d’un cycle d'hydrogénation 87
3.5.3. Frittage et cyclage en température 89
3.5.4. Cyclage en hydruration 89
3.5.5. Exposition à l'air 90
3.5.6. Conclusion 92
3.6. Conclusions 93

4. Etude de réservoirs expérimentaux d’hydrure de magnésium 95
4.1. Introduction 97
4.1.1. Contraintes sur la conception de réservoirs de MgH2 97
4.1.2. Etat de l'art 98
4.2. Le réservoir « HYSTORY » 99
4.2.1. Dispositif expérimental 99
4.2.2. Premiers tests de comportement du réservoir 102
4.2.3. Amélioration des échanges thermiques 109
4.2.4. Evolution du matériau au cours des cycles 122

4.2.5. Conclusion 126
4.3. Le réservoir « NESSHy » 127
4.3.1. Conception et réalisation du réservoir 127
4.3.2. Fonctionnement 133
4.3.3. Conclusion 135
4.4. Conclusions 137

5. Etude numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium 139
5.1. Introduction 141
5.2. Présentation du code de calcul 142
5.2.1. Contexte et hypothèses 142
5.2.2. Modélisation des transferts de chaleur et de masse 143
5.2.3. Modélisation de la thermodynamique et des cinétiques de réaction 147
5.2.4. Résolution du système d'équations 148
5.3. Simplification du problème 150
5.3.1. Importance de l'écoulement du gaz sur la solution 150
5.3.2. Calcul analytique du temps de chargement-déchargement 155
5.4. Simulation du réservoir Hystory 157
5.4.1. Modélisation du réservoir Hystory 157
5.4.2. Configuration du réservoir rempli de poudre 161
5.4.3. Configuration du réservoir à disques d'hydrure de magnésium compacté 174
5.4.4. Configuration du réservoir à disques de matériau compacté et échangeur à ailette de cuivre 179
5.5. Simulation du réservoir Nesshy 182
5.5.1. Modélisation 182
5.5.2. Résultats numériques 184
5.5.3. Synthèse 186
5.6. Conclusions 187

6. Conclusions et perspectives 189

Bibliographie 193

Annexes 1 à 3 197

1. Introduction

1. Introduction 11
1.1. Présentation du sujet de thèse 13
1.2. L'hydrure de magnésium 16
1.3. Le plan de la thèse 19

1.1. Présentation du sujet de thèse

Le présent travail de thèse a été financé par le cluster Energie de la Région Rhône-Alpes et par le programme européen NESSHY. Il a été mené au CNRS à l'institut NEEL et au CRETA, sous la direction du Dr. Patricia de Rango et en collaboration avec le LEGI, sous la direction du Prof. Philippe Marty.

Le plafonnement de la production de pétrole observé ces dernières années et l'accroissement de la demande énergétique mondiale marquent la fin de l'ère de l'énergie bon marché. Les tensions exercées par la demande énergétique conduisent la recherche et l'industrie à examiner des solutions alternatives au pétrole pour la production et la diffusion de l'énergie. Le développement de l'énergie nucléaire, dans un premier temps, mais surtout des énergies renouvelables comme le solaire ou l'éolien paraît incontournable. La production, intermittente par nature, des énergies renouvelables pose de nombreux problèmes tant pour l'alimentation des sites isolés que pour la gestion des réseaux d'électricité, la synchronisation de la production avec la demande d'énergie étant alors très complexe. Le problème se pose également avec le nucléaire dont la production ne peut pas varier rapidement pour s'adapter à la demande. Ainsi la gestion de l'électricité produite par les énergies renouvelables et nucléaire nécessite un stockage tampon.

Pour répondre à ce besoin de stockage, l'hydrogène est un vecteur d'énergie intéressant car contrairement à l'électricité, il peut être stocké en grandes quantités. Il est en effet possible de convertir en hydrogène l'électricité issue d'une production excédentaire grâce à des électrolyseurs, de stocker ce gaz, puis de produire à nouveau de l'électricité grâce à une pile à combustible lors des pics de consommation d'énergie.

L'utilisation de l'hydrogène comme réserve d'énergie pour la propulsion de véhicule constitue également une voie prometteuse. L'hydrogène consommé par une pile à combustible ne produit que de l'eau. Le stockage embarqué de l'hydrogène permettrait par exemple une utilisation très peu polluante des véhicules en ville.

Le stockage de l'hydrogène est donc susceptible d'occuper une place fondamentale dans la future chaîne de production et de transport d'énergie.

Actuellement, le moyen de stockage de l'hydrogène le plus simple et le plus répandu est le stockage sous pression, typiquement à 20 MPa. Cependant, la masse volumique de l'hydrogène n'est alors que de 15 kg/m^3. Une pression de 70 MPa permet d'obtenir une masse volumique de 39 kg/m^3 plus proche de celle de l'hydrogène liquide avec un coût énergétique de compression du gaz de l'ordre de 15 % du pouvoir calorifique de l'hydrogène. De tels réservoirs, dits « hyperbares » sont actuellement à l'étude. L'étanchéité est assurée par un liner métallique ou polymère et la tenue mécanique est assurée par des matériaux composites (fibre de verre ou de carbone avec résine époxy). Néanmoins, si les constructeurs affirment qu'ils sont fiables à l'échelle de quelques kilogrammes d'hydrogène, leur acceptation par le grand public n'est pas acquise. D'autre part, cette technologie parait difficilement envisageable pour stocker des quantités d'hydrogène plus importantes (pour les applications stationnaires).

Le stockage cryogénique de l'hydrogène (à 20 K) permet d'atteindre une masse volumique de 71 kg/m^3. Cependant, le coût énergétique lié à la liquéfaction du gaz représente généralement 30 % du pouvoir énergétique de l'hydrogène. De plus, le rendement du réservoir est encore abaissé soit par l'énergie nécessaire au maintien en froid du réservoir, soit par l'évaporation de l'hydrogène (phénomène de boil-off) qui n'autorise pas un stockage prolongé du gaz (jusqu'à 1 % d'évaporation par jour dans le réservoir proposé par BMW).

Enfin une troisième voie consiste à stocker l'hydrogène sous forme solide dans un composé. On distingue principalement trois familles de matériaux permettant ce stockage solide de l'hydrogène : les hydrures métalliques, les hydrures complexes et les composés carbonés. Certains éléments ont la propriété de former des liaisons réversibles (ioniques, covalentes ou métalliques) avec les atomes d'hydrogène, conduisant à la formation d'hydrures métalliques dont l'hydrogène peut être extrait par chauffage et/ou abaissement de la pression. Il peut s'agir de métaux purs (Mg, V, La,…), de composés définis ($LaNi_5$, Mg_2Ni,…) ou d'alliages (Ti-V-Cr,…). Leurs capacités de stockage massique varient entre 1 % et 7.6 % (tableau 1.1). Les hydrures métalliques permettent d'obtenir de l'hydrogène très pur en retenant les impuretés présentes dans l'hydrogène et susceptibles de dégrader la membrane des piles à combustible. De plus, ils offrent une solution sûre pour le stockage puisque, d'une part ils absorbent et libèrent l'hydrogène à des pressions modérées de l'ordre de 1 MPa, et d'autre part la réaction endothermique de libération d'hydrogène est auto-limitante : en cas de fuite d'hydrogène sur un réservoir d'hydrure métallique, la température du matériau en désorption va s'abaisser rapidement jusqu'à rejoindre les conditions d'équilibre réactionnel. A l'équilibre, la réaction s'arrête et l'hydrogène n'est plus libéré par le matériau.

Hydrure métallique	Température d'utilisation (°C)	Capacité volumique réversible (kgH_2/m^3)	Capacité massique réversible (%m. H_2)
MgH_2	300	111	7,6
Mg_2NiH_4	250	97	3,2
$TiVCrH_6$	30 - 80	200	2
$FeTiH_{1,95}$	50	115	1,6
$LaNi_5H_{6,7}$	50	117	1,5

Tableau 1.1. Température d'utilisation et capacité de stockage de quelques hydrures métalliques.

Les hydrures complexes sont une seconde catégorie d'hydrures (alanates et borohydrures). Ils ont une capacité massique de stockage élevée (9,5 % pour $NaBH_4$), mais nécessitent des pressions de l'ordre de 10 MPa pour être rechargés en hydrogène. Une autre alternative consiste à faire réagir ces composés avec l'eau pour libérer l'hydrogène. Cependant, cette réaction n'est pas réversible et nécessite de créer une chaîne de recyclage parfois très consommatrice d'énergie pour régénérer le composé.

Les composés carbonés (charbons actifs ou nanotubes) ont suscité beaucoup d'enthousiasme au cours de ces dernières années. Le stockage de l'hydrogène dans ces matériaux se fait par physisorption, l'hydrogène étant adsorbé en surface (forces de Van der Waals). Malgré des premiers résultats intéressants, les capacités de stockage à température ambiante restent modestes (de l'ordre de 1 %m.) et impose le recours à la cryogénie [DIL 97].

Parmi ces trois grandes familles de matériaux, les hydrures métalliques réversibles semblent être les plus prometteurs et en particulier l'hydrure de magnésium qui présente une capacité massique élevée (7,6 %m.). Néanmoins, la désorption de cet hydrure nécessite une température relativement élevée (T > 300 °C), c'est pourquoi les recherches concernant l'hydrure de magnésium en tant que matériau de stockage de l'hydrogène n'ont jamais dépassées le stade fondamental et portent essentiellement sur l'amélioration des cinétiques de réaction [HUO 99, CHA 04].

Afin de franchir un premier pas vers les applications concrètes, la réalisation de premiers prototypes de réservoirs fonctionnels d'hydrure de magnésium nous est apparue indispensable. Au cours de mon travail de thèse, j'ai été amené à tester un premier prototype de petite capacité (100 g de MgH_2), puis à concevoir un prototype de plus grande capacité (2 kg de MgH_2). La compréhension du fonctionnement et l'amélioration des performances de ces réservoirs en termes de vitesse de chargement/déchargement, rendement énergétique et densité de stockage du système nous ont permis de démontrer la faisabilité d'un tel système. L'étude s'est appuyée sur le développement d'un modèle numérique maintenant disponible pour concevoir et valider des systèmes expérimentaux à plus grande échelle.

1.2. L'hydrure de magnésium

L'hydrure de magnésium, sous forme de poudre très fine, est un très bon candidat pour stocker efficacement l'hydrogène. Sa capacité massique de stockage de l'hydrogène est de 7,67%. Elle est une des plus élevées des hydrures métalliques connus. Sa capacité volumique (111 kg/m^3) est supérieure à celle de l'hydrogène liquide (71 kg/m^3). Enfin le magnésium est le 7ème élément le plus abondant sur terre notamment sous forme de carbonates ou de chlorures ($MgCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$, $KMgCl_3$), et reste relativement bon marché, ce qui permet d'envisager de l'utiliser à grande échelle.

L'étude thermodynamique de la sorption de l'hydrogène par le magnésium a déjà été réalisée par plusieurs équipes [LIA 99, PED 83]. Les propriétés thermodynamiques sont intrinsèques au matériau et ne dépendent donc pas des conditions d'élaborations de celui-ci. Le comportement thermodynamique de cet hydrure va être rappelé dans un premier paragraphe.

Le système magnésium – hydrogène comporte deux phases solides dont le domaine de stabilité dépend de la température, de la pression et du taux d'hydrogène du système. Pour une température donnée, la relation entre la pression d'équilibre de ces phases et la composition en hydrogène du système est représentée par un diagramme isotherme PCT (Pression - Composition - Température).

Idéalement, le diagramme PCT pour un hydrure simple correspond à celui représenté ci-dessous (figure 1.1). Deux phases α et β peuvent être distinguées:

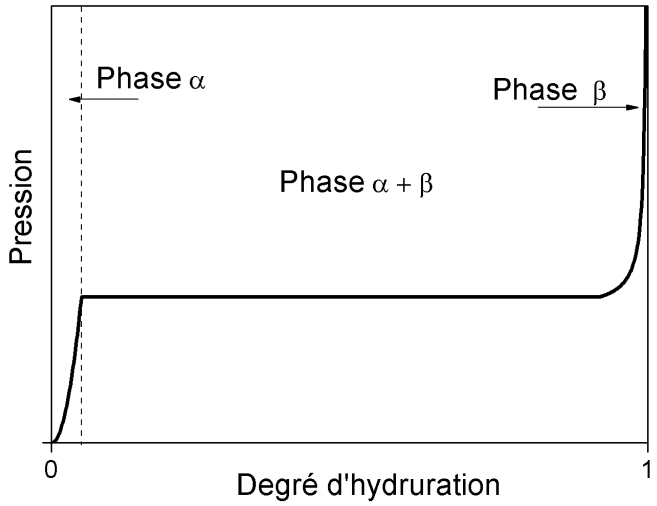


Figure 1.1. Diagramme PCT idéal pour un mono-hydrure.

- A faible composition d'hydrogène, les atomes d'hydrogène sont en solution solide dans le réseau cristallin (structure hexagonale) du magnésium (phase α). La pression d'équilibre de cette phase augmente avec le taux d'hydrogène du système. Le taux de saturation de la phase α augmente avec la température.

- Pour un taux supérieur d'hydrogène, une transition structurale de la phase α crée un hydrure de composition définie appelé phase β (structure rutile). Cette transformation se fait à pression constante. Il y a donc coexistence des phases α et β sur un plateau d'équilibre jusqu'à un taux proche de la saturation de la phase β. La pression de ce plateau augmente avec la température. Au delà, une forte augmentation de la pression est nécessaire afin de saturer la phase β.

Un des intérêts de l'hydrure de magnésium pour le stockage de l'hydrogène réside dans le fait que son plateau d'équilibre est horizontal, c'est-à-dire que la transformation de la phase α en la phase β se fait à pression constante. Cette transformation est réversible. Il suffit donc en théorie que la pression d'hydrogène soit légèrement supérieure ou inférieure à la pression du plateau d'équilibre pour charger ou décharger totalement le système en hydrogène. Il apparait donc important de connaître avec la plus grande précision la pression du plateau d'équilibre en fonction de la température.

La loi de Van't Hoff (équation 1.1) décrit la relation entre la température et l'enthalpie libre d'une réaction entre un solide et un gaz donnant un solide.

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \qquad (1.1)$$

ΔG_r° : Enthalpie libre référence de réaction. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\ \Delta S^\circ$ avec ΔH° et ΔS° enthalpie et entropie de réaction à 298 K et 101325 Pa.

L'enthalpie et l'entropie standard de réaction sont les valeurs caractéristiques de la stabilité thermodynamique d'un système métal-hydrure. A l'équilibre lorsque les phases α et β coexistent ΔG_r est nulle. La pression d'équilibre qui sépare les domaines de stabilité du métal et de l'hydrure peut ainsi être exprimée en fonction de la température grâce à l'équation 1.2

$$P_{eq} = P^\circ \cdot e^{\left(\frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R}\right)} \qquad (1.2)$$

De plus, l'enthalpie standard de réaction est également l'énergie libérée ou consommée par la réaction d'hydruration ou de déshydruration (dans les conditions standard). Il est donc important de déterminer ΔH° et ΔS° expérimentalement, par exemple en mesurant la pr ession d'équilibre correspondant à une température donnée.

En utilisant les valeurs de ΔH° et ΔS° de la littérature [LIA 99], il est possible de représenter sur un diagramme pression-température (figure 1.2) les domaines d'existence des phases assimilées α et Mg, et de la phase β

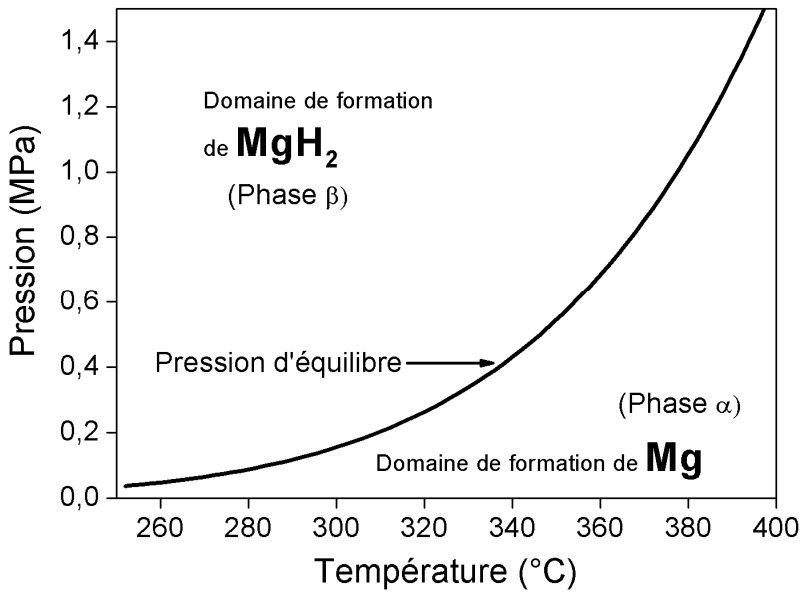


Figure 1.2. Domaines d'existence de Mg et MgH_2 et courbes d'équilibre dans le diagramme P - T.

Afin de réaliser l'absorption d'hydrogène, un réservoir à hydrure de magnésium devra être placé dans des conditions de pression et de température se situant au dessus de la courbe d'équilibre dans le diagramme P-T, typiquement à une pression de l'ordre de 1 MPa et une température de 300 °C.

Pour libérer l'hydrogène il est nécessaire de se placer en dessous de cette courbe. Sachant qu'un moteur thermique ou une pile à combustible nécessite une pression d'alimentation en hydrogène comprise entre 0,1 à 0,4 MPa, le réservoir doit pouvoir être maintenu à une température supérieure à 340 °C lors de la phase de désorption.

A des températures inférieures à 400 °C, le magnési um ne réagit que très lentement avec l'hydrogène. Afin d'être utilisé dans un réservoir, les cinétiques de réaction de ce matériau doivent être améliorées. De nombreux travaux ont été réalisés sur « l'activation » de

l'hydrure de magnésium [OEL 01, GUV 04, DAL 04]. La méthode d'activation la plus efficace est le broyage de l'hydrure de magnésium avec des additifs de type métaux de transition [HUO 99]. Ce broyage a pour but de créer une microstructure nanostructurée dans les grains de poudre, de réduire la taille des grains et de fixer les particules d'additif à la surface des grains. Les additifs jouent en quelque sorte le rôle de « catalyseur » de la réaction. Ce procédé permet d'atteindre des cinétiques de réaction très rapides (quelques minutes à 300℃).

1.3. Le plan de la thèse

Dans la suite de ce manuscrit, le terme « hydrure de magnésium » désignera le métal hydruré ou non.

Le chapitre 2 est consacré à l'étude de l'hydrure de magnésium activé. Le dispositif expérimental utilisé pour caractériser les propriétés de sorption est présenté. Les conditions d'élaboration du matériau développé en collaboration avec la société MCP Technologie sont exposées. Les propriétés cinétiques de sorption de l'hydrure de magnésium sont ensuite étudiées. Quelques observations concernant le vieillissement du matériau sont décrites. Enfin la conductivité thermique de la poudre d'hydrure de magnésium est mesurée.

Le troisième chapitre est consacré à la mise en forme du matériau de stockage dont la conductivité thermique est améliorée. Grâce à une compression uniaxiale et à l'introduction de graphite naturel expansé, des disques d'hydrure de magnésium activé et compressé sont élaborés. Leurs propriétés thermiques sont étudiées ainsi que leur perméabilité à l'hydrogène.

Deux réservoirs à hydrure de magnésium activé sont présentés expérimentalement dans le quatrième chapitre. Le comportement thermique et chimique du matériau de stockage est expliqué et les performances d'un premier réservoir sont améliorées grâce à l'introduction d'un échangeur thermique et de disques d'hydrure compacté. Cette étude permet la conception, la réalisation et le test d'un second réservoir d'un volume interne dix fois supérieur au premier.

Enfin le dernier chapitre présente un modèle numérique de réservoir d'hydrure de magnésium développé avec le logiciel Fluent. Grâce à un critère analytique construit et validé dans ce chapitre, ce modèle peut être simplifié. Des simulations de chargements et de déchargements en hydrogène sont comparées aux tests menés sur les réservoirs expérimentaux précédemment présentés.

2. Etude du matériau de stockage de l'hydrogène

2. Etude du matériau de stockage de l'hydrogène 21

2.1. Introduction 23

2.2. Dispositif expérimental 24

2.2.1. Mesure des paramètres thermodynamiques 24

2.2.2. Comportement thermodynamique réel 26

2.2.3. Dispositif de mesure des cinétiques de réaction 28

2.3. Elaboration de l'hydrure de magnésium activé 31

2.3.1. Elaboration de poudre de magnésium 31

2.3.2. Hydruration préalable en autoclave 32

2.3.3. Broyage à bille 33

2.3.4. Les différents lots de poudres 35

2.3.5. Mécanismes de sorption de l'hydrogène 37

2.3.6. Dépendance en pression d'hydrogène 40

2.3.7. Dépendance en température 41

2.3.8. Taux maximum d'hydruration 44

2.4. Evolutions et dégradations des propriétés de sorption 47

2.4.1. Cyclage sous hydrogène 47

2.4.2. Exposition à l'air ambiant 51

2.4.3. Sensibilité aux recuits 55

2.4.4. Bilan 56

2.5. Propriétés thermiques des poudres activées 57

2.5.1. Mesure expérimentale 57

2.5.2. Mesure indirecte 60

2.5.3. Conclusion 62

2.6. Conclusions 63

2.1. Introduction

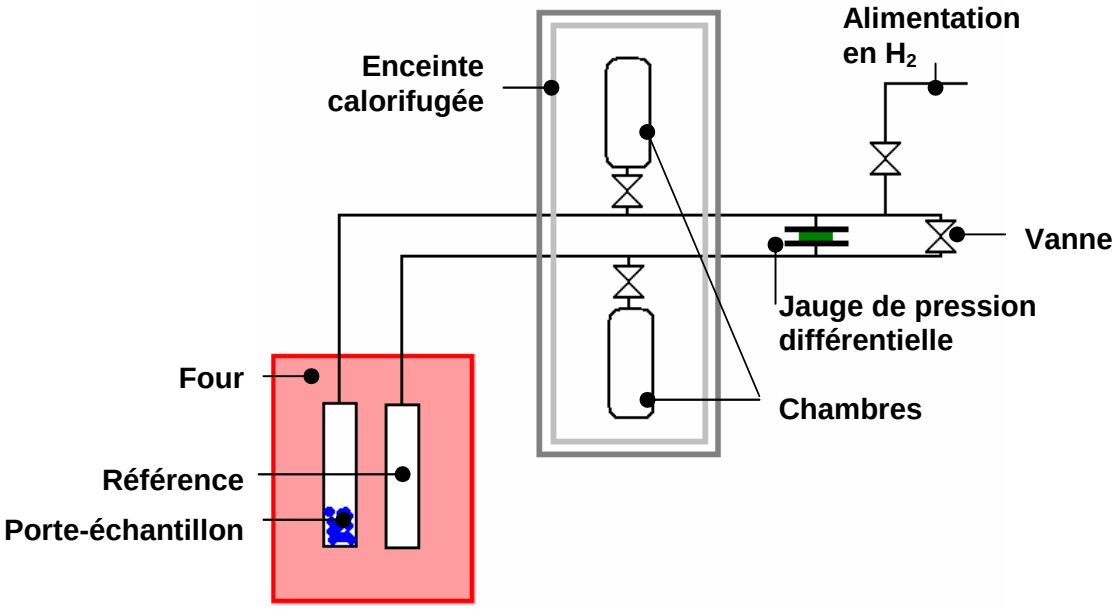
Ce chapitre est consacré à l'étude de l'hydrure de magnésium et de ses propriétés de sorption de l'hydrogène. Dans un premier temps, les données thermodynamiques de la réaction entre l'hydrure de magnésium et l'hydrogène données par la littérature ont été retrouvées expérimentalement, à l'aide d'un appareil de mesure PCT (Pression – Composition – Température). Ces valeurs sont en effet intrinsèques au matériau. En revanche, les cinétiques de réaction entre l'hydrure de magnésium et l'hydrogène sont extrinsèques et fortement dépendantes de la méthode d'élaboration de la poudre d'hydrure. Après une description de l'élaboration de cette poudre par la société MCP-T par cobroyage avec des additifs, les cinétiques de sorption de l'hydrure de magnésium « activé » sont caractérisées, afin de déterminer des lois qui alimenteront un code de calcul décrit au chapitre 5. L'objectif étant d'utiliser l'hydrure de magnésium activé dans des réservoirs de grande capacité, il s'impose de connaître son comportement réactionnel face à des conditions risquant d'entrainer la dégradation de ses propriétés de sorption. C'est pourquoi le « vieillissement » de la poudre d'hydrure de magnésium est étudié. Enfin, la conductivité thermique de la poudre d'hydrure de magnésium activé a été mesurée. Le caractère fortement exo ou endothermique des réactions de sorption de l'hydrogène donne en effet une importance particulière aux transferts thermiques au sein de la poudre.

2.2. Dispositif expérimental

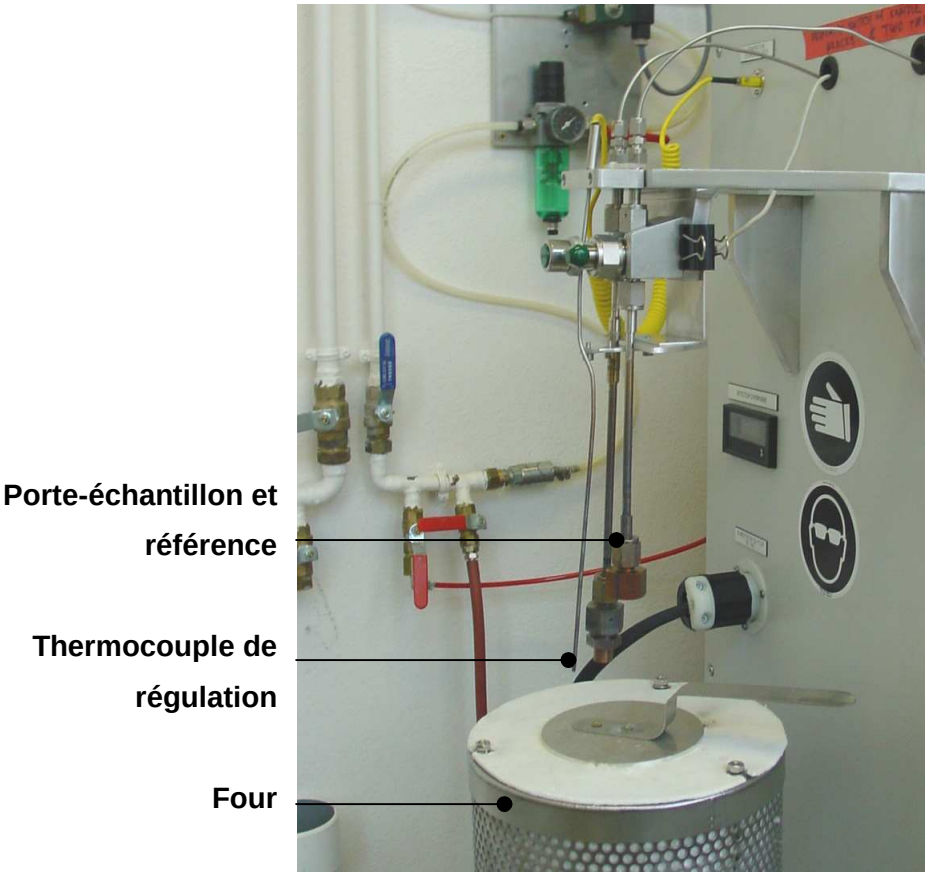
2.2.1. Mesure des paramètres thermodynamiques

L'appareil utilisé pour réaliser les isothermes PCT d'un petit échantillon de poudre est basé sur la méthode volumétrique de Sievert. Le dispositif HERA C2-3000 (figure 2.1) calcule la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée en mesurant la variation de pression d'hydrogène dans un porte échantillon de volume connu. Pour obtenir une plus grande précision, la mesure de pression est différentielle : l'appareil est composé de deux chambres de volumes connus, chacune en relation avec un porte-échantillon dont seul l'un comporte l'échantillon à tester, l'autre étant vide et appelé « référence ». Ainsi, quelle que soit la pression absolue, la mesure d'une faible variation de pression entre les deux chambres permet de connaître la masse d'hydrogène absorbée ou désorbée par l'échantillon. Ces deux chambres sont situées dans une enceinte isolée et régulée thermiquement. Le porte-échantillon et la référence sont placés dans un four.

La procédure de mesure est automatisée grâce à un contrôle des flux de gaz par vannes pneumatiques.



(a)



(b)

Figure 2.1 . Schéma (a) et photo (b) de l'appareil de mesure volumétrique.

Pour enregistrer un point du diagramme PCT, l'appareil introduit une quantité définie d'hydrogène correspondant au « pas » de pression avec lequel on souhaite réaliser la courbe PCT. La pression augmente alors légèrement dans le porte échantillon et la référence. L'échantillon absorbe une partie ou la totalité de l'hydrogène introduit. La sorption de l'hydrogène n'est pas instantanée. Une fois le système stabilisé à l'équilibre, une jauge mesure la différence de pression avec la chambre référence et la quantité d'hydrogène absorbée est calculée.

La valeur de la pression d'équilibre ainsi que la quantité d'hydrogène absorbé depuis le début de l'expérience constitue un point du diagramme. Une fois le point enregistré, la pression est égalisée et augmente à nouveau légèrement dans les deux chambres. Le cycle de mesure se poursuit alors.

Pour l'hydrure de magnésium activé, le temps de stabilisation pour chaque point est en moyenne de 1 heure. La sensibilité de la jauge différentielle est de 0,1 kPa et celle de la jauge absolue est de 10 kPa. Pour une mesure classique, la précision obtenue sur un point de la courbe PCT est d'environ 0,01 %m. d'hydrogène.

2.2.2. Comportement thermodynamique réel

Afin de valider pour notre matériau les données thermodynamiques publiées et de tester la fiabilité de l'appareil HERA C2-3000, de nombreuses mesures PCT ont été réalisées sur différents lots de poudre activée (figure 2.2). Pour une température donnée, aucune différence entre les lots n'a pu être observée malgré certaines variations dans leur procédé d'élaboration. Pour tous les lots de poudre, on remarque en revanche quelques différences avec le diagramme PCT idéal d'un monohydrure (cf. figure 1.1):

- La capacité maximale de l'hydrure n'est pas 7,67 %m. d'hydrogène. La présence de 4 %at. d'additifs réduit ce taux maximum à 6,9 %m. Mais dans la pratique, la présence d'oxyde de magnésium (difficilement observable en diffraction des rayons X) dans la poudre à la surface des grains réduit encore ce taux à 6,5 %m [ZID 04].

- La pression d'équilibre à l'absorption n'est pas la même qu'à la désorption. Cette hystérèse est la conséquence des variations de contrainte mécanique à l'intérieur du grain [KLO 95, BAL 97]. Le passage de la phase α à la phase β s'accompagne en effet d'une augmentation de volume qui induit des contraintes dans les grains de poudre.

- La pression d'équilibre n'est pas constante mais évolue très faiblement avec le taux d'hydruration sur le plateau d'équilibre. Cela est encore une conséquence des contraintes internes qui évoluent avec l'hydruration [BOS 76].

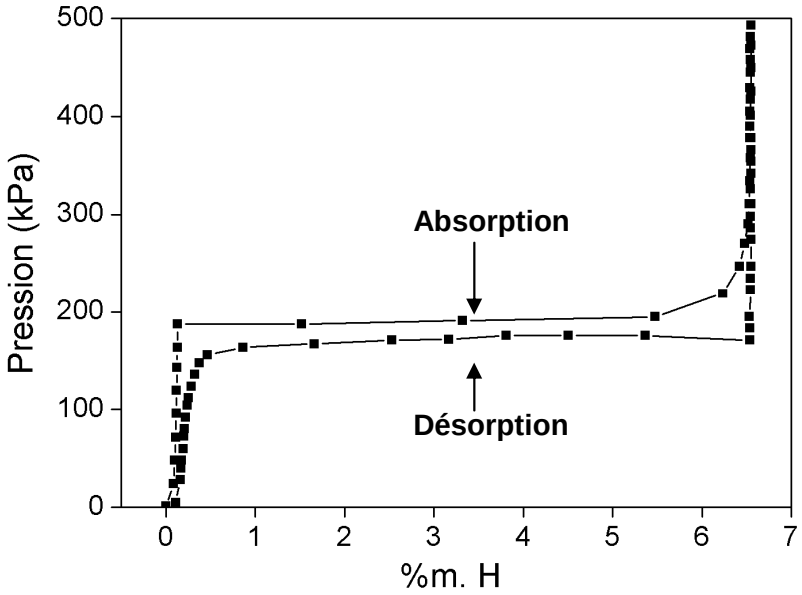


Figure 2.2. Diagramme isotherme pression-composition (PCT) pour Mg-H à 300°C.

Un soin particulier doit être apporté à la mesure de température de l'échantillon: le thermocouple étant mobile par rapport au porte-échantillon, une erreur allant jusqu'à 20℃ a pu être commise lors des premières séries de mesures.

Pour chaque diagramme PCT à une température donnée, la pression d'équilibre moyenne (P_{eq}) pour l'absorption et la désorption est relevée. Les tracés de $\ln(P_{eq}/P_0)=f(1/T)$ sont des droites dont les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine permettent de calculer ΔH° et ΔS° à l'absorption et à la désorption (figure 2.3).

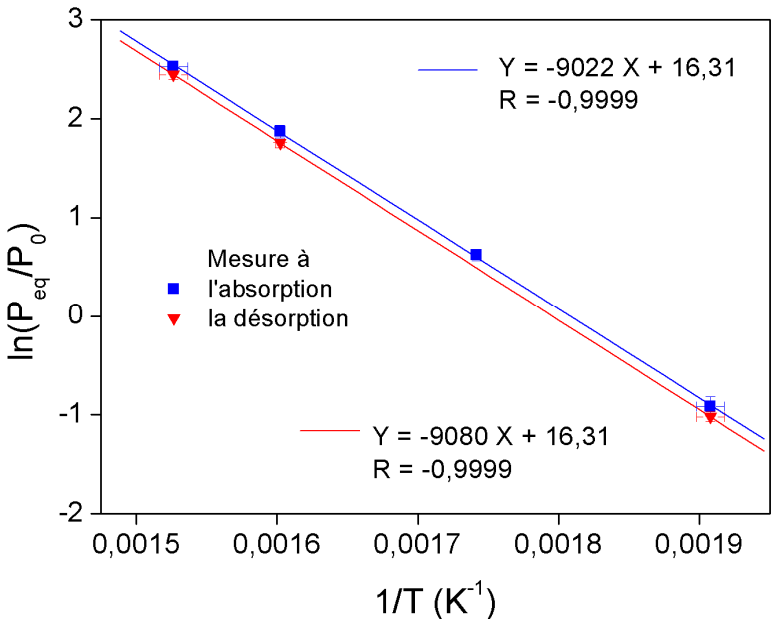


Figure 2.3. Détermination de ΔH° et ΔS° par linéarisation de la pression d'équilibre d'a bsorption et de désorption avec la température.

	Absorption	Désorption
ΔH° (kJ/molH $_2$)	-75,0 ± 0,5	-75,5 ± 0,5
ΔS° (J/K/molH $_2$)	-135,6 ± 10	-135,6 ± 8

Tableau 2.1. Enthalpie et entropie de réaction d'absorption et de désorption pour le système Mg-H.

Conformément aux attentes, les valeurs de l'enthalpie molaire de réaction et de l'entropie molaire (tableau 2.1) correspondent aux valeurs de la littérature [LIA 99]. Il est difficile d'obtenir une valeur très précise étant donnée l'évolution de la pression d'équilibre avec l'hydruration et la précision du dispositif expérimental. Il est envisageable de mesurer ΔH par DSC, c'est à dire de mesurer directement de la chaleur émise pendant la réaction.

Les valeurs élevées des enthalpies traduisent le caractère très exo ou endothermique des réactions d'absorption et de désorption.

Connaissant la pression d'équilibre d'absorption et de désorption en fonction de la température, il est possible de représenter sur un diagramme pression-température (figure 2.4) les domaines d'existence réels des phases Mg et MgH_2.

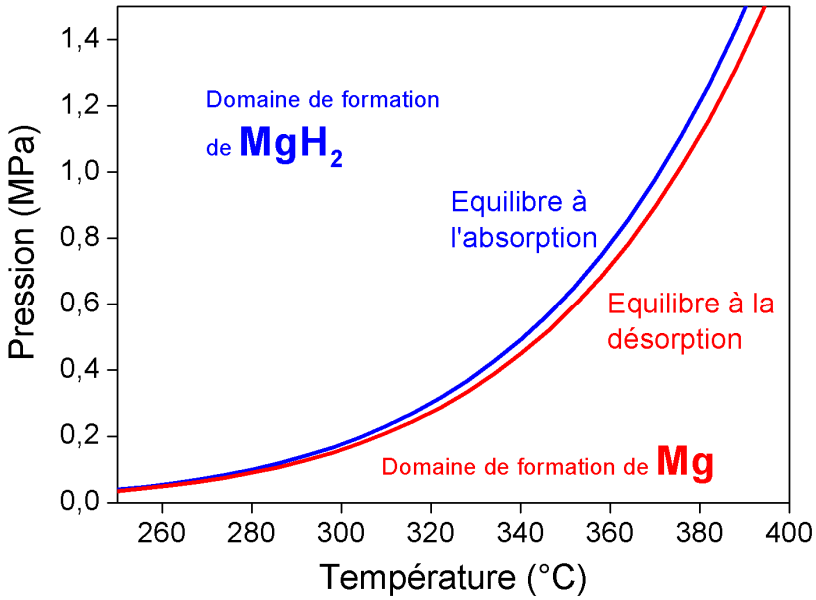


Figure 2.4. Domaines d'existence de Mg et MgH_2 et courbes d'équilibre d'absorption et de désorption dans le diagramme P - T.

Les valeurs élevées de ΔH traduisent le caractère très exo ou endothermique des réactions de sorption. Ainsi, la chaleur libérée à l'absorption dans le domaine de formation de MgH_2 peut avoir pour conséquence une élévation de température et le rapprochement du « point de fonctionnement de l'hydrure » de l'équilibre sur le diagramme pression-température.

2.2.3. Dispositif de mesure des cinétiques de réaction

L'appareil HERA C2-3000, basé sur la méthode de Sievert permet de calculer la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée par un échantillon en fonction du temps. Il permet ainsi d'accéder aux cinétiques d'absorption et de désorption à une pression et une température données.

Le dispositif expérimental est identique à celui qui permet d'enregistrer un diagramme PCT : la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée est calculée grâce à la mesure de la variation de pression d'hydrogène dans un porte-échantillon de volume connu. En revanche, la procédure d'acquisition est différente. La mesure du taux d'hydruration est effectuée hors équilibre : l'échantillon étant initialement à une température donnée et dans un état thermodynamique stable, la pression devient brutalement supérieure (ou inférieure) à la

pression d'équilibre. L'appareil enregistre l'évolution du taux d'hydruration toutes les 0,5 secondes jusqu'à ce que l'échantillon soit totalement hydruré ou deshydruré. Cette acquisition retrace donc la vitesse avec laquelle le système rejoint l'équilibre thermodynamique.

La mesure est théoriquement isobare, mais la consommation ou la libération d'hydrogène par l'échantillon modifie la pression dans le porte-échantillon. Le volume des chambres de mesure peut être augmenté pour minimiser cette dérive. Dans notre cas, le volume des chambres est fixé à 1000 cm^3. La dérive en pression est inférieure à 10 kPa (figure 2.5).

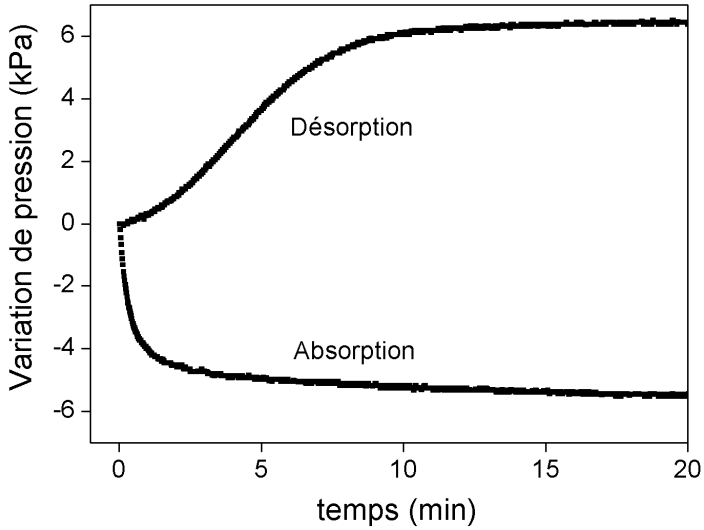


Figure 2.5. Variation de pression dans le porte échantillon à 300 °C durant une absorption à 1MPa et une désorption à 10 kPa initialement.

La mesure est théoriquement isotherme, mais à cause du caractère fortement exothermique (endothermique) de la réaction d'hydruration (de déshydruration), une augmentation ou une diminution significative de la température de l'échantillon a lieu au cours de la mesure. Les cinétiques sont donc modifiées par cette évolution non contrôlée des conditions de réaction.

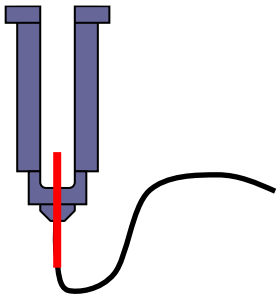


Figure 2.6. Schéma d'un porte-échantillon équipé d'un thermocouple utilisé pour mesurer la dérive en température lors de la réaction d'un échantillon de poudre d'hydrure de magnésium activé avec l'hydrogène.

Un porte échantillon comportant un thermocouple interne a été réalisé pour mesurer l'évolution de la température de l'échantillon au cours de la réaction (figure 2.6).

L'élévation de température induite par l'exo ou l'endothermie des réactions est d'autant plus visible que la masse de l'échantillon, et par conséquent la chaleur à évacuer, est importante. La figure 2.7 compare les mesures de températures réalisées au sein même de deux échantillons de masses différentes (150 et 500 mg) durant l'absorption d'hydrogène à 280 ℃ et 1 MPa, toutes choses égales par ailleurs. Avec 500 mg d'hydrure, la température d'équilibre est quasiment atteinte (T_{eq}(1MPa) = 365 ℃) ce qui fausse totalement la mesure de cinétique.

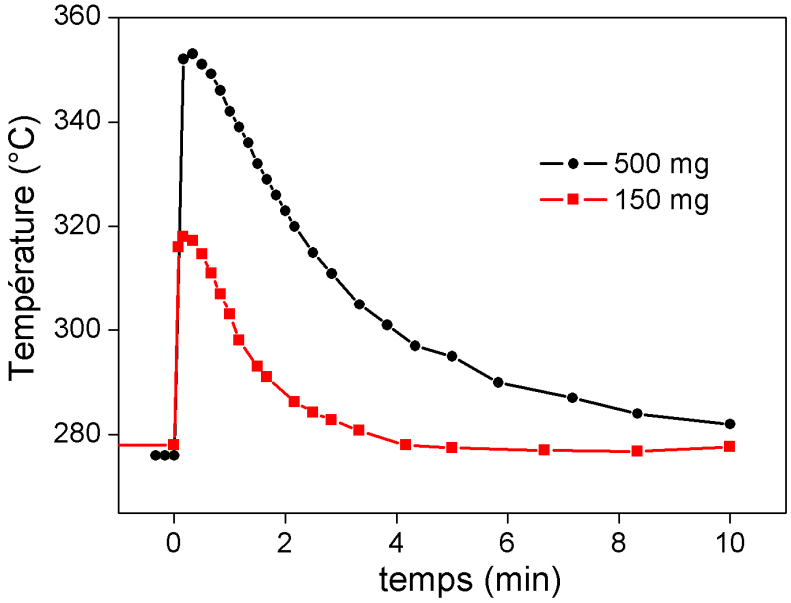


Figure 2.7. Evolution de la température de l'échantillon lors d'une absorption à 280℃ et 1 MPa en fonction de sa masse.

Pour limiter les erreurs liées aux variations de température, les cinétiques présentées par la suite ont été mesurées avec des échantillons de masse inférieure à 100 mg. Un porte-échantillon réalisé spécialement pour réduire à quelques degrés les déviations de température a également été employé. Il est constitué d'une masse d'inox plus importante (120 g) disposant d'une inertie thermique suffisante pour absorber la chaleur de réaction, et possède un volume cylindrique de rayon 4 mm et hauteur 20 mm qui permet d'intensifier les échanges thermiques avec la poudre. A présent, les déviations en température sont inférieures à 10 ℃.

2.3. Elaboration de l'hydrure de magnésium activé

La poudre de magnésium « brute » n'absorbe que très lentement l'hydrogène à des températures supérieures à 350 °C, même lorsqu'elle est finement broyée (40 µm). Cette poudre n'est pas utilisable telle quelle dans un réservoir. Afin d'améliorer les cinétiques de sorption de l'hydrogène, une préparation spécifique de la poudre de magnésium est nécessaire.

L'entreprise MCP-Technologie située à Roman-sur-Isère est spécialisée dans la production de poudre calibrée de magnésium ou d'alliage de magnésium (300 t/mois). Dans le cadre du projet européen Hystory, l'élaboration de la poudre d'hydrure de magnésium activé a été développée à partir des poudres de magnésium prélevées sur la production. L'élaboration est réalisée par co-broyage de l'hydrure de magnésium avec des additifs, afin d'augmenter les cinétiques de sorption. Le procédé avait initialement été proposé par Huot et Al [HUO 99]. L'optimisation du temps de broyage, le type d'additif ainsi que sa quantité ont, en particulier, fait l'objet d'études préalables menées en laboratoire par l'équipe IICE au CNRS à Grenoble [CHA 04, RIV 03, RAN 07]. Cette élaboration a ensuite été adaptée à une production semi-industrielle pour la société MCP Technologie. Le matériau obtenu a fait l'objet en 2005 d'un brevet pris en copropriété entre le CNRS et MCP-T (WO2007096527).

2.3.1. Elaboration de poudre de magnésium

Le magnésium est livré en lingots à l'entreprise. Ces lingots sont réduits en copeaux puis broyés sous atmosphère contrôlée. La poudre de magnésium est ensuite tamisée.

Les poudres les plus fines (granulométrie centrée sur 40 µm) ont un marché très restreint. Une partie de ces poudres est donc utilisée pour l'élaboration de l'hydrure de magnésium activé. Une faible granulométrie initiale de la poudre de magnésium permettra à celle-ci de subir une hydruration préalable assez rapide (quelques heures) avant d'être à nouveau broyée. Cependant l'utilisation de poudres fines est contraignante. Un grand volume de poudre doit être tamisé pour ne récupérer environ que 2 % de poudre fine. De plus, l'oxydation de ces poudres fines est rapide compte tenu de leur grande surface spécifique. Il est donc préférable d'utiliser des poudres fraîchement broyées, sans quoi les performances finales de sorption de l'hydrogène sont diminuées.

2.3.2. Hydruration préalable en autoclave

L'hydruration préalable de la poudre de magnésium est une étape incontournable. En effet, de par sa ductilité importante, le magnésium est difficilement broyable. L'hydrure de magnésium est plus fragile et le broyage de ce matériau est plus efficace pour réduire sa granulométrie et induire des défauts structuraux.

Cette opération d'hydruration préalable est un point critique de la production de poudre d'hydrure de magnésium activé car, le magnésium n'étant pas encore activé, les cinétiques d'absorption sont encore très lentes. Au laboratoire, les cinétiques d'absorption des poudres de 40 µm ont été mesurées à une pression de 3 MPa d'hydrogène et pour différentes températures, à l'aide de l'appareil de type Sievert précédemment présenté (figure 2.8). A 350 °C, le magnésium est totalement hydruré après 1 2 heures. Cette durée passe à 5 h à 370 °C et à 2 h à 400 °C. Il n'est pas possible d'a ugmenter beaucoup plus la température à cette pression car la température d'équilibre est d'environ 425 °C. A MCP-T, l'hydruration est réalisée en autoclave rotative sur des lots d'environs 200 g. Néanmoins, cet autoclave présente des gradients thermiques significatifs, de sorte qu'un temps de réaction de 6 h est nécessaire pour obtenir une hydruration complète du magnésium sous 3 MPa d'hydrogène et avec une consigne à 400 °C.

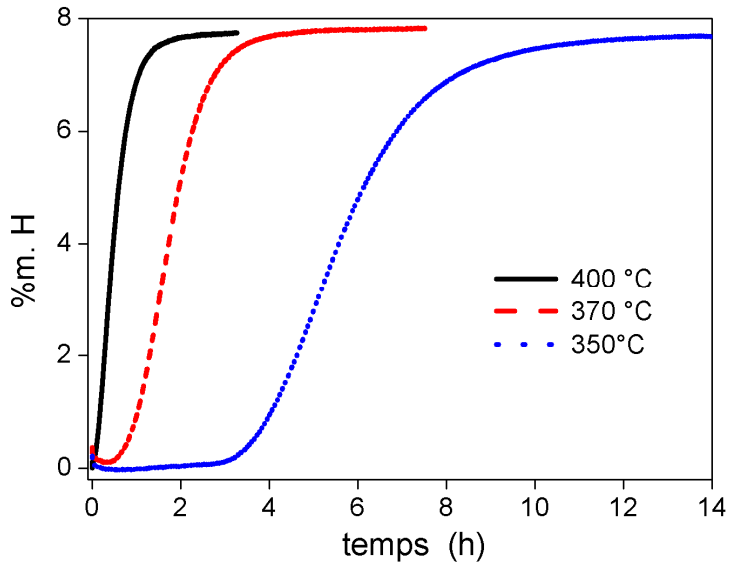


Figure 2.8. Cinétiques d'absorption mesurée sous 3 MPa d'hydrogène à différentes températures par la poudre de magnésium brut (ø 40 µm).

Le taux d'hydruration est déterminé par pesée du lot avant et après traitement dans l'autoclave. Ce taux a évolué au cours de la thèse, avec l'optimisation progressive du procédé. Alors que les premiers lots de poudre étaient hydrurés à 70 %, les lots produits actuellement présentent un taux de l'ordre de 98 %. La valeur du taux d'hydruration est confirmée pour

chaque lot de poudre grâce à une analyse par diffraction des rayons X et par mesure de la quantité d'hydrogène désorbé par la poudre.

2.3.3. Broyage à billes

Un broyeur à billes (ZOZ simoloyer CM20) hautement énergétique (20 kW/h) est utilisé à MCP-T pour broyer l'hydrure de magnésium avec des additifs. Le tambour contient 30 kg de billes d'acier trempé de diamètre 5 mm. Une masse de l'ordre d'un kilogramme de magnésium hydruré est introduit dans le tambour. Les additifs sont introduits sous forme de poudres très fines. Ces additifs utilisés pour activer l'hydrure sont des métaux de transition : soit du vanadium (4 %at.), soit un alliage à base de Ti-V-Cr (4 %at.) (brevet WO2007096527). Après quelques balayages d'argon, le tambour est placé sous atmosphère d'argon hydrogéné. Les billes sont mises en mouvement par des pales tournant à 500 tr/min (figure 2.9).

Figure 2.9. Le broyeur ZOZ ; détail des pales à l'intérieur du tambour.

Afin d'activer la poudre d'hydrure de magnésium, 8 heures de broyage sont nécessaires. La poudre d'hydrure de magnésium activé ainsi produite est alors très fine (figure 2.10) et par conséquent très sensible à l'oxydation. Cette poudre est hautement pyrophorique et doit être impérativement manipulée à l'abri de l'air ou l'humidité. La poudre est donc transférée à travers un système de sas étanche. Le broyeur est mis à nouveau en fonctionnement pour faciliter la mobilité des poudres en direction du récipient. Par la suite, seuls des récipients étanches, de préférence en verre, sont utilisés pour contenir les poudres. Ces bouteilles sont stockées sous atmosphère contrôlée.

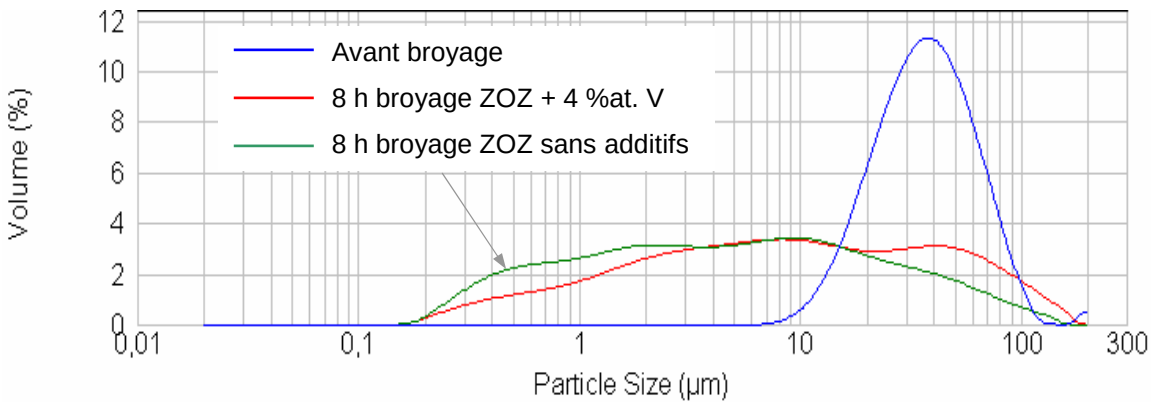


Figure 2.10. Granulométrie des poudres d'hydrure de magnésium avant et après 8 heures de broyage au ZOZ, avec 4 %at. de V et sans additifs.

Grâce notamment à la création d'une microstructure nanostructurée [RAN 07], le broyage de l'hydrure de magnésium permet une augmentation importante des cinétiques de désorption et d'absorption de l'hydrogène [CHA 05]. L'adjonction de métaux de transition lors du broyage augmente encore de manière très significative les cinétiques d'absorption, et surtout de désorption : la figure 2.11 montre les cinétiques mesurées sur des échantillons de poudre broyée à l'aide du ZOZ avec 4 %at. de vanadium et sans aditif à 300℃. Le temps de désorption passe de 40 minutes sans additifs à moins de 3 minutes avec le vanadium. Cependant, la capacité massique de l'hydrure est sensiblement réduite par cet ajout de matière et passe théoriquement de 7,6 à 6,9 %m. d'hydrogène lorsqu'on introduit 4 %at. de vanadium. Dans la pratique, les capacités massiques mesurées sont inférieures à ces valeurs.

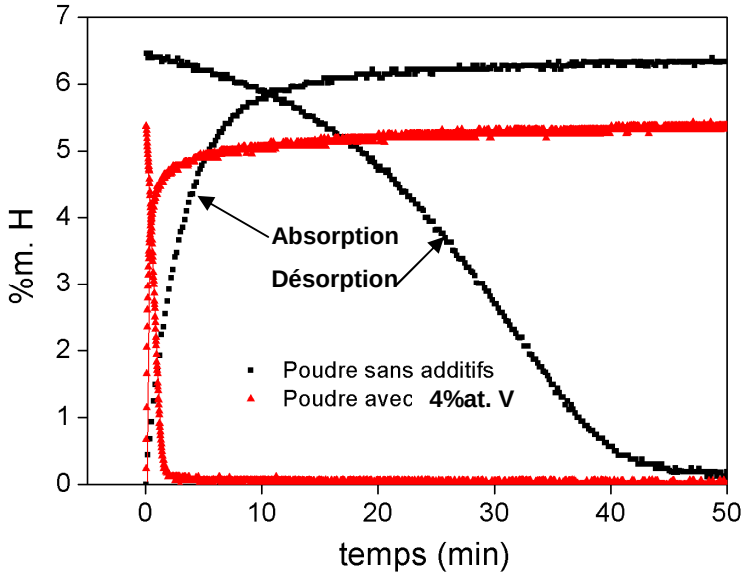


Figure 2.11 . Cinétiques mesurées à 300℃, 1 MPa (a bsorption) et 15 kPa (désorption) sur des poudres d'hydrure de magnésium broyées à l'aide du ZOZ avec 4%at. de vanadium et sans additifs.

Ce procédé d'élaboration mis en œuvre à l'échelle du kg peut être directement transposé à l'échelle industrielle en utilisant des broyeurs de plus grandes capacités. Cependant, il pourrait être intéressant d'envisager d'autres moyens pour l'hydruration préalable du magnésium, notamment la réalisation de l'hydruration du magnésium in-situ sous pression d'hydrogène pendant le broyage au ZOZ avec les additifs [HUO 03].

2.3.4. Les différents lots de poudres

Les conditions d'élaboration ont évolué au cours du temps selon l'origine des poudres broyées à MCP et grâce à l'optimisation de la production de MgH_2 activé. Ainsi, plusieurs lots de poudre activée ont été produits dans différentes conditions expérimentales dans la durée des travaux de thèse. Certains paramètres ont notamment évolué :

- le temps de broyage (8 - 12 heures),
- le type de catalyseur (V. ou alliage à base de Ti-V-Cr 4 %at.)
- le taux d'hydruration du magnésium avant broyage (de 70 à 98 % d'hydrure),
- l'atmosphère de broyage (argon ou argon hydrogéné),
- la quantité de billes dans le broyeur.

Les tests de ces poudres dans des conditions identiques ont montré que le taux d'hydruration du magnésium avant broyage était le paramètre le plus influent. Les cinétiques de désorption sont jusqu'à cinq fois plus rapides lorsque le magnésium est totalement hydruré avant d'être broyé (figure 2.12). L'effet est moins marqué lors de l'absorption. On observe néanmoins un comportement différent des cinétiques. En retenant comme critère de comparaison le taux d'hydruration mesuré à 20 minutes, celui-ci est plus faible pour la poudre la mieux hydrurée préalablement au broyage (figure 2.13), bien que les cinétiques soient plus rapides en début de réaction. Deux types de poudre seront donc différenciés et nommés A (70 % d'hydruration avant broyage) et B (98 % d'hydruration avant broyage). Ces modifications des conditions d'élaboration expliquent pourquoi les cinétiques présentées par la suite peuvent être sensiblement différentes pour des mêmes conditions de température et de pression.

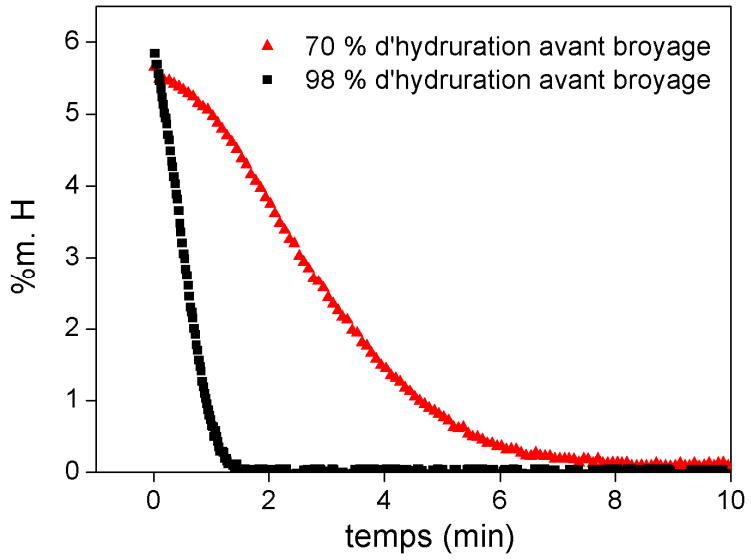


Figure 2.12 . Cinétiques de désorption mesurées à 300℃ et 15 kPa sur des lots élaborés à partir de poudre partiellement et totalement hydrurée avant broyage.

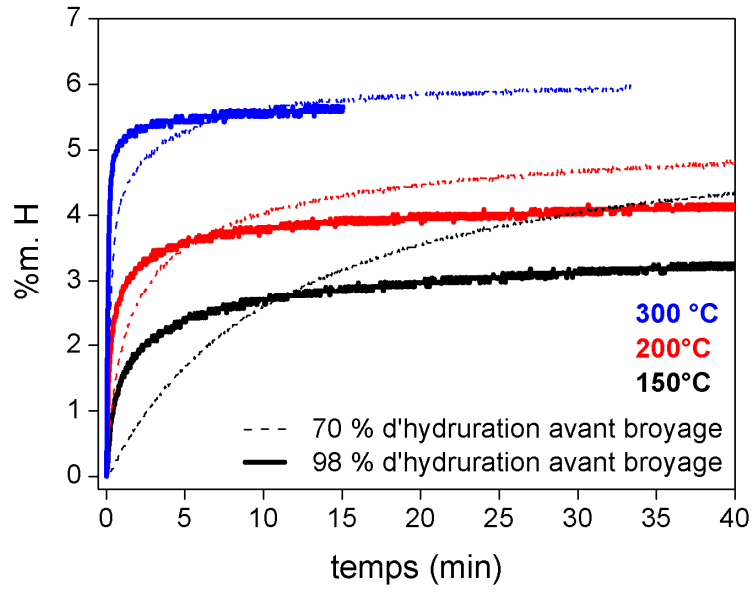


Figure 2.13 . Cinétiques d'absorption mesurées à 1 MPa sur des lots partiellement et totalement hydrurés avant broyage.

2.3.5. Mécanismes de sorption de l'hydrogène

De nombreux phénomènes sont susceptibles d'intervenir dans le comportement physique et réactionnel de l'hydrure de magnésium activé. Dans l'objectif d'étudier un réservoir d'hydrure de magnésium et de modéliser numériquement ce système, Il est important de déterminer quels sont ces phénomènes, les lois qui y sont associées et les différents paramètres de ces lois en fonction de la température, de la pression et du taux d'hydruration. D'autres facteurs sont toutefois susceptibles de modifier les cinétiques de réaction. Le vieillissement de la poudre, son oxydation, le phénomène de recuit ou encore l'influence d'un grand nombre de cycles sur les cinétiques peuvent être autant de limites pour l'utilisation du magnésium activé.

La sorption de l'hydrogène dans un hydrure métallique fait intervenir plusieurs étapes [BLO 97] :

- La fixation des molécules d'hydrogène à la surface du grain, puis leur dissociation. Cette étape est fortement ralentie par la présence d'une couche de passivation, par exemple une couche d'oxyde. La dissociation intervient donc préférentiellement au niveau de sites spécifiques où l'oxydation est moindre. Des dépôts ou agrégats de métaux de transition [HUO 02, CHA 05] à la surface des grains sont utilisés pour faciliter et accélérer cette étape de dissociation. Ces catalyseurs jouent le rôle de « porte d'entrée » dans le grain de magnésium et permettent à l'hydrogène d'éviter la diffusion à travers la couche d'oxyde toujours présente à la surface des grains de magnésium [MAS 90].
- La diffusion des atomes dans l'hydrure.
- La précipitation de la phase hydrure β. La précipitation de l'hydrure se fait dans un premier temps autour de germes ou sites de nucléation. Ces germes vont ensuite croître.

Pour les matériaux ductiles comme le magnésium, le mécanisme généralement admis est qu'une enveloppe d'hydrure se forme d'abord autour du grain. La croissance de cette phase se fait par la progression de l'interface α - β vers le centre du grain [PAR 82, BLO 00]. On parle alors de modèle d'absorption à enveloppe contractante.

Ce dernier phénomène est souvent associé à une absorption lente. De plus, ce mécanisme est très sensible à une modification de la taille des grains et aux micro-déformations et micro-contraintes. Ainsi, le broyage à billes du matériau a deux objectifs : réduire la taille des grains pour limiter les distances de diffusion de l'hydrogène dans l'hydrure et créer une grande densité de défauts et de dislocations au sein des grains. Cette élaboration permet en principe d'éviter la limitation par le mécanisme de progression d'interface.

La désorption de l'hydrogène suit les étapes dans l'ordre inverse de celui de l'absorption.

A chaque étape correspond un modèle de l'évolution du taux d'hydruration en fonction du temps [LI 04]. Le modèle de l'étape limitante est celui qui doit théoriquement décrire le mieux l'évolution réelle de ce taux d'hydruration c'est-à-dire la forme de la courbe de cinétique. Mais le mécanisme limitant peut varier selon les conditions de température et de pression et au cours de la réaction. Pour la désorption, selon l'équipe de J. Huot [LIA 00], le processus de nucléation et croissance de la phase α est limitant pour des températures inférieures à 250 °C. Pour les plus hautes températures, la progression de l'interface α - β est le plus souvent limitante.

Il apparait difficile de donner des résultats fiables et généraux sur les mécanismes limitant les réactions compte tenu des inhomogénéités dans la taille des grains de poudre (0,4 à 40 µm). Il est néanmoins nécessaire de déterminer des lois de comportement phénoménologiques propres à nos matériaux, afin d'alimenter le code de simulation numérique décrivant le comportement des réservoirs (cf. chapitre 5).

La linéarisation des cinétiques d'absorption a été effectuée pour la poudre A sur un domaine de température allant de 200 °C à 350 °C et pour des pressions comprises entre 0,2 et 1 MPa, ce qui correspond au domaine d'utilisation du réservoir (figure 2.14). La linéarisation par une fonction $F(\alpha) = kt$ est bien souvent impossible à réaliser sur toute la durée de la réaction. En effet d'autres phénomènes beaucoup plus lents interviennent presque systématiquement en fin de réaction. Ainsi, la linéarisation de l'absorption est réalisée sur la première partie « rapide » des courbes de cinétique, en prenant comme référence wt_{20} : le taux d'hydruration à 20 minutes.

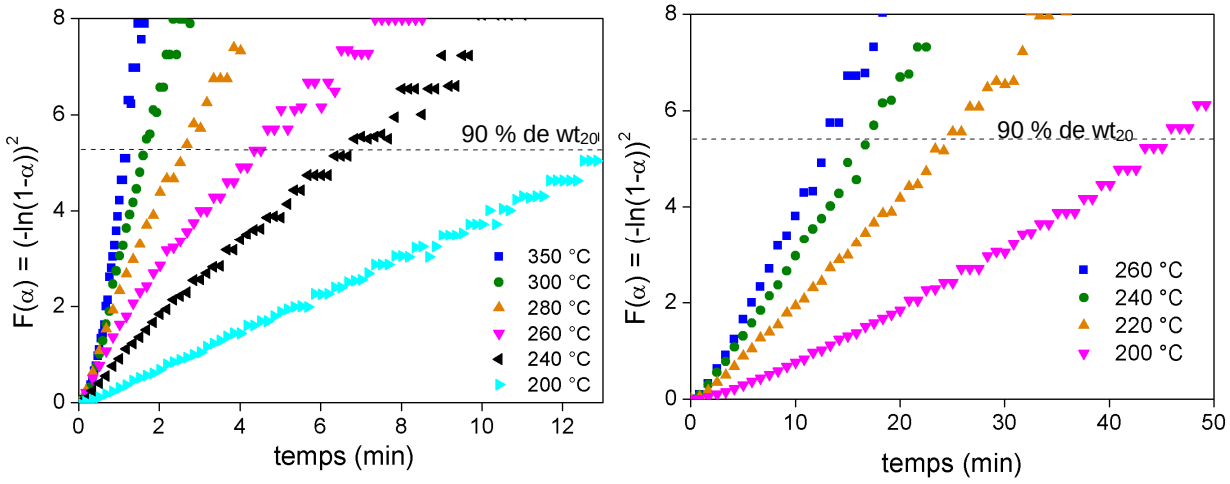


Figure 2.14. Linéarisation des cinétiques d'absorption à 1 MPa (a) et 0,2 MPa (b) avec un mécanisme de nucléation et croissance.

L'équation 2.1 (équation d'Avrami avec un exposant égal à 2) permet la meilleure linéarisation des cinétiques [AVR 39]. Elle correspond à l'étape de nucléation et croissance. Le broyage mécanique et la réduction de taille des cristallites semblent effectivement permettre d'éviter le mécanisme de propagation d'interface, plus lent. La valeur du coefficient de l'équation d'Avrami dépend uniquement du modèle statistique utilisé pour construire l'équation. Il est difficile d'attribuer une signification physique à cette valeur de coefficient.

$$kt = (-\ln(1-\alpha))^2 \qquad (2.1)$$

k : coefficient de cinétique (s^{-1})

t : temps (s)

α : taux d'hydruration (0<α<1)

Une meilleure linéarisation est obtenue avec un coefficient d'Avrami égal à 1 lorsque les conditions d'absorption se rapprochent de l'équilibre (figure 2.15).

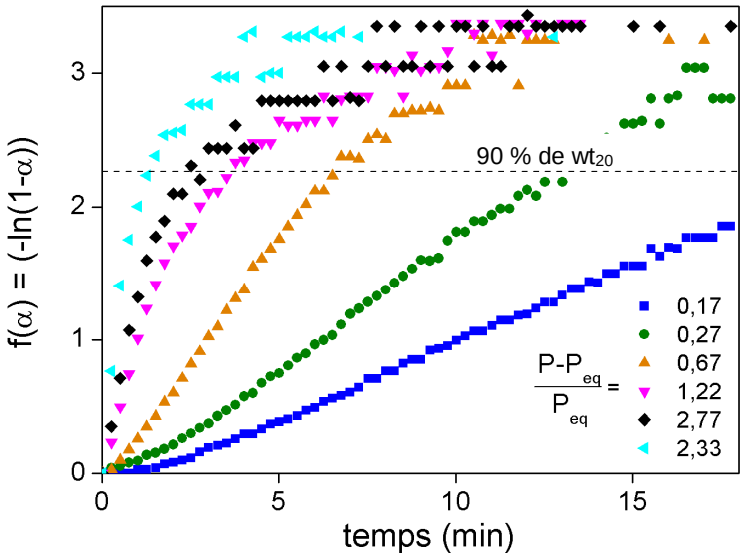


Figure 2.15 . Linéarisation des cinétiques d'absorption à 300℃ à des pressions plus ou moins éloignées de la pression d'équilibre (P_{eq} = 180 kPa).

Les cinétiques de désorption ont elles aussi été linéarisées grâce au modèle de nucléation et croissance. La figure 2.16 présente les résultats obtenus à 15 kPa. L'exposant est ici égal à 1/2.

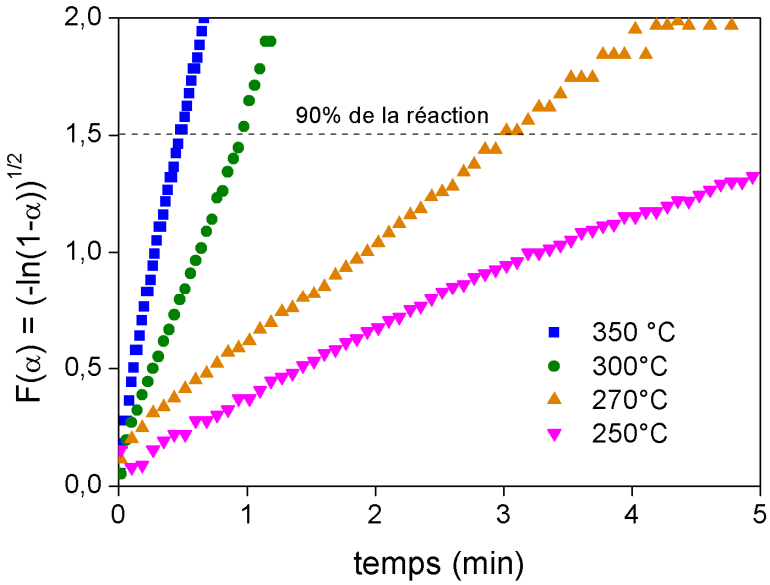


Figure 2.16 . Linéarisation des cinétiques de désorption à 15 kPa avec un mécanisme de nucléation et croissance.

Le cobroyage de MgH_2 avec des additifs permet d'éviter les mécanismes limitants de progression d'interface au profit de ceux de nucléation et croissance, plus rapides, tout au moins dans la première partie de la réaction.

2.3.6. Dépendance en pression d'hydrogène

Les lois qui régissent le mécanisme limitant de la réaction peuvent être exprimées $kt = (-\ln(1-\alpha))^{\vartheta}$ (avec $\theta \in [0{,}5, 1, 2]$), le coefficient k étant lui-même dépendant de la température et de la pression. Afin de déterminer la relation entre k et la pression, la différence entre la pression appliquée et la pression d'équilibre est représentées en fonction des coefficients k mesurés à l'absorption à 300 °C (figure 2.17 a). La relation entre k et $P-P_{eq}$ est linéaire. Le terme $\frac{P - P_{eq}}{P_{eq}}$ est en effet généralement employé pour décrire l'influence de la pression sur la vitesse d'hydruration du magnésium [RON 99, LIA 00]. Le coefficient k peut être exprimé $k(P,T) = Y(T) \cdot \frac{P - P_{eq}}{P_{eq}}$, avec Y(T) variable fonction de la température.

En revanche le terme $\frac{Peq - P}{Peq}$ n'est pas adapté à la désorption : la figure 2.17 b montre que les coefficients k mesurés à 360 °C et à différentes pressions sont proportionnels à $\ln\left(\frac{Peq}{P}\right)$. La loi en pression $k'(P,T) = Y'(T) \cdot \ln\left(\frac{Peq}{P}\right)$ est retenue pour la désorption.

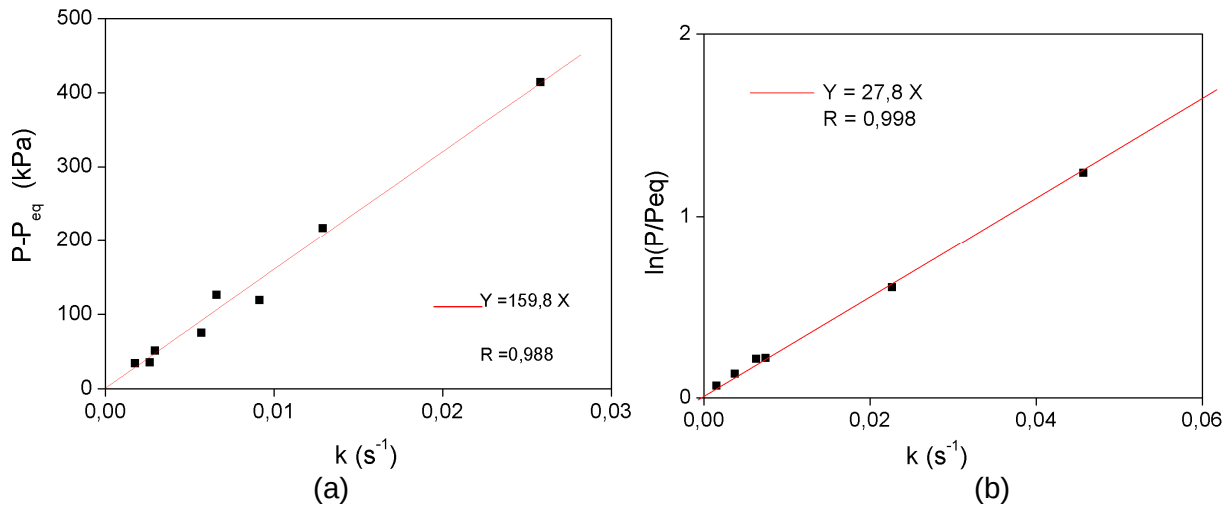


Figure 2.17. P-P$_{eq}$ en fonction du coefficient de cinétique mesuré à 300℃ pour l'absorption (a), $\ln\left(\frac{Peq}{P}\right)$ *en fonction du coefficient de cinétique mesuré à 360℃ pour la désorption (b).*

2.3.7. Dépendance en température

La dépendance en température d'une réaction chimique peut être classiquement explicitée par la loi d'Arrhenius :

$$k(T,P) = k_0 \cdot Z \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \qquad (2.2)$$

où k_0 est une constante et Z est le terme de dépendance à la pression précédemment explicité. Le terme E_a représente l'énergie d'activation de la réaction. Cette énergie d'activation est en particulier celle de l'étape limitant la réaction.

La valeur de k est déterminée pour un ensemble de cinétiques d'absorption mesurées avec la poudre A, à la même pression et à des températures différentes, grâce à l'équation 2.2. Pour ces valeurs de k, la fonction $\ln(k(T,P)) - \ln(\frac{P}{P_{eq}} - 1)$ est tracée en fonction de 1/T. A titre d'exemple, la figure 2.18 présente les résultats obtenus dans une gamme de température comprise entre 200 et 260℃ à 0,2 MPa et 240 et 350 ℃ à 1 MPa. Les points sont alignés selon une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente donnent les valeurs de E_a et de k_0 pour une pression donnée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.2.

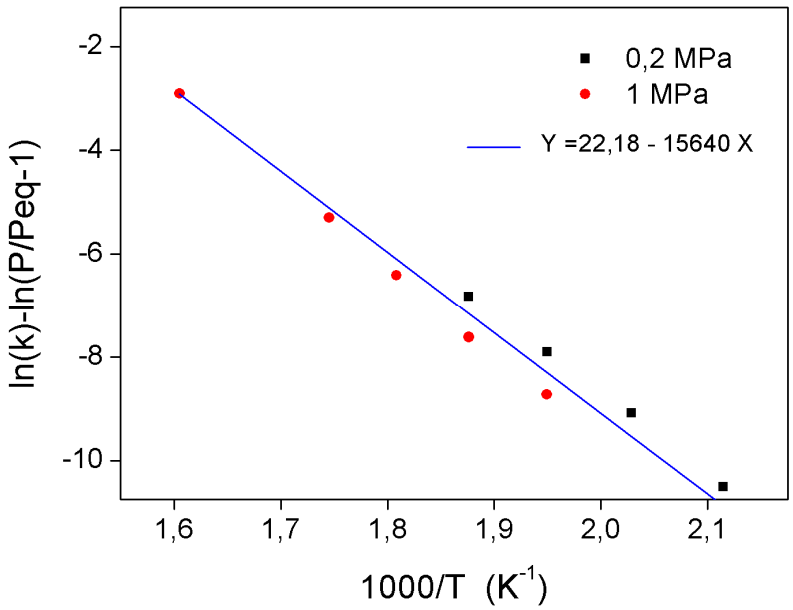


Figure 2.18. Détermination de k_0 et E_a par linéarisation des cinétiques mesurées à l'absorption pour des pressions de 0,2 et 1 MPa.

Pression	Ea (kJ/mol H_2)	k_0 (s^{-1})
0,2 MPa	128	$1{,}14.10^{10}$
1 MPa	132	10^{10}

Tableau 2.2. Coefficient k_0 et E_a mesurés par linéarisation des cinétiques d'absorption.

L'énergie d'activation à l'absorption est peu dépendante de la pression. Sa valeur comprise entre 128 et 132 kJ/mol, reflète l'activation du matériau : pour des poudres de magnésium brut cette énergie est égale à 180 kJ/mol [LIA 99].

De la même façon, l'énergie d'activation à la désorption est déduite de la droite issue de $\ln(k(T,P)) - \ln(\ln(\frac{P_{eq}}{P})) = f(\frac{1}{T})$. La valeur obtenue est de 41 kJ/mol à 15 kPa (valeur comparable à celle de 52 kJ/mol obtenue par Liang et Al. [LIA 99]). Pour des poudres de magnésium brut la valeur de Ea est de 120 kJ/mol. Cela traduit l'efficacité du procédé de co-broyage qui permet de désorber rapidement, même à des températures inférieures à 300 °C. A la désorption, k_0 est égal à $4{,}3.10^9$ s^{-1}.

Afin de mettre en évidence les zones de différentes réactivités, le temps caractéristique de réaction ($t_{réaction} = \frac{1}{k(T,P)}$) a été reporté sur un diagramme pression - température (figure 2.19). Les zones les plus sombres sont celles de moindre réactivité. Ces zones sont essentiellement localisées au voisinage de la courbe d'équilibre : les cinétiques d'absorption

comme celles de désorption diminuent en se rapprochant de la courbe d'équilibre. Au dessus de cette zone d'équilibre, le domaine d'absorption est soumis à l'influence de la température : la réactivité diminue avec celle-ci. Ainsi, à une pression donnée, il existe une zone de température optimale en termes de cinétique, dans laquelle il conviendra de se placer pour absorber l'hydrogène rapidement. A une température donnée, les hautes pressions favorisent toujours l'absorption rapide, les basses pressions favorisent la désorption rapide.

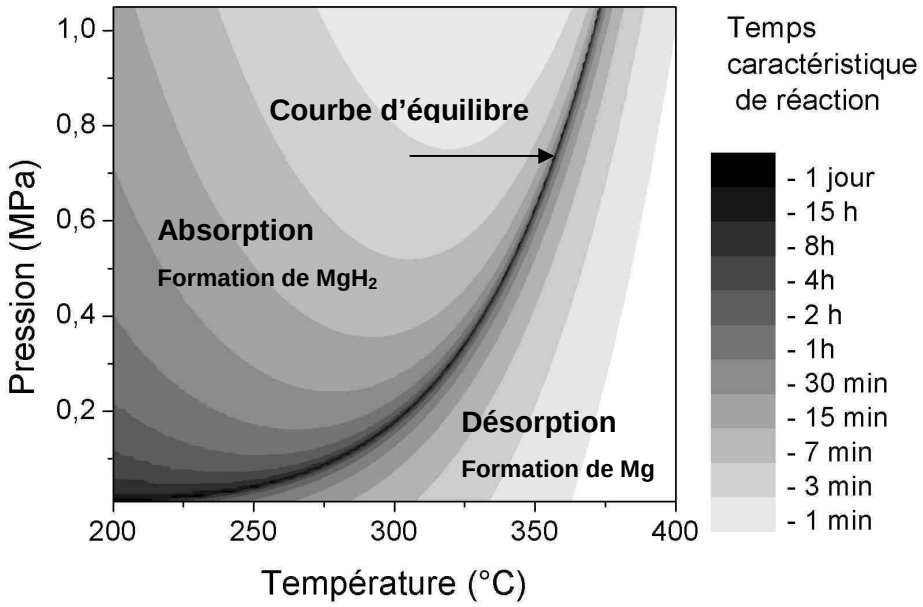


Figure 2.19. Cartographie représentant les temps caractéristiques de réaction sur un diagramme P - T (dans des conditions constantes de température et de pression).

Grâce à la détermination de modèles pour les réactions de sorption, les vitesses de réaction peuvent être exprimées de façon indépendante du temps et fonction uniquement de T, P et du degré d'hydruration grâce aux équations suivantes :

Pour l'absorption et pour une pression suffisamment grande devant la pression d'équilibre ($P > 2 \cdot P_{eq}$) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \cdot \frac{\alpha - 1}{2 \cdot \ln(1-\alpha)} \cdot \left(\frac{P}{P_{eq}} - 1\right) \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \qquad (2.3)$$

Pour l'absorption et dans des conditions proches de l'équilibre ($P_{eq} < P < 2 \cdot P_{eq}$) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \cdot (1-\alpha) \cdot \left(\frac{P}{P_{eq}} - 1\right) \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \qquad (2.4)$$

Pour la désorption, quelle que soit la distance à l'équilibre :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \cdot 2 \cdot (1-\alpha) \cdot (-\ln(1-\alpha))^{\frac{1}{2}} \cdot \ln(\frac{P}{P_{eq}}) \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (2.5)$$

Ces lois vont permettre d'implémenter un code de calcul, présenté au chapitre 5, qui simule le comportement de la poudre dans un réservoir.

2.3.8. Taux maximum d'hydruration

La figure 2.20 présente les cinétiques mesurées à 1 MPa sur la poudre B. Les taux d'hydruration augmentent très rapidement au cours des premières minutes puis n'évoluent plus que très lentement au-delà de 5 minutes. En reportant le taux d'hydruration mesuré à t = 20 minutes en fonction de la température de réaction, on observe un comportement linéaire (figure 2.21). Le taux maximum d'hydruration de 6,5 %m. (taux maximum obtenu également grâce à des mesure de PCT) n'est atteint que pour des températures supérieures à 350℃.

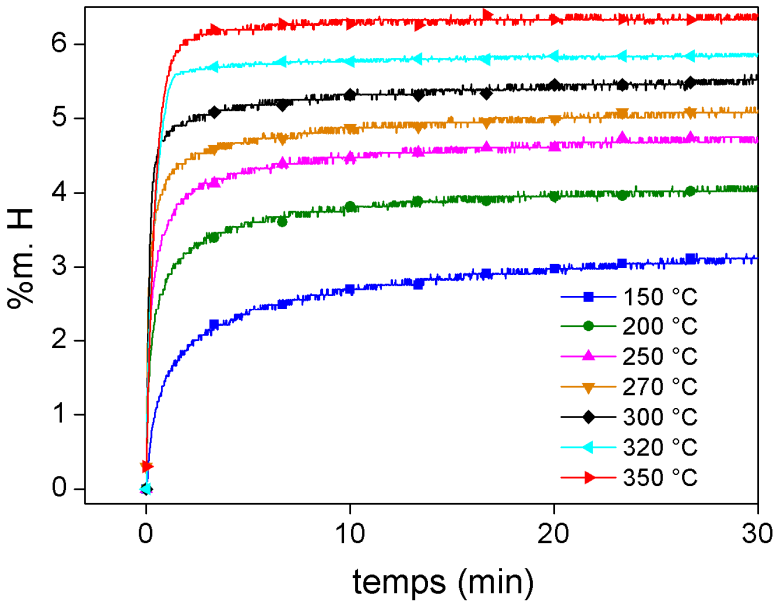


Figure 2.20. Cinétiques d'absorption mesurées à 1 MPa (poudre B).

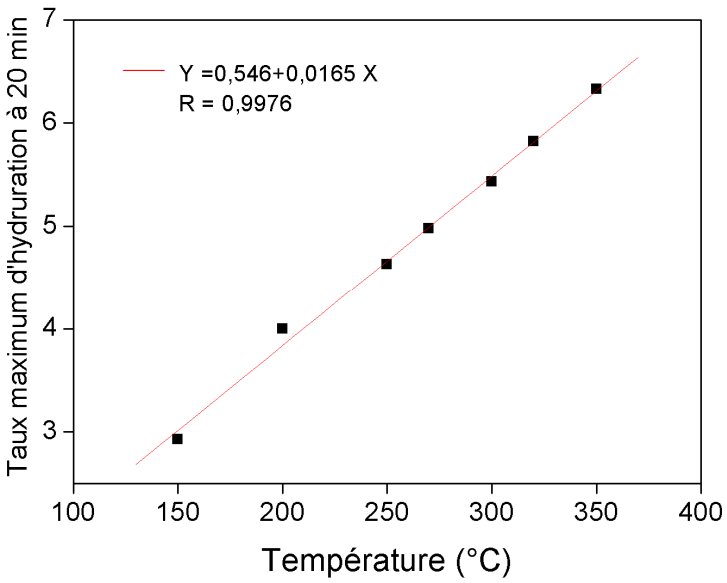


Figure 2.21. Variation du taux d'hydruration mesuré après 20 minutes, en fonction de la température à 1 MPa.

Ce résultat montre qu'une certaine proportion de la poudre ne peut pas être hydrurée rapidement à des températures inférieures à 350 ℃. Un second mécanisme très lent devient limitant en fin de réaction. Ce mécanisme pourrait être celui de diffusion de l'hydrogène à travers l'hydrure ou celui de progression d'interface dans les grains les plus gros. De façon surprenante, ce phénomène est moins marqué lorsque la poudre n'est pas totalement hydrurée avant broyage (cf. figure 2.6). Ce phénomène n'a pas pu être expliqué et des travaux complémentaires doivent être entrepris afin de comprendre comment les conditions d'élaboration du matériau influencent la capacité d'hydruration à une température donnée.

Lors de la désorption, la réaction est totale quelle que soit la température (figure 2.22).

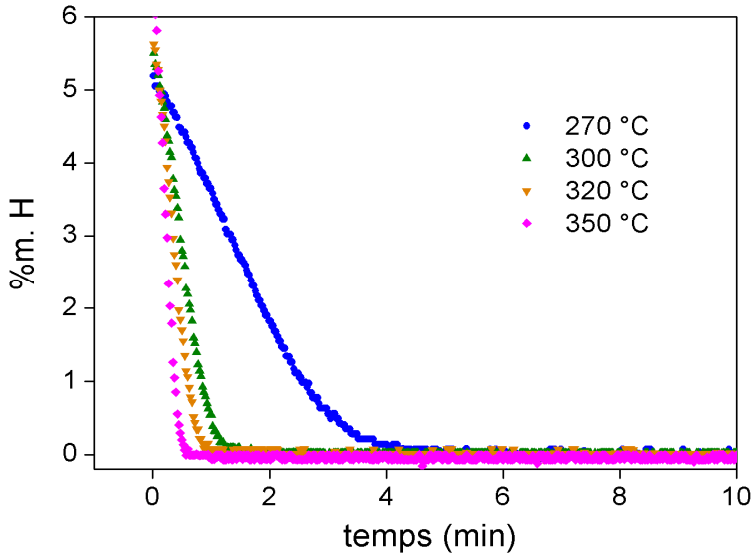


Figure 2.22. Cinétiques de désorption à 15 kPa.

Bien que le principe de co-broyage avec des additifs permette de disposer de poudres présentant des cinétiques très rapides, des recherches doivent encore être menées au niveau des différentes étapes du procédé d'élaboration, de manière à réduire l'influence du mécanisme intervenant en fin de réaction et d'élaborer un matériau ayant une plus grande capacité massique effective de stockage.

2.4. Evolutions et dégradations des propriétés de sorption

L'hydruration du magnésium s'accompagne d'un changement de structure cristallographique et d'une augmentation importante du volume. Le magnésium est très ductile et peu fragile. Les contraintes liées au changement de structure cristallographique ne sont pas suffisantes pour induire des fissurations, en conséquence il ne décrépite pas. Néanmoins, la microstructure des grains de poudre évolue au cours des cycles d'hydruration. On observe ainsi des phénomènes de recristallisation et de croissance cristalline [HUO 99, RAN 07]. D'autre part, comme la plupart des hydrures, le magnésium est sujet à l'oxydation et à la pollution par des espèces chimiques qui se déposent en surface et ralentissent la pénétration de l'hydrogène dans le grain [BOU 02]. Le matériau, ainsi que ses performances en termes de cinétique, vont évoluer dans le temps et, selon les conditions d'utilisation et la pureté des gaz employés, se dégrader plus ou moins rapidement au cours des cycles de réaction [DEH 03].

Il apparait donc primordial d'analyser les phénomènes perturbant les réactions d'hydruration et de déshydruration, et de quantifier les dégradations qu'ils occasionnent.

2.4.1. Cyclage sous hydrogène

2.4.1.1. Premier cycle

Contrairement à d'autres alliages, la poudre d'hydrure de magnésium activé présente des cinétiques d'absorption et de désorption de l'hydrogène très rapides dès les premiers cycles d'hydruration. On observe néanmoins des réarrangements microstructuraux très marqués lors du premier cycle

A l'issue du broyage, la poudre d'hydrure de magnésium activé se caractérise par un diagramme de diffraction RX présentant des pics peu intenses et très élargis (figure 2.23). Ceci traduit le fait que le co-broyage est un procédé hautement énergétique, induisant une réduction importante de la taille des cristallites et une densité élevée de défauts structuraux. Le tableau 2.3 présente la taille des cristallites (formule de Scherrer) en fonction du temps de broyage.

Temps de broyage	Taille des cristallites
15 min	29
30 min	14
1 h	12
5 h	10

Tableau 2.3. Taille des cristallites de MgH_2 calculée avec la formule de Scherrer en fonction du temps de broyage.

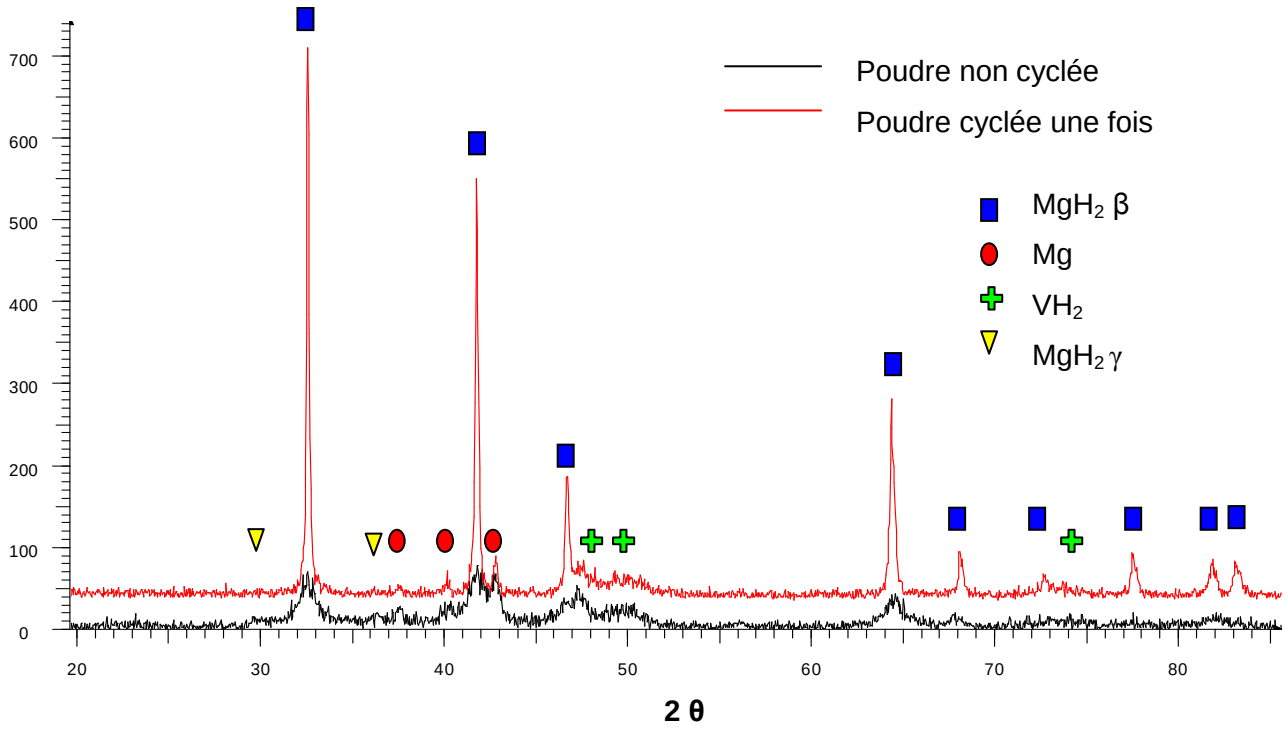


Figure 2.23. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre d'hydrure non cyclée et cyclée une fois.

Après un premier cycle de désorption et d'absorption, le diagramme de diffraction RX révèle au contraire des pics étroits et nettement plus intenses, caractéristiques d'un matériau parfaitement cristallisé. Une étude parallèle menée par microscopie électronique à transmission montre qu'au cours de la première déshydruration, on observe la recristallisation d'une multitude de cristallites de magnésium très bien facettées de plusieurs dizaines de nanomètres (figure 2.24 [RAN 07]).

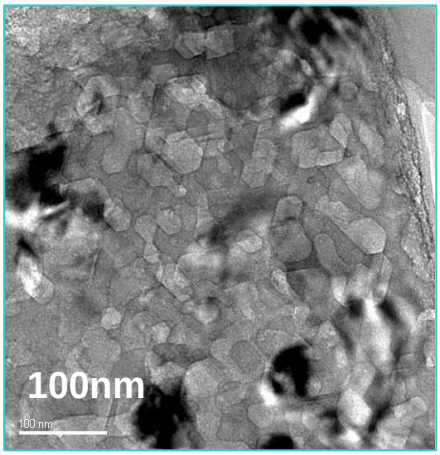


Figure 2.24. Formation de cristallites hexagonales de Mg sous l'impact du faisceau d'électron d'un TEM.

Par ailleurs, on peut noter la présence d'une phase γ dans le diagramme de diffraction de la poudre non cyclée. Cette phase γ est métastable. Elle est générée lorsque la phase β est soumise localement à une pression mécanique supérieure à 2,5 GPa. Les nombreux chocs subis par la poudre au moment du broyage sont à l'origine de sa formation [HUO 99]. Cette phase n'est plus visible sur le diagramme de diffraction après le premier cycle, car elle ne se reforme pas lors de l'absorption suivant la première désorption.

Les modifications microstructurales qui interviennent lors du premier cycle ne diminuent pourtant pas les cinétiques de désorption de façon significative. Les figures ci-dessous montrent les deux premières désorptions mesurées à 300℃ sur des poudres d'hydrure de magnésium broyées, avec et sans additif. La première désorption de la poudre avec additifs se distingue nettement de la suivante par son temps de réaction plus long (2.25 a). En revanche, les cinétiques de la poudre broyée sans additif ont au contraire plutôt tendance à croître bien que les mêmes phénomènes de recristallisation y soient observés par diffraction (2.25 b).

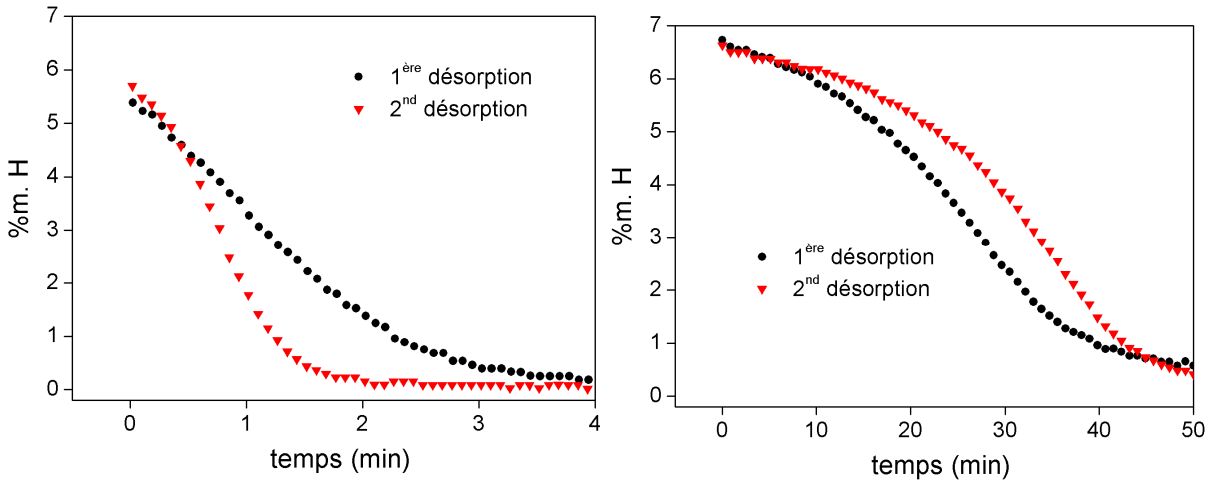


Figure 2.25. Cinétique des premières désorptions à 300℃ et 15 kPa de poudres avec additifs (a), et sans additifs (b).

L'augmentation de la cinétique de désorption de la poudre avec additifs après le premier cycle ne peut donc être attribuée qu'à la présence de l'additif. J. Huot et Al. [HUO 02] montrent que le réseau cristallographique des particules d'additifs à la surface des grains n'est cohérent avec celui du grain de magnésium qu'après la première désorption. Cela peut expliquer la plus grande facilité de l'hydrogène à diffuser du magnésium vers l'additif lors de la seconde désorption.

2.4.1.2. Cycles ultérieurs

Les composés définis ou alliages utilisés pour le stockage de l'hydrogène sont généralement sensibles au phénomène de démixtion par l'hydrogène qui réduit progressivement leur capacité maximale de stockage au fur et à mesure des cycles. Le magnésium étant un élément simple, aucune démixtion n'est possible. La stabilité de l'hydrure de magnésium activé a été vérifiée par Z. Dehouche et Al. [DEH 00] qui ont appliqué 2000 cycles d'hydruration à 300℃ en utilisant de l'hydr ogène très pur (99,9999 %). Une centaine de cycles ont été réalisés au laboratoire avec le matériau élaboré à MCP-T. Au-delà des premiers cycles, aucune évolution des cinétiques n'a été observée, y compris à des températures de l'ordre de 350 ℃.

2.4.2. Exposition à l'air ambiant

Le magnésium, de par son fort caractère réducteur, s'oxyde très facilement. D'après [MAS 90], une couche d'oxyde plus ou moins épaisse est toujours présente à la surface des grains, même dans notre cas, lorsque le matériau a été manipulé sous argon depuis le co-broyage.

Afin d'éviter au maximum l'oxydation des poudres de magnésium activé, l'hydrogène utilisé pour les réactions d'hydruration possède un degré de pureté de 99,9999%, dont les taux d'impuretés sont respectivement : H_2O < 0,5 ppm, O_2 < 0,1 ppm, CO_2 < 0,1 ppm, CO < 0,1 ppm et N_2 < 2 ppm. Ce gaz très pur est aussi très cher. Or l'utilisation de l'hydrure de magnésium activé dans des réservoirs de grandes capacités n'est pas économiquement compatible avec une telle pureté. La sensibilité du matériau, notamment au contact avec l'air, doit être connue afin de choisir une pureté compatible avec l'industrialisation de ce mode de stockage. Des échantillons ont donc été exposés à l'air ambiant pendant différentes durées, de manière à comparer les cinétiques avant et après exposition. Plusieurs comportements ont été mis en évidence selon le taux d'hydruration de la poudre.

2.4.2.1. Exposition à l'air d'échantillons déshydrurés

Après 3 cycles à 300 °C entre 1 MPa et 15 kPa, un échantillon de magnésium activé est exposé à l'air ambiant pendant un mois dans l'état désorbé. Le caractère pyrophorique de la poudre ne se manifeste pas ici car l'exposition à l'air est très progressive. En particulier la poudre n'est pas « brassée » mais laissée au fond d'un récipient. L'analyse par diffraction RX de cet échantillon déshydruré ne montre aucune formation de composé résultant d'une réaction de la poudre avec l'air (figure 2.26).

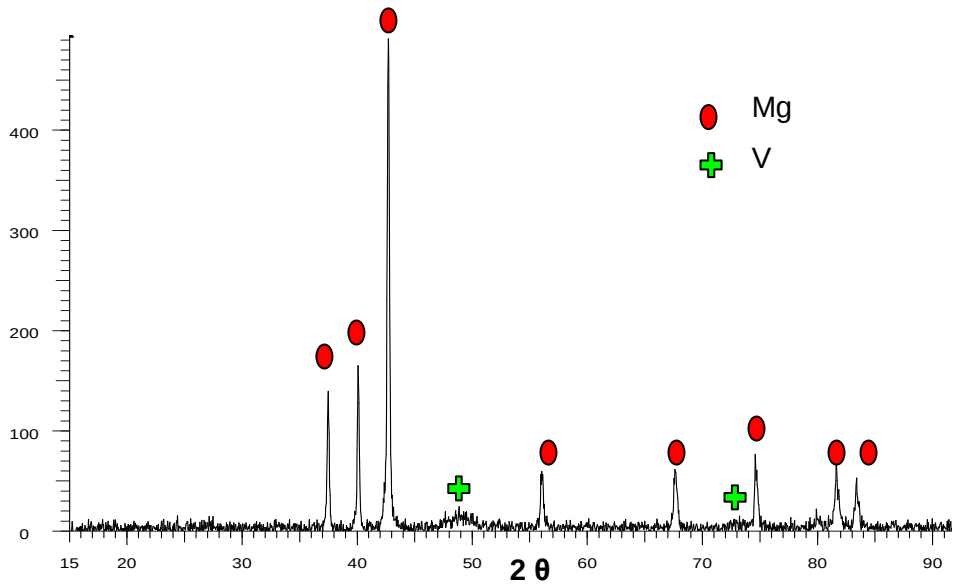


Figure 2.26. Diagramme de diffraction des rayons X de poudre cyclée puis exposée 1 mois à l'air dans l'état désorbé.

Un second échantillon, préalablement cyclé dans les mêmes conditions que précédemment, est exposé durant une heure à l'air. Cet échantillon est ensuite caractérisé par plusieurs cycles d'hydruration dans les mêmes conditions. Les cinétiques de réaction après exposition à l'air sont comparées aux cinétiques initiales en figure 2.27.

L'absorption qui suit l'exposition à l'air est très dégradée : après plus d'une heure le taux d'hydruration est de 5%m. d'hydrogène, alors que l'absorption initiale atteint ce taux après seulement quelques minutes. Néanmoins, dès la désorption suivante et pour les cycles suivants, on observe que les cinétiques de réaction augmentent de façon importante jusqu'à rejoindre pratiquement les cinétiques initiales.

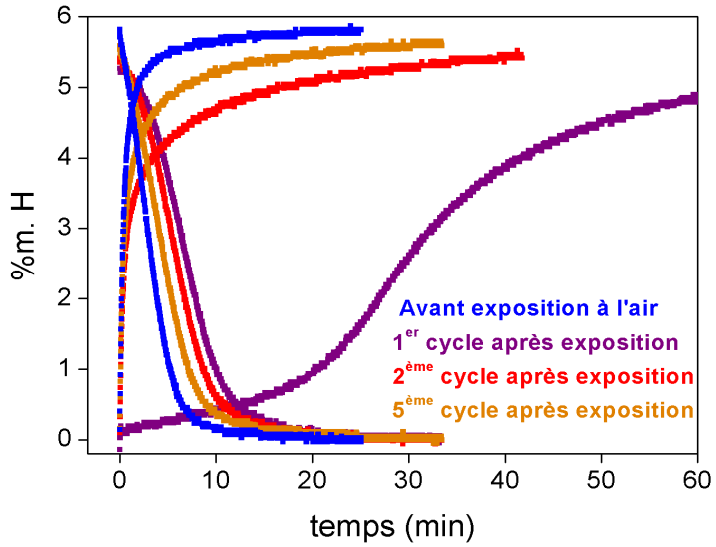


Figure 2.27. Cinétiques à 300℃ entre 1 MPa et 15 k Pa de poudre de magnésium activé et cyclé, avant et après exposition à l'air pendant une heure.

L'air n'a pas endommagé de façon définitive l'hydrure de magnésium puisque la capacité de stockage d'hydrogène ainsi que les cinétiques initiales peuvent être quasiment totalement restaurées après plusieurs cycles d'hydruration.

Ces résultats semblent indiquer qu'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde, invisible aux rayons X car très peu épaisse, passive la surface des grains lors de l'exposition de la poudre à l'air. Au cours de l'absorption d'hydrogène suivant cette exposition, la couche de passivation se fissurerait à cause de l'expansion du grain due à l'hydruration même lente et laisserait à nouveau passer l'hydrogène.

2.4.2.2. Exposition à l'air d'échantillons hydrurés

Un échantillon d'hydrure de magnésium activé est exposé à l'air pendant 1 mois dans l'état hydruré. Une analyse aux rayons X révèle la formation de $Mg(OH)_2$ en quantité importante dans cet échantillon (figure 2.28).

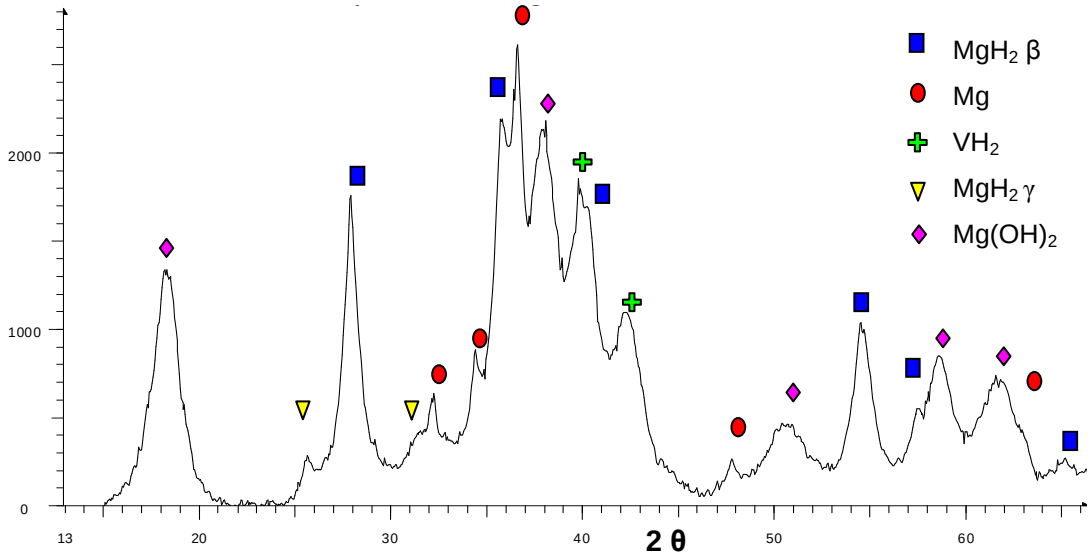
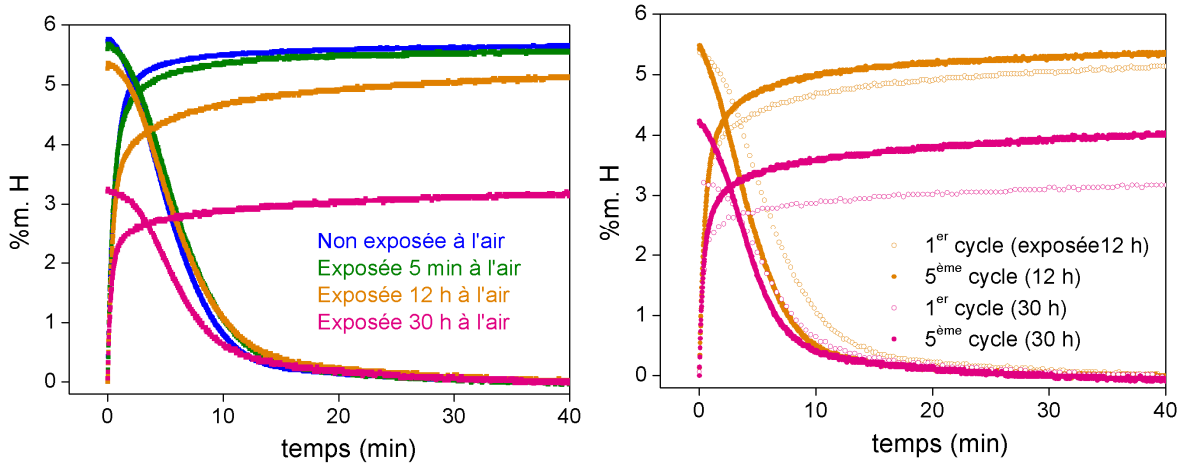


Figure 2.28. Diagramme de diffraction des rayons X de poudre non cyclée et exposée 1 mois à l'air.

Trois échantillons d'hydrure de magnésium activé non préalablement cyclés sont exposés à l'air dans l'état hydruré pendant des durées allant de 5 min à 30 heures. Leurs cinétiques d'absorption et de désorption respectivement à 1 MPa et 15 kPa d'hydrogène et à 300 °C sont comparées à celles d'un échantillon non exposé à l'air (figure 2.29 a). On observe une diminution de la capacité de stockage d'hydrogène du matériau d'autant plus importante que le temps d'exposition est long. Par contre les cinétiques de début de réaction ne sont pas directement affectées.

Après 5 cycles, on observe une légère amélioration de la capacité de stockage du matériau (figure 2.29 b). Le phénomène de restauration est plus limité que lorsque la poudre est exposée à l'air dans l'état déshydruré.



(a) *(b)*

Figure 2.29. (a) : Cinétiques mesurées lors d'un 1er cycle d'hydruration à 300℃ entre 1 MPa et 15 kPa après différents temps d'exposition à l'air ambiant de poudre d'hydrure de magnésium activé.
(b) : Cinétiques mesurées lors du 1er et du 5ème cycle d'hydruration à 300℃ entre 1 MPa et 15 kPa de poudre exposée 12 h et 30 h à l'air

La même expérience a été réalisée avec de la poudre préalablement cyclée et exposée à l'air dans son état hydruré. Les mêmes résultats sont obtenus mais avec toutefois des temps de dégradation plus courts. Ainsi, une poudre cyclée exposée à l'air pendant 1 h présente sensiblement les mêmes dégradations qu'une poudre exposée 12 h avant cyclage.

Les dégradations occasionnées par l'air sur l'hydrure de magnésium activé semblent résulter de la formation d'hydroxyde de magnésium. Alors qu'avec la poudre déshydrurée, l'hydroxyde semble rester localisé en surface des grains. Le fait que la poudre soit hydrurée favorise la formation d'hydroxyde de magnésium dans le volume des grains.

D'une manière générale la poudre non cyclée supporte mieux l'exposition à l'air sans dégradation significative (durant quelques minutes) que la poudre cyclée. En revanche, dans un réservoir ayant fonctionné, il semble préférable de stocker la poudre dans son état déshydruré car en cas de fuite d'air, les cinétiques peuvent être restaurées après plusieurs cycles d'hydruration.

2.4.3. Sensibilité aux recuits

Un réservoir d'hydrure de magnésium doit pouvoir fournir de l'hydrogène à une pression de l'ordre de 0,3 – 0,4 MPa pour alimenter un moteur thermique ou une PAC. Cela suppose que la pression d'équilibre à la température de fonctionnement soit supérieure à 0,4 MPa. Les températures de fonctionnement du réservoir en désorption seront donc supérieures à 340 °C (P_{eq}(340) = 0,4 MPa). L'exposition prolongée à de telles températures peut avoir un impact sur les poudres d'hydrure de magnésium activé. La durée de fonctionnement du réservoir pourrait être alors limitée par une réduction des cinétiques de réaction.

Des échantillons de poudre dans l'état déshydruré ont été portés à haute température durant 100 heures puis cyclés à 300 °C entre 1 MPa et 15 kPa. Aucune dégradation n'a pu être constatée à des températures inférieures à 400 °C, pourvu que l'atmosphère gazeuse des poudres soit « propre » (pas de fuite). La figure 2.30 présente les cinétiques mesurées à 300 °C et 1 MPa - 15 kPa avant et après recuit à 450 °C durant 100 h. Les droites en pointillé correspondent au taux maximum d'hydruration déterminé par une courbe PCT. Les cinétiques ne sont pas modifiées de manière significative par le recuit. En revanche on observe une nette dégradation, qu'il s'agisse du taux d'hydruration après 20 minutes ou du taux maximum d'hydruration déterminé par une mesure PCT. Ces dégradations sont irréversibles, aucun phénomène de restauration n'a été observé au cours des cycles ultérieurs.

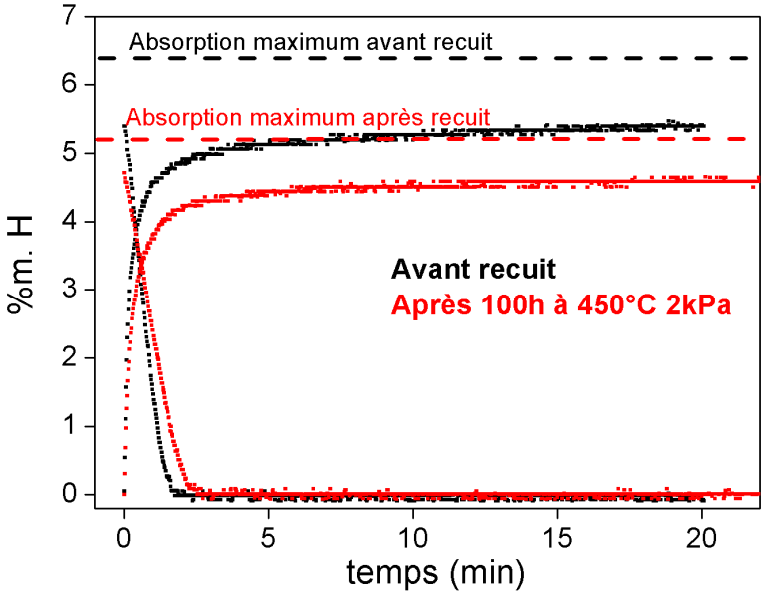


Figure 2.30. Cinétiques mesurées à 300°C entre 1 Mp a et 15 kPa avant et après recuit à 450 °C 100 h.

De simples phénomènes de recristallisation ou de croissance cristalline devraient plutôt induire une diminution des cinétiques et non une diminution du taux maximum d'absorption. Dans la mesure où un diagramme de diffraction X n'a pas permis de mettre en évidence une modification cristallographique ou la création d'une nouvelle phase, une étude au MET des échantillons recuits est nécessaire.

Dans la gamme des températures situées entre 400 et 450 °C, la dégradation est moins prononcée mais pourrait conduire à une diminution importante du taux maximum d'hydruration dans la mesure où la durée de vie d'un réservoir sera très supérieure à 100 h.

Ces résultats montrent donc que les réservoirs d'hydrure de magnésium activé ne devront pas être exposés de façon prolongée à des températures supérieures à 400 °C (voire 380 °C pour plus de sécurité) afin de maintenir constantes les capacités de stockage de l'hydrogène durant toute la durée de vie du réservoir.

2.4.4. Bilan

Certains phénomènes pouvant mener à une dégradation des propriétés de sorption de l'hydrogène des poudres d'hydrure de magnésium activé ont été déterminés. Le cyclage sous hydrogène pur et sec n'influe pas à long terme sur les propriétés de sorption. Les conséquences d'une exposition à l'air dépendent de l'état hydruré ou déshydruré de la poudre. Dans le premier cas, les cinétiques ne sont pas affectées mais la capacité maximale d'absorption est diminuée. Dans le second cas, les cinétiques sont très affectées par l'exposition à l'air mais peuvent être restaurées lors de cyclages ultérieurs. Enfin l'exposition prolongée à des températures supérieures à 400 °C entraine une diminution irréversible du taux maximum d'hydruration du matériau. Dans la pratique, la pression maximum d'alimentation en hydrogène d'un réservoir de MgH_2 devra être inférieure à 1,2 MPa, afin de ne pas dépasser la température d'équilibre de 380 °C à cette pression.

2.5. Propriétés thermiques des poudres activées

2.5.1. Mesures expérimentales

L'un des objectifs de cette thèse est d'étudier le comportement d'un réservoir d'hydrure de magnésium activé notamment à travers une étude numérique. Or, la modélisation du comportement d'un tel réservoir ne peut pas être réalisée sans prendre en considération l'aspect thermique du système. En effet, la forte enthalpie des réactions de sorption engendre des variations de température importantes, modifiant à leur tour les vitesses de réaction. En particulier à l'absorption, la température de l'échantillon augmente et tend à se rapprocher de la température d'équilibre et donc à ralentir fortement la réaction et le chargement en hydrogène. A la désorption, le refroidissement tend également à rapprocher la température du matériau de la température de l'équilibre, ce qui diminue la vitesse de déchargement de l'hydrogène.

Les études menées aux chapitres 4 et 5 vont montrer que la capacité du matériau de stockage à transporter la chaleur de réaction influence directement la vitesse du chargement. La détermination de la conductivité thermique du matériau de stockage apparait fondamentale. Il faut toutefois distinguer la conductivité de la poudre elle-même, c'est à dire celle du réseau de grains, et la conductivité dite effective de l'ensemble gaz + réseau de grains de poudre. La conductivité du réseau de grains est un paramètre « extrinsèque » fortement dépendant de la microstructure mise en place ainsi que de la granulométrie, de la porosité, et du taux d'hydruration. De plus, la conductivité thermique effective est susceptible de dépendre de la température, de la pression d'hydrogène. Les valeurs de conductivité effective des poudres d'hydrures métalliques publiées sont peu nombreuses et varient entre 0,01 et 8 W/m/K [KAP 98, HAH 98].

La mesure de conductivité effective (λ_{eff}) de l'hydrure de magnésium activé en fonction du degré d'hydruration est très délicate : la stabilisation de la poudre dans un degré d'hydruration intermédiaire suppose que la température soit précisément la température d'équilibre correspondant à la pression d'hydrogène. L'équilibre du système est précaire: une petite variation contrôlée de la température (pour créer un flux de chaleur) suffit à activer la réaction dans un sens ou dans l'autre. La chaleur produite ou consommée par la réaction masque alors la variation initiale de température. Certaines techniques comme la mesure en température oscillante (méthode 3 Ω) [KAP 98] permettent de mesurer λ_{eff} en fonction du taux

d'hydruration à condition que les cinétiques d'hydruration soit lentes devant la fréquence des oscillations. Cette méthode très complexe n'a pas été retenue car les cinétiques des poudres étudiées sont trop rapides.

Le système utilisé dans cette étude est composé d'une résistance chauffante (ø 6,5 mm) située au centre d'un cylindre rempli de poudre. Le système est axisymétrique. La longueur du dispositif est supérieure à quatre fois son diamètre pour atténuer les effets de conduction axiale aux extrémités. Trois thermocouples sont disposés de façon précise (± 0,3 mm) sur des rayons différents (r_1 = 3,5mm, r_2 = 12,6 mm, r_3 = 27,2 mm) et à mi hauteur du cylindre (figure 2.31) et mesurent les températures T_1, T_2, T_3. Le système fonctionne en régime permanent et à une pression maximum d'hydrogène de 0,4 MPa.

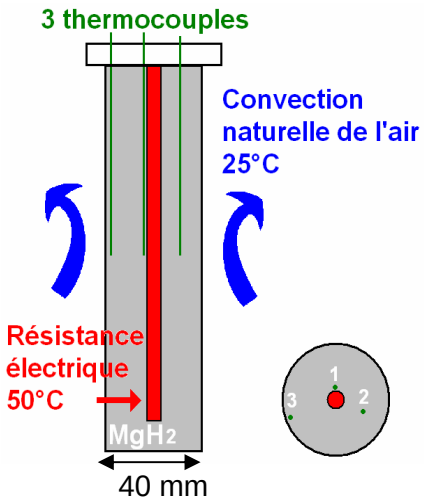


Figure 2.31. Schéma du dispositif de mesure de λ_{eff} de la poudre libre d'hydrure de magnésium.

Connaissant $Q_{élec}$ la puissance thermique dissipée par la résistance chauffante, h (140 mm) sa hauteur et le gradient thermique radial au sein de la poudre, il est possible de calculer, à 15 % près, la conductivité effective (λ_{eff}) selon l'équation 2.6 qui découle de l'équation de la chaleur.

$$\lambda_{eff} = \frac{Q_{élec}}{2 \cdot \pi \cdot h} \cdot \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{(T_2 - T_1)} \qquad (2.6)$$

Les mesures de λ_{eff} présentées en figure 2.32 ont été réalisées en fonction de la pression d'hydrogène à une température de 50° C en moyenne. Deux séries de mesures ont été réalisées sur des poudres hydrurées : l'une sur une poudre d'hydrure de magnésium « brut » (non broyée au ZOZ) et l'autre sur une poudre activée.

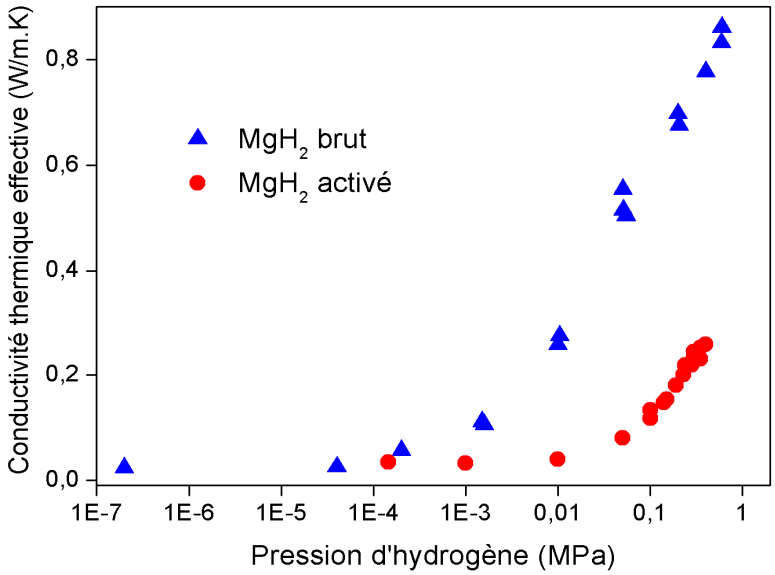


Figure 2.32. Conductivité thermique de poudre d'hydrure de magnésium brut ou activé en fonction de la pression d'hydrogène.

La conductivité thermique des poudres d'hydrure de magnésium activé et brut sont égales respectivement à 0,04 et 0,03 W/m/K sous vide (10^{-7} MPa). Ces valeurs sont extrêmement faibles. A titre de comparaison, le magnésium métallique « massif » possède une conductivité thermique de 156 W/m/K. Lorsque la pression augmente, la conductivité effective des poudres reste indépendante de la pression d'hydrogène jusqu'à une valeur seuil au-delà de laquelle elle augmente rapidement. Les valeurs seuil sont respectivement 30 kPa et 1 kPa pour la poudre activée et brute.

Le dispositif expérimental ne permettant pas d'effectuer des mesures de conductivité à des pressions supérieures à 0,6 MPa, il n'a pas été possible de mettre en évidence le phénomène dans sa totalité, néanmoins, le changement de pente a été attribué à l'effet Knudsen : pour les plus faibles valeurs de pression, la conductivité mesurée est celle du réseau de grain, le gaz n'assurant pas de transport de chaleur. Lorsque la pression augmente, le libre parcours moyen du gaz diminue et devient comparable à la taille des pores de la poudre. L'hydrogène devient capable de transporter la chaleur et la conductivité thermique augmente.

Le nombre de Knudsen qui exprime le rapport entre la taille des pores et le libre parcours moyen du gaz s'écrit:

$$K_n = \frac{k_b T}{\sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2 P L} \qquad (2.7)$$

σ : diamètre de la particule de gaz (0,28 nm pour H_2)

P, T : Pression et température absolue

L : longueur caractéristique dans la poudre (diamètre des grains ou des pores)

k_b : Constante de Boltzmann

En considérant que la transition intervient à 30 kPa pour la poudre activée (K_n=1), le nombre de knudsen égal à 1 conduit à une taille de pores de 0,3 µm. Cela est cohérent avec la taille moyenne des grains centrée sur 1 µm. De la même façon, le calcul de la taille des pores de la poudre brute conduit à 20 µm ce qui est cohérent avec la taille moyenne centrée sur 40 µm des grains de cette poudre.

Cette mesure révèle une caractéristique importante du comportement du matériau dans un réservoir de stockage : la diffusion de la chaleur de réaction sera d'autant plus difficile que la pression sera faible et que la poudre sera fine. En particulier, la désorption à une pression d'hydrogène inférieure à la pression atmosphérique pourrait être envisagée pour réduire la température de fonctionnement d'un réservoir, mais elle serait très pénalisante en termes de comportement thermique.

2.5.2. Mesure indirecte

La mesure de conductivité thermique effective dans les conditions réelles de réaction, c'est à dire à 300 °C, n'a pas été directement possible avec le système précédent. En revanche, λ_{eff} a pu être évaluée dans ces conditions par ajustement paramétrique grâce à une méthode instationnaire expérimentale et un modèle numérique simulant cette méthode d'un point de vue purement thermique.

L'expérience est réalisée dans un réservoir cylindrique détaillé dans le chapitre 4. Ce réservoir contient une poudre d'hydrure de magnésium activée dans l'état hydruré. Ce réservoir, initialement à 20 °C, est porté à 300 °C grâce à des résistances chauffantes externes. La pression d'hydrogène y est maintenue stable à 0,3 MPa. Les conditions de désorption de l'hydrure n'étant jamais réunies, aucune réaction n'a lieu.

Lors de la montée en température du réservoir, un gradient thermique apparait dans la poudre puisque le centre se réchauffe avec un retard par rapport aux parois (figure 2.33). Ce gradient dépend uniquement de la diffusivité thermique $\alpha = \frac{\lambda_{eff}}{\rho Cp}$. Connaissant la capacité calorifique de la poudre et sa masse volumique, il est possible de déterminer λ_{eff}.

La simulation de la montée en température du réservoir prend pour condition limite l'évolution de la température de la masse d'aluminium entourant le réservoir. Des simulations successives permettent d'ajuster progressivement la valeur de la conductivité thermique pour mettre en cohérence la simulation et l'expérience (figure 2.34).

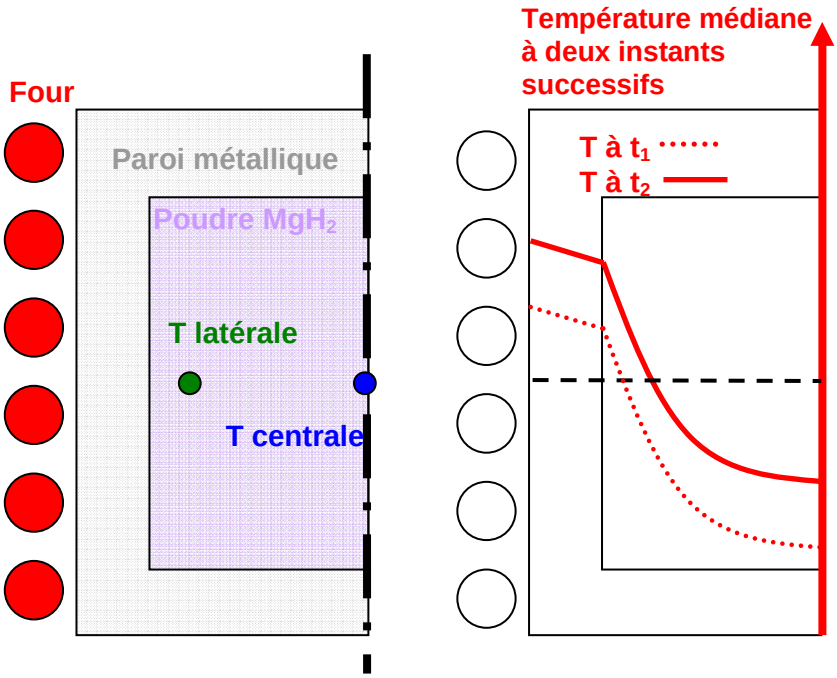


Figure 2.33. Configuration du réservoir et distribution spatiale des températures lors du chauffage du réservoir d'hydrure de magnésium activé sans réaction chimique.

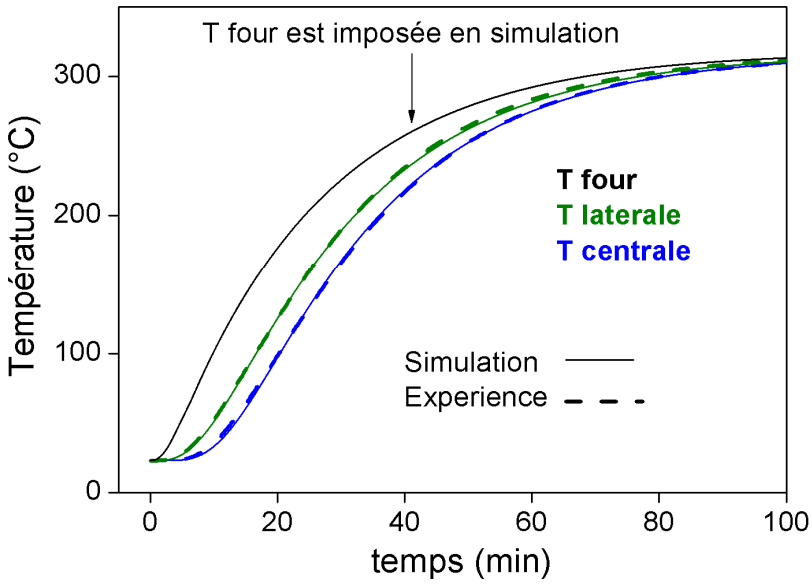


Figure 2.34. Montée en température expérimentale et simulée d'une masse de poudre d'hydrure dans un réservoir.

Une conductivité thermique effective de 0,48 ± 0,1 W/m/K conduit au meilleur accord à entre simulation et expérience pour une pression moyenne de 0,3 MPa et des températures situées entre 100 et 200 °C. Cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue à plus basse température par la mesure directe. Cela peut sembler étonnant car la conductivité des métaux diminue lorsque la température augmente. Les imprécisions sur le Cp de l'hydrure et sur la position des thermocouples peuvent expliquer cette différence de valeur. La poudre contenue dans le réservoir ayant préalablement été cyclée plusieurs fois, la recristallisation des cristallites et surtout le frittage des poudres peuvent également expliquer une augmentation de la conductivité thermique effective dans le réservoir.

2.5.3. Conclusion

Deux mesures de conductivité thermique effective sous hydrogène ont été réalisées, montrant d'une part que la conductivité de la poudre d'hydrure de magnésium brut est très faible (inférieure à 1 W/m/K à 0,4 MPa). D'autre part, les mesures montrent que le procédé de co-broyage réduit encore la conductivité des poudres (plus faible granulométrie). Enfin les mesures indirectes réalisées conduisent une conductivité légèrement supérieure qui pourrait traduire un début de recristallisation ou de frittage des poudres. Néanmoins, la conductivité mesurée reste faible (0,5 W/m/K à 0,3 MPa).

Par la suite, il apparait important de déterminer plus précisément l'influence du cyclage des poudres, du degré d'hydruration, de la porosité et du vieillissement de la poudre sur la conductivité thermique effective du matériau, afin d'obtenir des valeurs représentatives de la conductivité thermique réelle dans un réservoir d'hydrure de magnésium activé et de son évolution.

2.6. Conclusions

Les cinétiques très rapides de sorption de l'hydrogène par le magnésium sont obtenues par le cobroyage de poudre d'hydrure avec des métaux de transitions. Les lois thermodynamiques et cinétiques permettant d'implémenter un code numérique (chapitre 5) ont été déterminées. Aucune dégradation n'a été observée lors du cyclage des poudres entre 300 et 350 °C. Néanmoins, un hydrogène très pur a été u tilisé. D'un point de vue pratique, il apparait nécessaire d'évaluer la dégradation des propriétés de sorption en fonction de la pureté des gaz utilisés, étant donné que les propriétés de sorption sont sensibles à diverses pollutions, notamment à l'oxygène et l'humidité de l'air.

Une première mesure de la conductivité thermique effective de la poudre d'hydrure de magnésium activée montre que cette conductivité est très faible et révèle l'importance de la pression d'hydrogène sur ce paramètre. L'amélioration de la conductivité thermique de la poudre d'hydrure de magnésium apparait indispensable. En effet l'évacuation de la chaleur devient rapidement un point critique lors de la réaction exothermique d'hydruration d'une masse de poudre supérieure à quelques grammes. Le prochain chapitre sera donc consacré à l'amélioration de la conductivité thermique du matériau de stockage.

3. Hydrure de magnésium compacté

3. Hydrure de magnésium compacté 65

3.1. Introduction 67

3.2. Réduction de la porosité 68

3.2.1. Mise en forme 68

3.2.2. Propriétés cinétiques et thermodynamiques 69

3.3. Amélioration des propriétés thermiques 71

3.3.1. Mélange avec du graphite 71

3.3.2. Mesures de conductivité thermique 72

3.4. Diffusion du gaz dans le matériau compacté 77

3.4.1. Loi théorique 77

3.4.2. Dispositif expérimental 79

3.4.3. Résultats expérimentaux 80

3.5. Dilatation des disques de matériau compacté 84

3.5.1. Dilatation thermique 85

3.5.2. Dilatation au cours d’un cycle d'hydrogénation 87

3.5.3. Frittage et cyclage en température 89

3.5.4. Cyclage en hydruration 89

3.5.5. Exposition à l'air 90

3.5.6. Conclusion 92

3.6. Conclusions 93

3.1. Introduction

La réaction d'absorption de l'hydrogène par l'hydrure de magnésium activé s'accompagne toujours d'une libération importante de chaleur qui tend à augmenter la température du matériau jusqu'à la température d'équilibre. La réaction d'absorption est alors bloquée et ne se poursuit qu'à la condition que cette chaleur soit évacuée. Lors de la désorption, la consommation de chaleur abaisse la température jusqu'à la température d'équilibre. Il faut cette fois fournir de la chaleur au matériau pour qu'il puisse désorber.

Pour une masse de poudre d'hydrure de magnésium activé supérieure à quelques milligrammes, les transferts thermiques à travers le matériau de stockage limitent donc la réaction de sorption de l'hydrogène. A titre d'exemple, le temps de chargement d'un réservoir de 100 g de d'hydrure activé peut ainsi atteindre plusieurs heures, alors que les cinétiques de réaction devraient permettre une hydruration total en quelques minutes. Par conséquent, il est fondamental d'améliorer les transferts thermiques au sein de la poudre d'hydrure de magnésium activé pour permettre une évacuation ou un apport rapide de la chaleur de réaction.

Dans le chapitre précédent, la conductivité thermique effective de la poudre activée a été mesurée et sa valeur est inférieure à 0,5 W/m/K. Avec une telle conductivité thermique, l'utilisation de l'hydrure de magnésium activé pour le stockage de l'hydrogène apparait très difficile. Ce chapitre est donc consacré à la mise en œuvre d'un procédé permettant d'augmenter la conductivité thermique de la poudre d'hydrure de magnésium activé.

D'autre part, la capacité volumique théorique de l'hydrure de magnésium est de 110 kg d'hydrogène par mètre cube de matériau. En pratique, l'adjonction de catalyseur, mais surtout la forte porosité de la poudre activée (ε = 0,77), réduisent cette capacité à 25 kgH/m^3. Cette faible capacité volumique pourrait remettre en question la pertinence du choix de l'hydrure de magnésium comme matériau de stockage de l'hydrogène. Un matériau de forte porosité implique en effet :

- l'augmentation du volume des réservoirs, d'où une augmentation de l'épaisseur des parois et du poids des réservoirs,
- l'augmentation des distances de diffusion de la chaleur au sein de la poudre jusqu'à un échangeur, d'où un ralentissement du chargement et du déchargement,
- une manipulation et un conditionnement de la poudre plus contraignants.

La seule façon d'augmenter significativement la capacité volumique de stockage de la poudre d'hydrure de magnésium activé est de diminuer la porosité de cette poudre.

3.2. Réduction de la porosité

3.2.1. Mise en forme

La réduction de la porosité implique de comprimer la poudre. Plusieurs modes de compression sont envisageables. La compression uniaxiale, plus facile à mettre en œuvre, a été retenue. Le laboratoire disposait de trois moules ou matrices de diamètre 10, 80 et 100 mm, permettant de compacter la poudre d'hydrure sous la forme de disque. Concrètement, les surfaces de la matrice dans laquelle est pressée la poudre sont préalablement lubrifiées à l'aide d'un mélange d'acide stéarique et d'acétone, le remplissage de la matrice et la mise en place du piston se faisant en boîte à gant. L'ensemble est ensuite placé sous une presse hors de la boîte à gant, l'ajustement des différentes pièces assurant un isolement satisfaisant de la poudre avec l'air. Le matériau est compressé avec une pression variant de 0,1 à 10 t/cm^2. Le disque de matériau compacté ainsi formé est ensuite évacué de la matrice en boîte à gants ou, à défaut, en l'exposant le moins longtemps possible à l'air. La relaxation élastique des contraintes de compression conduit à une augmentation du diamètre du disque au moment du démoulage d'environ 0,8% sous 10^8 Pa, soit 1t/cm^2.

Les disques d'hydrure de magnésium activé sont solides, d'un aspect lisse et sombre. Etant donné que le matériau compacté ne peut plus être dispersé, brassé ou versé, il perd son caractère pyrophorique. Un échauffement de ce matériau est tout de même perceptible lorsqu'il est exposé à l'air, mais aucune inflammation spontanée n'intervient. Cela représente un très gros avantage en termes de sécurité, dans la perspective d'une production industrielle.

La masse volumique du matériau compacté est déterminée par pesée et mesure des dimensions. Elle est présentée figure 3.1 en fonction de la pression de mise en forme. La porosité est calculée à partir de la masse volumique apparente du matériau et de la masse volumique théorique des éléments massifs constituant le matériau.

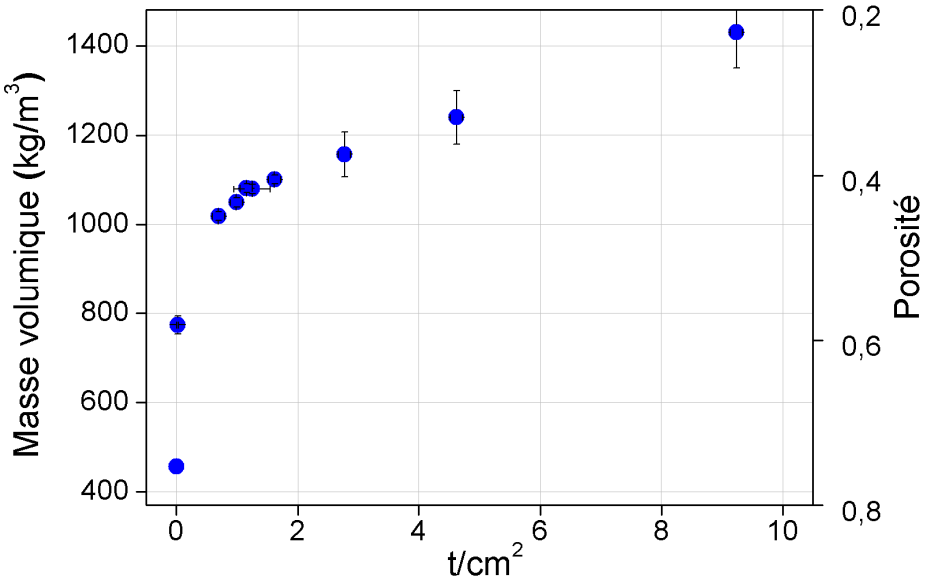


Figure 3.1. Masse volumique et porosité de l'hydrure activé sous différentes pressions uniaxiales.

On remarque qu'au delà de 2 t/cm^2, la masse volumique n'augmente plus qu'au prix d'une forte augmentation de la pression. La pression optimale pour réduire la porosité semble être située vers 1 t/cm^2. Par la suite, cette valeur de pression a été adoptée pour tous les résultats présentés dans ce mémoire de thèse. La densité du disque est alors de 1,05 et la porosité égale à 0,44. La capacité volumique de stockage de l'hydrogène est ainsi plus que doublée. Elle est de 61 kgH/m^3, valeur proche de celle de l'hydrogène liquide (71 kg/m^3).

3.2.2. Propriétés cinétiques et thermodynamiques

Les contraintes internes dues à l'hydruration dans les grains de poudre sont responsables des différences observées entre les courbes de PCT isothermes idéales et réelles. Les contraintes macroscopiques induites par la compression uniaxiale de la poudre à 1 t/cm^2 (10^8 Pa) sont susceptibles d'entrainer également une modification de ces courbes PCT. W. Klose et V. Stuk [KLO 95] observent notamment qu'une augmentation des contraintes internes modifie légèrement la pression d'équilibre du système.

Les diagrammes PCT d'une poudre libre et du matériau compressé à 1 t/cm^2 ont été enregistrés à 300 °C. Aucune modification de la pre ssion du plateau d'équilibre n'a pu être constatée étant donnée la précision de la mesure.

L'influence éventuelle de la compression sur les cinétiques a également été étudiée. Un disque d'hydrure activé de 10 mm de diamètre et la même masse de poudre libre ont été cyclés à 300 ℃ entre 1MPa et 15 kPa. Les cinétiques obtenues en figure 3.2 sont quasiment identiques.

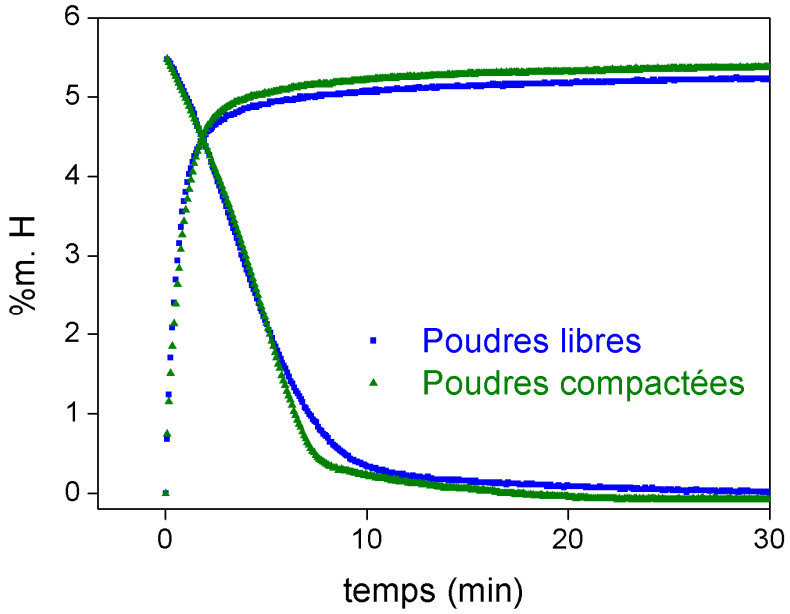


Figure 3.2. Cinétiques mesurées à 300 ℃ entre 1 MPa et 15 kPa sur le matériau compacté et sur la poudre libre.

La compression des poudres d'hydrure de magnésium ne modifie pas les phénomènes limitant les cinétiques d'absorption et de désorption de l'hydrogène.

3.3. Amélioration des propriétés thermiques

3.3.1. Mélange avec du graphite

La faible capacité volumique de l'hydrure de magnésium activé représentait un handicap pour son utilisation. Cette capacité a été augmentée par une réduction de la porosité. En revanche, la très faible conductivité thermique de ce matériau reste un point particulièrement critique, notamment pour obtenir des vitesses de réaction rapides dans un réservoir d'hydrure.

La compression de la poudre entraine un rapprochement des grains de poudre d'hydrure et un meilleur contact thermique entre eux. Une augmentation de la conductivité est donc prévisible. Néanmoins, le matériau est toujours soumis à l'effet Knudsen, qui réduit la conductivité à faible pression, d'autant plus que la taille des pores a été réduite avec la compaction. En collaboration avec le laboratoire PROMES à Perpignan [PY 01], une solution a été proposée pour augmenter la conductivité thermique de l'hydrure activé : l'introduction de Graphite Naturel Expansé (GNE), le graphite étant un très bon conducteur de la chaleur. Cette solution avait déjà été envisagée pour les applications de pompe à chaleur à hydrures métalliques [HAN 98] puis avec des alliages du type $LaNi_5$ pour le stockage de l'hydrogène [KIM 01, KLE 04]. Cependant, l'utilisation du GNE avec cet alliage ne permet pas de réaliser un matériau compacté homogène, du fait de la trop grande différence de densité entre ces deux matériaux [ROD 03, ALP 05]. Le GNE est une forme de graphite qui possède une très faible densité volumique (3 kg/m^3). Il est composé de filaments ou vermicules de quelques millimètres de long. Les premiers essais ont été réalisés à partir de GNE élaboré par le laboratoire PROMES, puis le GNE a été commandé à la société SGL Carbon pour les essais à plus grande échelle. La fabrication du GNE consiste à insérer de l'acide sulfurique entre les plans atomiques du graphite [KIM 01]. Le composé est ensuite chauffé à haute température (entre 600 et 900 °C), ce qui provoque la sublimation des composés d'insertion et l'expansion du graphite par l'écartement des plans atomiques. La structure "en accordéon" du GNE témoigne de cette expansion (figure 3.3).

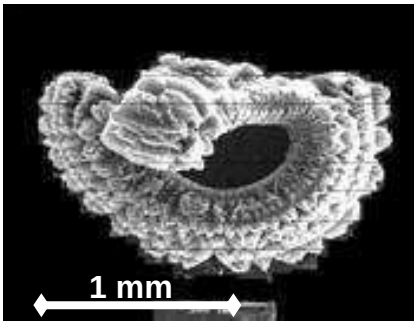


Figure 3.3. Photographie MEB d'un vermicule de GNE.

Des résidus des composés d'insertion peuvent être encore présents après le traitement malgré un dégazage à haute température. Une analyse EDS-X du GNE fourni par le laboratoire PROMES montre la présence de calcium, d'aluminium et de soufre. La présence de soufre est en général extrêmement nocive tant pour les propriétés de sorption des hydrures que pour les membranes de piles à combustible. Il est également possible que le GNE contienne des traces d'humidité adsorbée après le dégazage en raison de sa grande surface spécifique. Bien que des traces d'humidité puissent conduire à une oxydation du magnésium et malgré la présence de traces de soufre, aucune dégradation des cinétiques n'a été observée au cours des cycles pour les échantillons contenant du GNE.

Le mélange de la poudre d'hydrure de magnésium activé et du GNE est réalisé manuellement sous atmosphère contrôlée dans un récipient de grand volume. L'écart de masse volumique des deux matériaux ne semble pas poser de problème d'homogénéité, les grains d'hydrure "s'accrochant" sur les filaments de GNE.

Le mélange est ensuite compacté suivant la procédure décrite à la section 3.2 en appliquant notamment une pression de 1 t/cm^2. Néanmoins, à cause de la faible masse volumique du mélange GNE + hydrure, une hauteur importante de la matrice est nécessaire pour comprimer ce mélange (80 mm avec 5 %m. de GNE pour un disque d'épaisseur 10 mm après compaction à 1 t/cm^2). Une pré-compaction manuelle peut toutefois être réalisée dans un récipient cylindrique avant d'introduire le matériau dans la matrice.

3.3.2. Mesures de conductivité thermique

Des mesures de conductivité thermique à température ambiante ont été réalisées au laboratoire PROMES sur trois disques de matériau compacté contenant respectivement 0%, 5% et 10% en masse de GNE. Chaque disque a été découpé de sorte qu'il forme un

échantillon cubique dont il est possible de mesurer la conductivité selon l'axe de compression et dans le plan normal à cet axe. Ces mesures ont été effectuées à l'air ambiant, selon le principe de la barre divisée qui consiste à imposer une différence de température de part et d'autre d'une barre constituée de deux étalons et d'un échantillon (figure 3.4). Grâce à la mesure des températures via des thermocouples placés au centre des étalons, le flux thermique traversant la barre et l'échantillon est déterminé. En utilisant la loi de Fourier, la valeur de la conductivité thermique de l'échantillon est déduite. La mesure se fait en régime permanent, qui est atteint en 4 à 5 heures selon la conductivité de l'échantillon.

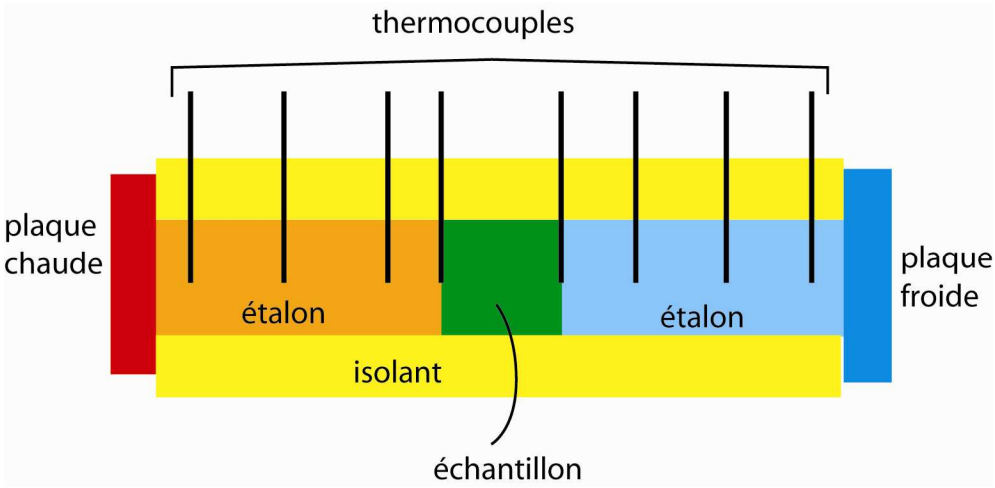


Figure 3.4. Schéma de la mesure de conductivité du matériau compacté (principe de la barre divisée).

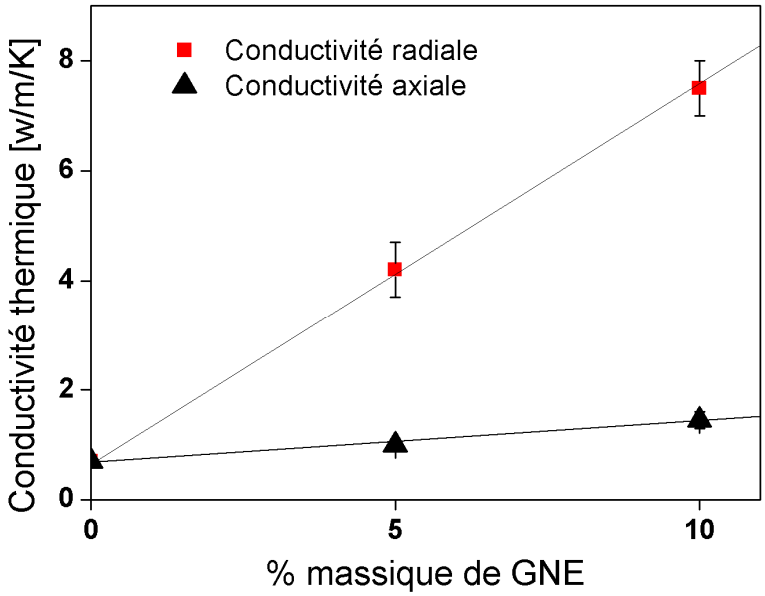


Figure 3.5. Conductivité thermique effective dans le plan (radiale) et selon l'axe de compression (axiale) du matériau compacté en fonction du taux de GNE.

Les résultats présentés en figure 3.5 révèlent que le matériau sans GNE est isotrope avec une conductivité d'environ 0,7 W/m/K, soit 2 à 3 fois la valeur mesurée sur la poudre libre. La simple compaction de la poudre a donc bien un effet sur sa conductivité thermique. Lorsque du GNE est introduit, le matériau compacté devient anisotrope : la conductivité augmente surtout dans le sens radial avec une pente environ dix fois plus grande que la conductivité dans le sens axial. L'évolution de la conductivité suit une loi linéaire avec le taux de GNE, tout au moins dans l'intervalle de composition étudié. Avec 10% de GNE, la conductivité radiale est multipliée par un facteur 10 par rapport au matériau compacté sans GNE.

Au cours de la compression, les vermicules de GNE se clivent pour former des feuillets ou plaquettes alignés perpendiculairement à l'axe de compression (figure 3.6). L'anisotropie thermique du matériau est ainsi expliquée par la formation de ces feuillets ou plaquettes de graphite. Ils permettent une bonne conduction de la chaleur dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression. La conduction axiale n'est pas réellement améliorée car l'épaisseur des feuillets de carbone est très faible devant leur longueur.

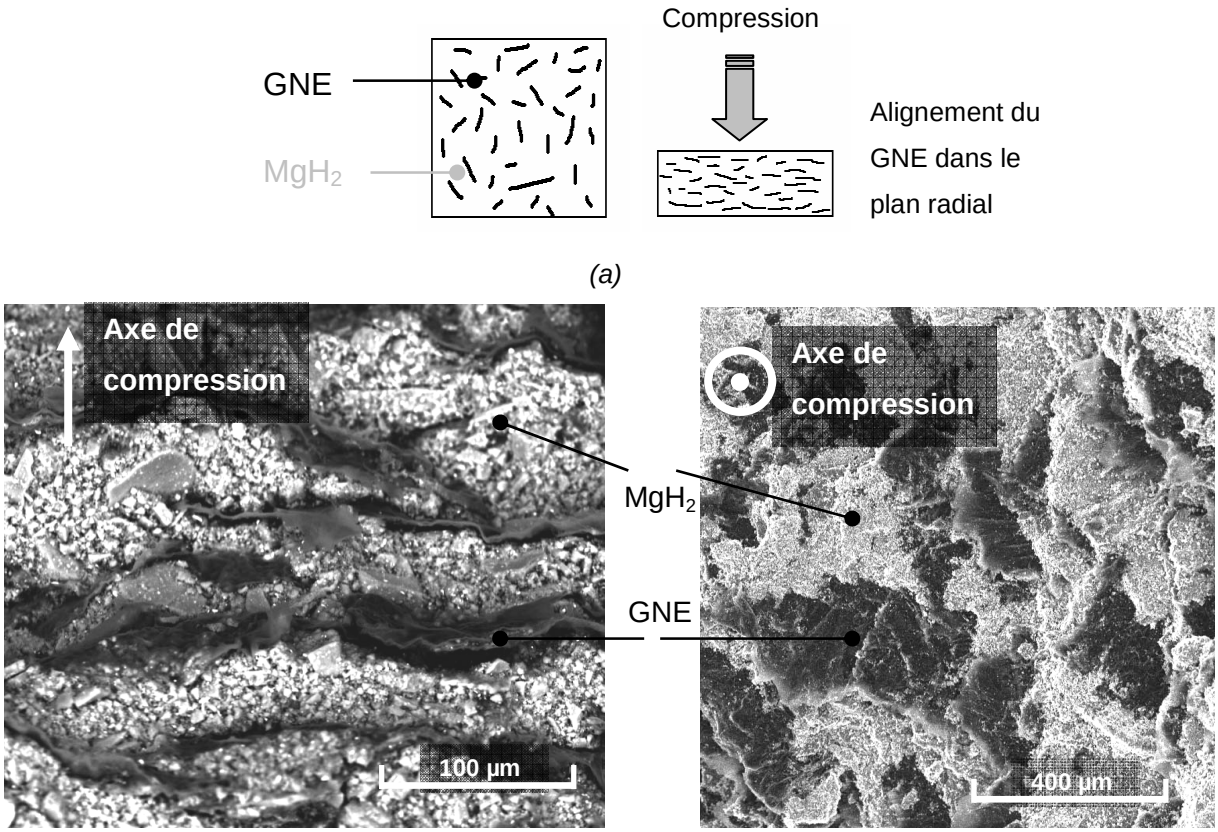


Figure 3.6. Alignement des feuillets de graphite lors de la compaction (a). Visualisation au MEB (EBSD) d'une coupe médiane (b) et d'une coupe perpendiculaire à l'axe de compression (c) d'un disque d'hydrure de magnésium activé contenant 10 %m. de GNE et pressé à 1 t/cm^2.

Les feuillets de GNE forment un réseau au sein du matériau compacté. Ce réseau qui conduit la chaleur de façon privilégiée est d'autant plus dense que le taux de GNE est élevé. Un comportement similaire a été observé sur des échantillons obtenus par compression uniaxiale de GNE pur. La figure 3.7 montre l'évolution des conductivités radiales et axiales en fonction de la densité de l'échantillon de GNE.

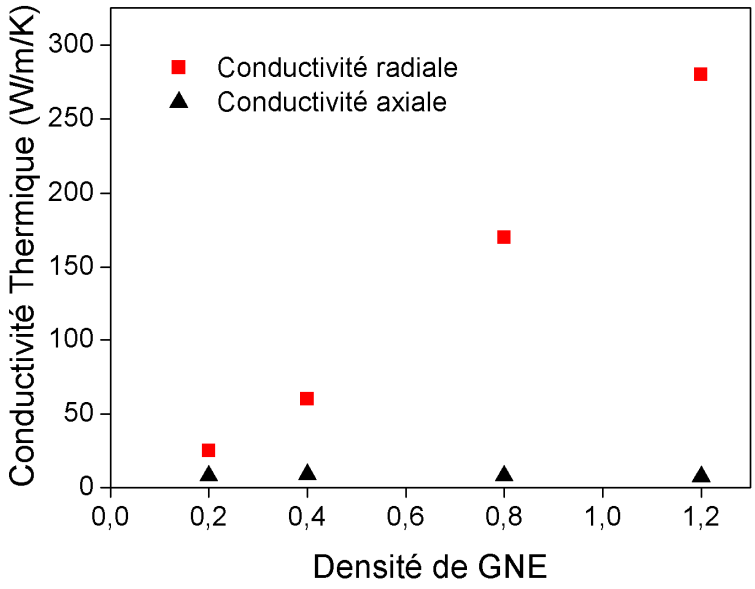


Figure 3.7. Conductivité thermique du GNE pur en fonction de sa densité [6T-MIC].

Dans nos matériaux, avec 5 %m. de GNE et pour une pression de compaction de 1 t/cm^2, la densité de GNE est de 0,052. Pour un matériau d'une densité équivalente mais composé de GNE pur, la conductivité radiale est d'environ 6,5 W/m/K. Cette valeur est cohérente avec la mesure de 4,2 W/m/K réalisée sur l'hydrure de magnésium activé compacté contenant 5 %m. de GNE.

De plus, sur le plan mécanique, l'introduction de GNE rend le matériau moins fragile, les feuillets de graphite assurant une meilleure cohésion de la matrice d'hydrure de magnésium compacté. Le matériau peut ainsi être usiné. Enfin le graphite joue le rôle de lubrifiant : il réduit les problèmes de friction du matériau dans la matrice lors de la compaction et diminue les risques de détérioration de celle-ci.

D'autres types de graphite (nano-cônes, conductograph®) ont été testés au laboratoire mais aucun n'a permis d'atteindre une augmentation aussi significative de la conductivité thermique. Ils ne forment pas de matrice aussi uniforme et continue que le GNE dans le disque compacté.

L'ajout de GNE à la poudre d'hydrure de magnésium activé avant sa mise en forme permet d'augmenter de façon notable la conductivité radiale du matériau compacté. Il réduit toutefois la capacité de stockage de l'hydrogène du matériau compacté. Des taux de GNE compris entre 5 et 20 % conduisent respectivement à des capacités massiques théoriques comprises entre 6,63 et 5,88 %m. Ces valeurs semblent être raisonnables pour l'utilisation du matériau compacté dans un réservoir.

3.4. Diffusion du gaz dans le matériau compacté

Le matériau compacté utilisé dans un réservoir doit permettre d'absorber et de désorber rapidement l'hydrogène. Cela suppose que l'hydrogène rencontre peu de résistance lors de son passage au travers du matériau. En effet, une diffusion lente du gaz dans le matériau compacté, c'est-à-dire une faible perméabilité du matériau à l'hydrogène, favoriserait l'apparition de gradients de pression et en particulier une diminution importante de la pression au cœur des disques qui se rapprocherait de la pression d'équilibre lors de l'absorption. Or une différence plus faible entre pression d'équilibre et pression d'hydrogène implique une « force motrice » de réaction plus faible et donc des temps de chargement du réservoir plus longs.

L'adjonction de GNE, et surtout la compression du mélange réduit la porosité ainsi que le diamètre des pores. Il est vraisemblable que la perméabilité à l'hydrogène du matériau compacté diminue lorsque la porosité du matériau diminue elle aussi, ou que le taux de GNE augmente. En raison du caractère uniaxial de la compression, il est probable que la perméabilité axiale soit différente de la perméabilité radiale.

La détermination des perméabilités à l'hydrogène dans les directions radiales et axiales s'avère donc nécessaire. Ces valeurs permettront par la suite de définir les dimensions maximales que doivent présenter les disques compactés pour éviter l'apparition de gradients de pression importants au cours de l'utilisation de ces disques dans un réservoir. Bien qu'aucune mesure de perméabilité n'ait été réalisée à notre connaissance sur un mélange d'hydrure et de graphite expansé, le laboratoire PROMES a réalisé des mesures de perméabilité sur les échantillons de graphite expansé de différentes densités [PY 06].

3.4.1. Loi théorique

La loi de Darcy en écoulement compressible exprime le gradient de pression créé au sein d'un milieu poreux en fonction de la vitesse et du carré de la vitesse d'écoulement d'un fluide.

$$\nabla P = \frac{\mu}{K} \cdot V + B \cdot \frac{\rho}{2} \cdot V^2 \qquad (3.1)$$

P : pression d'H_2 (Pa)

μ : viscosité dynamique du fluide (Pa.s)

ρ : masse volumique du fluide (kg/m^3)

V : vitesse macroscopique du fluide (m/s)

K : perméabilité ou coefficient linéaire de diffusion (m^2)

B : coefficient quadratique de diffusion (m^{-1})

Pour un écoulement axial d'un fluide compressible en géométrie cylindrique, l'équation 3.1 est intégrée entre les coordonnées z_1 et z_2 (figure 3.8). La relation entre la pression P_1 en z_1, P_2 en z_2 et le débit massique peut être exprimée :

$$P_1^2 - P_2^2 = 2 \cdot (z_2 - z_1) \cdot \frac{RT}{M} \cdot \left(\frac{\mu \cdot Q}{K \cdot S} + \frac{B \cdot Q^2}{2 \cdot S^2} \right) \qquad (3.2)$$

Pour un écoulement radial en géométrie cylindrique (figure 3.3.8 b), l'équation 3.1 est intégrée entre les rayons r_1 et r_2. La relation entre la pression P_1 en r_1, P_2 en r_2 et le débit massique peut être exprimée :

$$P_1^2 - P_2^2 = \frac{RT}{M} \cdot \left(\frac{\mu \cdot Q}{K \cdot Z \cdot \pi} \cdot \ln(\frac{r_2}{r_1}) + \frac{B \cdot Q^2}{4 \cdot \pi^2 \cdot Z^2} \cdot (\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}) \right) \qquad (3.3)$$

Q : débit massique d'H_2

M : masse molaire d'H_2

S : section de passage du gaz

z : position axiale (m)

Z : dimension axiale de passage du gaz

R : constante des gaz parfaits

T : température

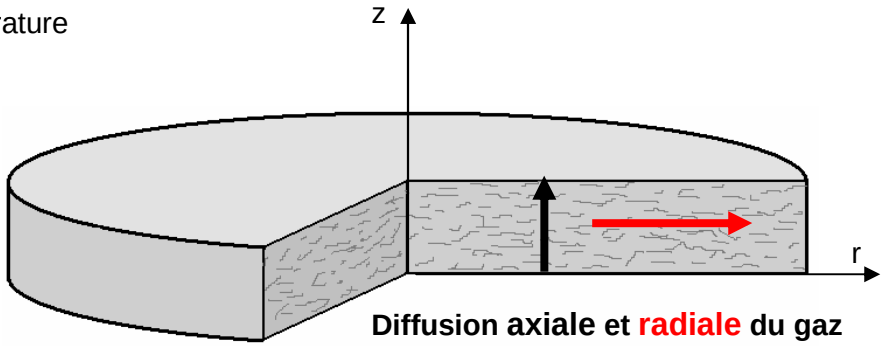


Figure 3.8. Diffusion axiale et radiale dans un disque de matériau compacté.

La loi d'Ergun permet de calculer les coefficients de diffusion K (linéaire) et B (quadratique) en fonction du diamètre moyen des pores Dp et de la porosité ε :

$$K = \frac{Dp^2 \cdot \varepsilon^3}{150 \cdot (1 - \varepsilon)^2} \qquad B = 3{,}5 \cdot \frac{1 - \varepsilon}{Dp \cdot \varepsilon^3} \qquad (3.4)$$

Pour l'hydrure de magnésium compacté sans GNE, la porosité mesurée (ε) est de 0,443. Si le diamètre moyen des grains de poudre (≈ Dp) est estimé à 1 µm, alors $K = 1{,}9.10^{-15}$ m^2 et $B = 2{,}2.10^{7}$ m^{-1}.

3.4.2. Dispositif expérimental

Deux dispositifs ont été utilisés au laboratoire pour mesurer les coefficients K et B indépendamment dans les deux directions axiales et radiales. Plusieurs séries de mesures ont été réalisées sur des matériaux compactés de différentes porosités et de différentes teneurs en GNE.

Pour les mesures axiales, le mélange d'hydrure de magnésium activé (non cyclé) et de GNE est directement compacté in-situ, dans un tube de diamètre intérieur 10 mm, à l'aide de deux pistons. Le disque ainsi formé est parfaitement ajusté au diamètre du tube, l'écoulement dans ce tube ne peut se faire qu'à travers le matériau et dans le sens axial de compression (figure 3.9 a). L'épaisseur $z_2 – z_1$ du disque est mesurée.

Pour les mesures de perméabilité radiale, un disque de 10 mm de diamètre est préparé ex-situ, puis percé en son centre et placé dans le dispositif décrit en figure 3.9 b. Ainsi, l'écoulement de l'hydrogène est purement radial.

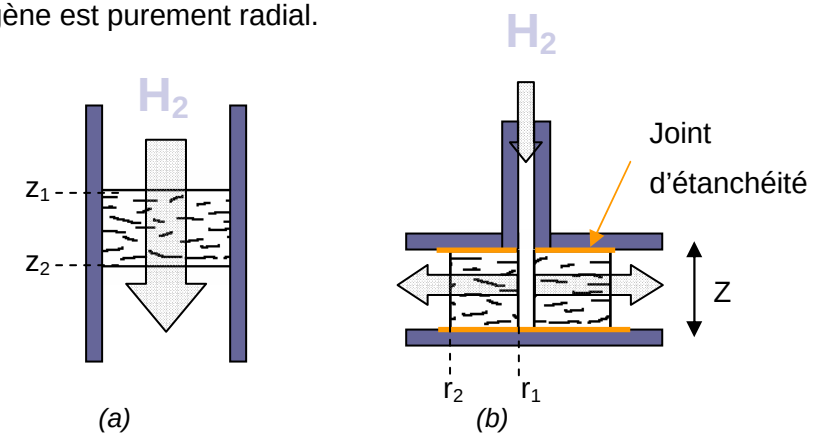


Figure 3.9. Dispositif de mesures axiale (a) et radiale (b) de perméabilité.

L'un de ces dispositifs est inclus dans la chaine de mesure décrite en figure 3.10. Un flux d'hydrogène (Air liquide alphagaz 2) traverse le matériau compacté. Le débit est mesuré par un débitmètre électronique, la précision de la mesure étant de l'ordre de 0,5 %. La pression en amont, imposée grâce à un manodétendeur, est mesurée par un manomètre à aiguille (précision 2 kPa). La pression en aval est la pression atmosphérique.

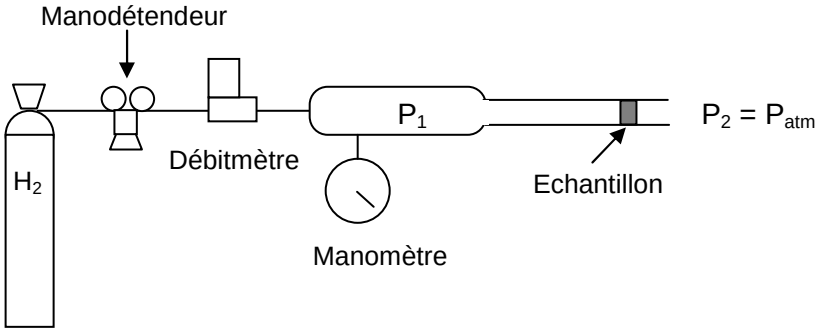


Figure 3.10. Dispositif expérimental de mesure de pression en fonction du débit d'H_2.

Sans échantillon et à débit d'hydrogène nul, $P_1 - P_2 = 0$.

Sans échantillon et à débit d'hydrogène maximum, soit 5.10^{-7} kg/s (20 Nl/min), on vérifie que $P_1 - P_2 = 0$, preuve que les pertes de charge du système hors échantillon sont négligeables.

Avec l'échantillon, une fois le débit établi, la pression P_1 se stabilise après environ 30 s. Différents débits compris entre 0 et 5.10^{-7} kg/s d'H_2 ont été testés, conduisant à des différences de pression $P_1 - P_2$ atteignant jusqu'à 1,5 MPa.

Le matériau compacté est non cyclé et exposé le moins possible à l'air.

Les mesures sont reproductibles à 2 % près. Aucune hystérésis n'a été observée sur les mesures.

3.4.3. Résultats expérimentaux

Dans un premier temps, les perméabilités des disques compressés à 1t/cm^2 ont été mesurées en fonction du taux de GNE.

Le tracé de la courbe $P_1^2 - P_2^2 = f(Q)$ permet d'obtenir une très bonne représentation par une loi du type $Y=aX^2+bX$ en accord avec la loi de Darcy intégrée (exemple en figure 3.11).

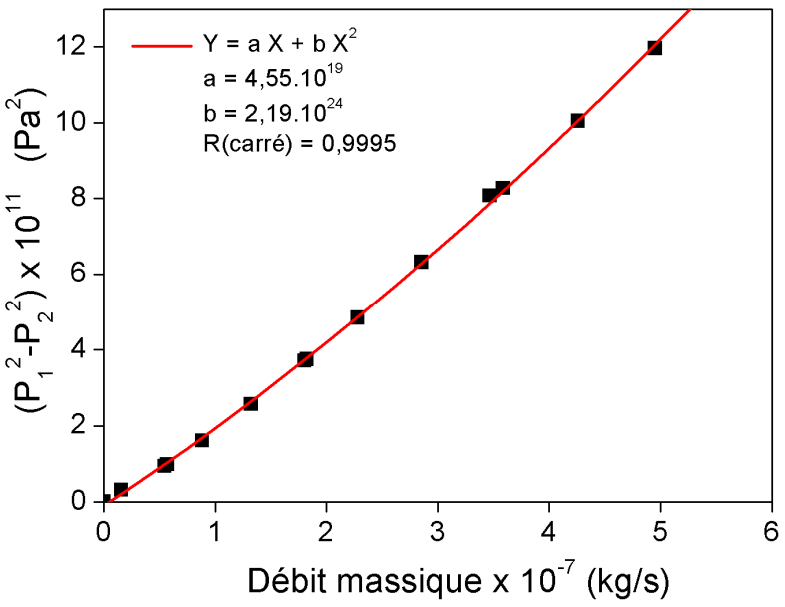


Figure 3.11. Perte charge vs débit axial (disque à 5 %m. GNE, épaisseur 3,8mm).

Un très bon accord est obtenu dans les directions axiales et radiales quel que soit le taux de GNE introduit dans le matériau. Le comportement du matériau compacté vis-à-vis de la diffusion de l'hydrogène est donc en accord avec le modèle de Darcy pour les fluides compressibles. Grâce à une régression quadratique, les coefficients K et B sont déterminés dans les deux directions d'après les équations 3.2 et 3.3. L'influence du terme quadratique étant négligeable pour les petits débits, seule l'évolution de la perméabilité K est représentée en figure 3.12.

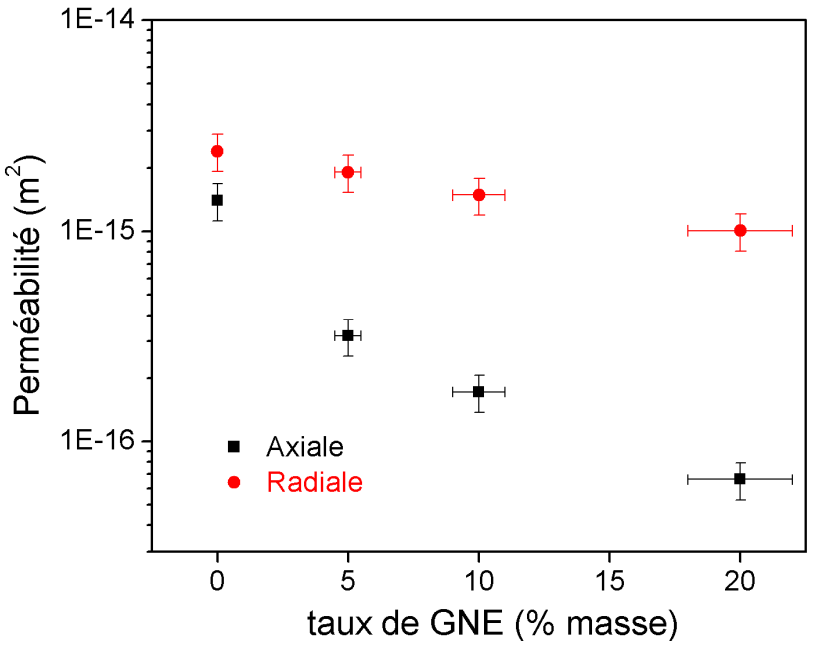


Figure 3.12. Perméabilité K axiale et radiale en fonction du taux de GNE.

Dans un échantillon sans GNE, les perméabilités radiales et axiales sont du même ordre de grandeur. En revanche, l'augmentation du taux de GNE dans le matériau provoque une baisse importante de la perméabilité axiale, alors que la perméabilité radiale ne varie que légèrement. Cela peut être attribué à la répartition du graphite dans les disques. En effet, la compression uniaxiale forme des feuillets ou plaquettes de GNE de quelques mm^2 orientés perpendiculairement à l'axe de compression du matériau. Ces plaquettes peu perméables font obstacle au déplacement axial du fluide en allongeant considérablement la distance de parcours des molécules du gaz traversant le milieu poreux (figure 3.13). La diffusion radiale est beaucoup moins perturbée par la présence de ces plaquettes.

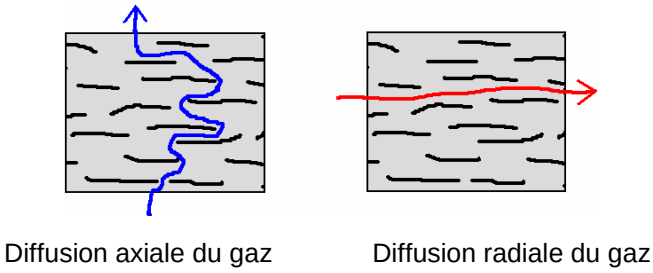


Figure 3.13. Effet de la répartition du GNE dans les disques d'hydrure sur la diffusion du gaz

Dans un second temps, la perméabilité axiale a été mesurée en utilisant des disques pressés à différentes pressions et ayant par conséquent différentes valeurs de porosité. A titre d'exemple, la figure 3.14 présente les résultats obtenus avec un matériau compacté sans GNE. La perméabilité diminue avec la porosité, le matériau devenant de plus en plus compact.

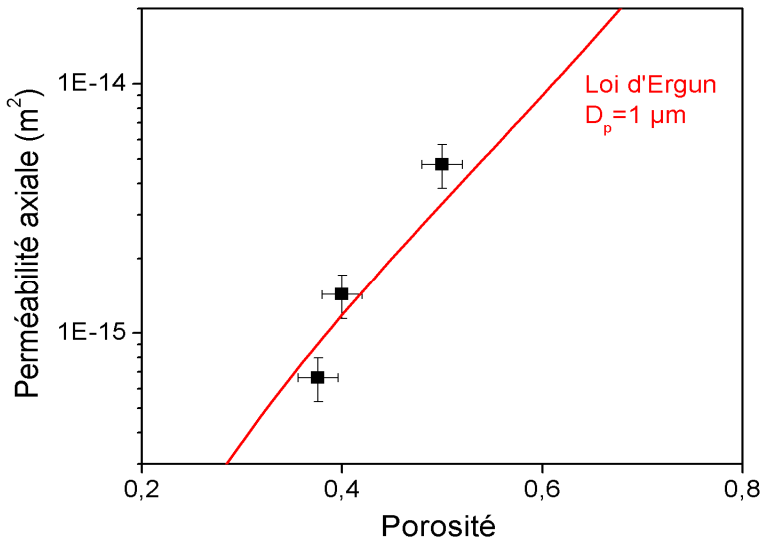


Figure 3.14. Perméabilité axiale mesurée sur un matériau compacté (0 % GNE) en fonction de sa porosité, et comparaison à la loi d'Ergun.

Ces mesures sont comparées au modèle d'Ergun (3.1) calculé en supposant Dp = 1 µm. Ce modèle peut permettre d'extrapoler l'évolution expérimentale des perméabilités. On peut ainsi estimer la perméabilité de la poudre libre (ε = 0 ,7) à environ 2.10^{-14} m^2 et en déduire que la compaction à 1 t/cm^2 réduit la perméabilité axiale d'un facteur 10.

L'introduction de GNE et la réduction de la porosité de la poudre d'hydrure de magnésium ont des conséquences importantes sur la diffusion de l'hydrogène dans le matériau. En s'appuyant sur les mesures de perméabilité, il est possible de calculer l'abaissement de pression induit au cœur d'un disque de diamètre et/ou d'épaisseur donné, au cours d'un chargement. Pour ce calcul, on suppose que l'hydrogène diffuse à travers toutes les faces d'un disque. A titre d'exemple, considérons un disque de 16 mm d'épaisseur et de 56 mm de diamètre contenant 5 %m. de GNE. Lors d'un chargement effectué en 1 heure à 1 MPa, les équations 2 et 3 indiquent que la pression à l'intérieur du disque ne sera que de 0,9 MPa, soit une baisse de pression de 10%. Afin de réduire la baisse de pression, il convient de réduire soit le diamètre soit l'épaisseur de ce disque.

La perméabilité limitée de l'hydrure de magnésium compacté avec du GNE conditionne réellement le dimensionnement des disques, en particulier pour des réservoirs de grandes dimensions. Il peut toutefois être envisagé de percer les disques pour permettre une meilleure diffusion de l'hydrogène.

3.5. Dilatation des disques de matériau compacté

L'hydruration d'un métal s'accompagne d'une augmentation importante de son volume liée au changement de structure cristallographique ou à l'augmentation du paramètre de maille (24 % pour $LaNi_5$, 18 % pour Mg). Lors de la libération de l'hydrogène par l'hydrure, le volume diminue [KAW 81].

Cette variation de volume est généralement prise en compte dans la conception de réservoirs en laissant un espace libre au-dessus du lit de poudre pour que la dilatation du matériau n'endommage pas le réservoir [JEM 99]. Toutefois, d'autres types de dilatation peuvent être distingués. Des phénomènes réversibles tels que la dilatation due aux variations de température, ainsi que des variations irréversibles de volume tels que :

- le frittage des poudres sous l'effet de la température,
- la décrépitation du matériau (surtout pour $LaNi_5$ et les alliages de types bcc),
- le tassement ou le réarrangement des grains de poudre soumis à la pesanteur sous l'effet de vibrations,
- le changement de morphologie des grains dû, par exemple, à une pollution chimique.

Le magnésium et l'hydrure de magnésium ne décrépitent pas, et le matériau compressé conserve une bonne tenue mécanique au cours des cycles d'hydruration sous hydrogène. Cela réduit le nombre des phénomènes susceptibles de dilater les disques. De plus, ces disques sont maintenant élaborés à partir de magnésium parfaitement hydruré. Lorsqu'ils sont introduits dans un réservoir, ces matériaux possèdent donc théoriquement leurs dimensions maximales, vis-à-vis de la dilatation due aux variations d'hydruration du matériau.

Pourtant, une dilatation non négligeable et progressive des disques de matériau compressé a été observée, après environ une dizaine de cycles d'hydruration dans un réservoir (> 2,8 % en diamètre, > 3 % en hauteur pour un matériau contenant 5 %m. de GNE). Cette dilatation non maitrisée et irréversible peut induire des contraintes très importantes sur les parois du réservoir et mettre en cause la sécurité du réservoir. Il est donc fondamental de comprendre pourquoi et comment les volumes des disques d'hydrure de magnésium activé augmentent au cours de leur utilisation.

3.5.1. Dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique des disques d'hydrure de magnésium activé a été déterminé grâce à un appareil de dilatométrie disponible au CRETA. Le principe de cette opération consiste à mesurer le déplacement d'un miroir par interférométrie laser (figure 3.15). Une canne en alumine est posée sur le sommet de l'échantillon et reliée à ce miroir. L'échantillon cylindrique d'hydrure de magnésium compressé à 1t/cm^2 est placé dans une chambre pressurisée en hydrogène (10 Pa < P < 150 kPa). La température de la chambre peut être régulée très précisément pour en permettre des variations contrôlées. Le taux d'hydruration est maintenu constant au cours d'une mesure.

Etant donné la petite taille et la géométrie du porte-échantillon (diamètre faible devant la hauteur), seule la dilatation axiale a pu être mesurée. La mesure a été réalisée sur un échantillon d'hydrure de magnésium activé compressé à 1 t/cm^2 et ne contenant pas de GNE (h = 10 mm, d = 4 mm).

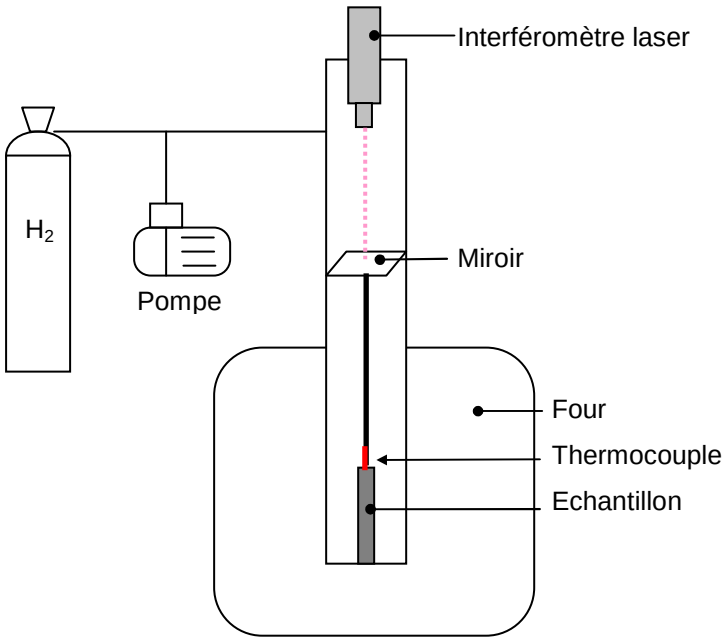


Figure 3.15. Schéma de mesure par dilatométrie.

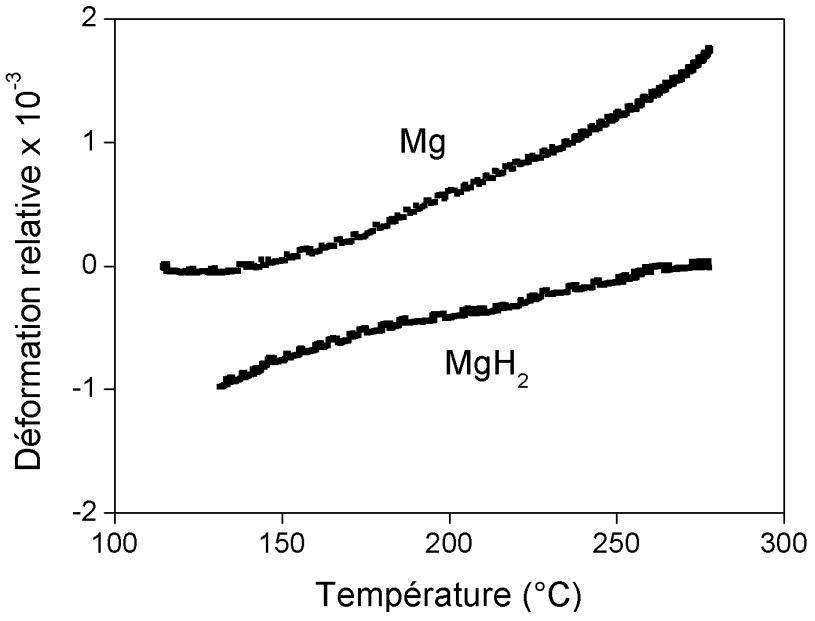


Figure 3.16. Dilatation thermique axiale de disques de MgH_2.

Les déformations purement thermiques, enregistrées sur un même échantillon dans les états hydrurés et métalliques, sont représentées en figure 3.16. La valeur moyenne du coefficient de dilatation de l'hydrure à 250 °C est de 10^{-5} K^{-1}. Celle du magnésium est de 2.10^{-5} K^{-1}. D'après la littérature [NIST], ce coefficient est de $2,6.10^{-5}$ K^{-1} pour le magnésium massif. Les résultats sont donc cohérents et indiquent qu'une variation de température de 300 °C induit une déformation maximale de l'ordre de 0,6 % dans une direction. En supposant la déformation isotrope, la variation de volume est d'environ 1,8 %. Cette dilatation n'est pas négligeable, la conception d'un réservoir doit en tenir compte. Néanmoins, les dilatations thermiques mesurées sont réversibles et ne permettent donc pas d'expliquer la dilatation des disques observée dans le réservoir.

3.5.2. Dilatation au cours d'un cycle d'hydrogénation

En comparant la masse volumique du magnésium à celle de l'hydrure de magnésium, il apparait que le changement d'état d'hydruration modifie de 18 % le volume des grains.

En considérant un changement de volume isotrope à porosité constante, la désorption d'un disque d'hydrure devrait entrainer une réduction de 5,7 % sur chaque dimension (diamètre et hauteur).

Or, aucune variation des dimensions n'a pu être observée par des mesures au pied à coulisse en comparant les états hydrurés et deshydrurés d'un disque. Grâce au dilatomètre présenté précédemment, l'influence de l'hydruration sur le volume d'un échantillon peut être déterminée plus précisément. Deux cycles d'hydruration successifs ont été mesurés à 280 ℃ sur un échantillon compressé à 1 t/cm^2 sans GNE. Les cycles ont été réalisés en suivant la déformation de l'échantillon avec un pas de temps d'une seconde. Ils comprennent une désorption de 30 minutes à 10 Pa puis une absorption d'une heure à 150 kPa.

Des mesures de cinétiques réalisées indépendamment indiquent que dans les mêmes conditions, il est possible de désorber presque totalement l'échantillon, puis d'absorber 3,5 % d'hydrogène en masse (figure 3.17).

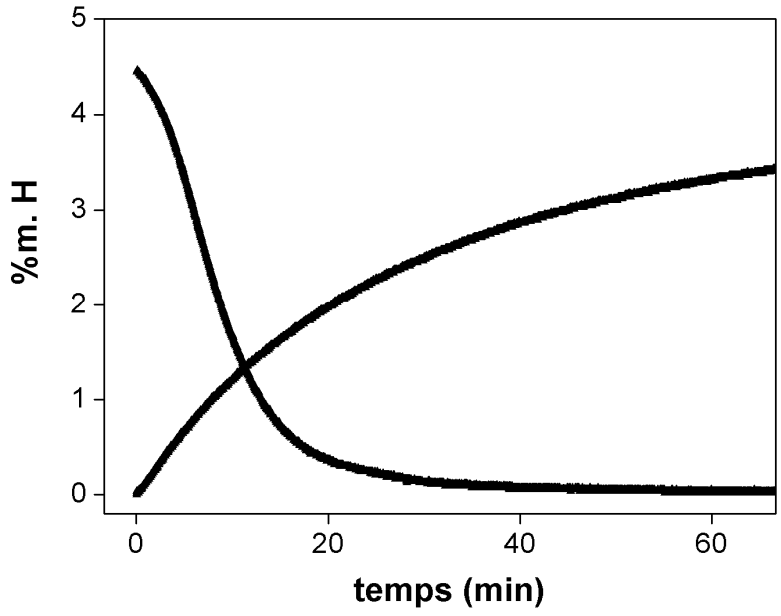


Figure 3.17. Cinétiques mesurées à 280℃ entre 150 et 1 kPa sur un disque d'hydrure de magnésium activé et compacté.

Les déformations suivant l'axe de compression de l'échantillon sont présentées en figure 3.18.

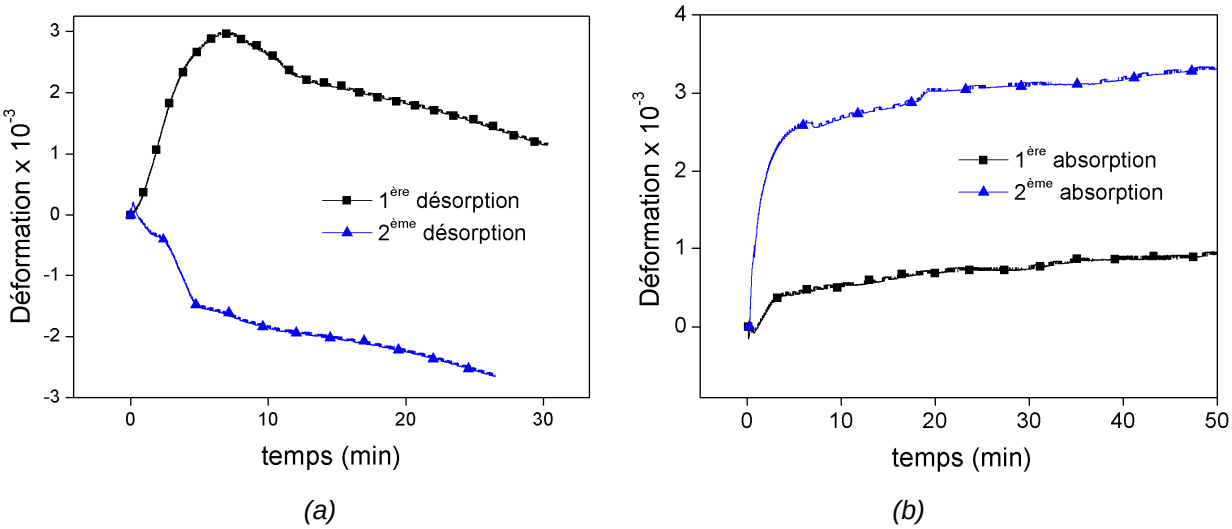


Figure 3.18. Déformations mesurées lors de la désorption (a) et de l'absorption (b).

De façon surprenante, la première désorption est d'abord accompagnée d'une dilatation axiale de 0,3 % au cours des premières minutes (figure 3.18 a). Cette augmentation a été attribuée à une relaxation des contraintes, sans doute favorisée par la réduction de taille des grains. Une fois les contraintes relâchées, une petite contraction est visible. La seconde désorption ne montre qu'une contraction de 0,2 %. Lors de la première absorption, les courbes montrent une dilatation très rapide en tout début de réaction (figure3. 3.18 b). Etant donné que l'absorption est assez régulière sur la durée de la mesure, ce comportement est surprenant. Cette première partie des courbes pourrait être associée à des effets parasites thermiques ou de mise en pression, de sorte qu'il est difficile de conclure sur l'origine de cette variation. La seconde partie de la courbe (t > 5 min) témoigne d'une dilatation de 0,1 % durant l'absorption, cohérente avec le second enregistrement.

En faisant l'hypothèse que les changements de dimensions sont isotropes, les variations du taux d'hydruration des grains n'affectent que très peu le volume du matériau compacté (0,6%). Cette valeur est très inférieure à la valeur attendue compte tenu de la différence de masse volumique entre Mg et MgH_2. La seule explication qui puisse être avancée repose sur le fait que les pores, au sein de la poudre, compensent le changement de volume des grains. La porosité des disques évolue donc de 0,44 pour l'état hydruré à 0,51 pour l'état deshydruré. Ce phénomène n'est rendu possible que par le fait que le disque a été élaboré à partir de matériau déjà hydruré dont les grains sont uniquement susceptibles de se contracter au cours de la désorption. En résumé, la taille des porosités augmente lors de la désorption pour reprendre

ensuite sa valeur initiale à l'absorption suivante, de sorte qu'à l'échelle d'un cycle d'hydruration, le matériau compacté ne subit pas de déformations importantes ni irréversibles.

3.5.3. Frittage et cyclage en température

Afin de tester les effets d'une exposition prolongée à haute température, deux disques d'hydrure activé sans et avec 5% de GNE ont été compressés in situ dans un porte-échantillon (ø = 10 mm, h ≈ 20 mm) (figure 3.19). Le volume de poudre ne peut donc augmenter que dans la direction axiale du matériau compacté.

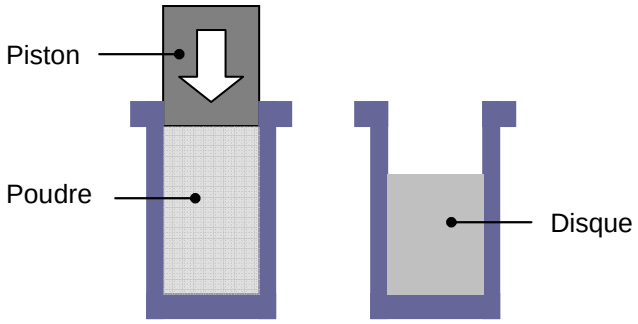


Figure 3.19. Disque compressé dans un porte-échantillon.

Le matériau compacté a été soumis à 5 cycles de chauffage-refroidissement entre 20℃ et 350℃ sous une pression de 1,2 MPa. Ces conditio ns correspondent à l'état hydruré qui est donc conservé pendant toute la durée du traitement (200 heures). Aucune variation de la dimension axiale (à 0,5 % près) n'a pu être mesurée sur ces deux disques à l'issue du cyclage. En revanche un léger retrait est constaté sur le diamètre des disques, ce qui les rend mobiles dans le porte-échantillon. Ce retrait peut être attribué au frittage de la poudre d'hydrure. L'exposition prolongée à de hautes températures ainsi que les variations de température ne permettent pas d'expliquer une augmentation irréversible du volume des disques.

3.5.4. Cyclage en hydruration

Deux disques d'hydrure de magnésium activé contenant 0 et 5 %m. de GNE ont été compressés in situ dans un porte-échantillon selon le procédé décrit précédemment. Après une dizaine de cycles d'hydruration/déshydruration à 300℃ entre 1 MPa et 15 kPa, les disques sont refroidis à 20℃ dans le même état d'h ydruration qu'initialement. Aucune variation

de volume n'a été constatée si ce n'est la légère diminution du diamètre, déjà observée précédemment. Une dizaine de cycles d'hydruration successifs n'augmente pas de manière significative le volume des disques.

3.5.5. Exposition à l'air

Deux disques d'hydrure de magnésium activé, d'un volume d'environ 1 cm^3 contenant respectivement 0 et 5 %m. de GNE ont été réalisés sous atmosphère contrôlée et exposés à l'air ambiant durant plusieurs semaines. Les dimensions de ces disques ont été mesurées régulièrement au cours du temps. On constate qu'ils se dilatent fortement (figure 3.20). Pour le disque ne comportant pas de GNE, la dilatation est isotrope. A 5% GNE, la dilatation dans le plan radial est la même que sans GNE. Par contre, la dilatation axiale est plus importante que la dilatation radiale. Ce phénomène a pu être expliqué par un délaminage des plans contenant les feuillets de graphite. Dans tous les cas, lorsque la déformation est supérieure à 0,1, les disques perdent en dureté et le matériau commence à se déliter.

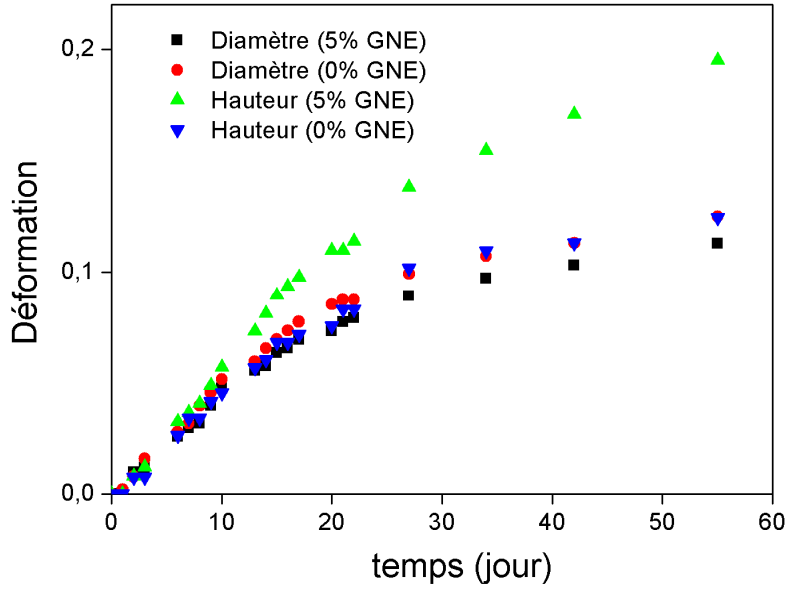
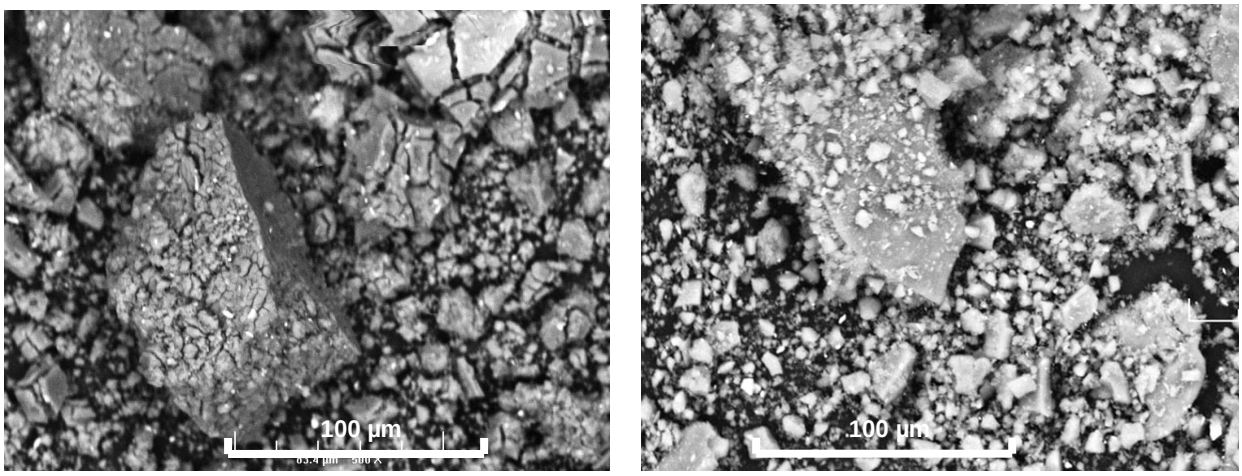


Figure 3.20. Evolution de la déformation de disques d'hydrure de magnésium activé au cours de leur exposition à l'air.

Cette dilatation peut même atteindre des proportions impressionnantes. La figure 3.21 présente un disque d'un diamètre initial de 80 mm dont le cœur avait été fraisé pour des essais de perçage. Après quelques mois d'exposition à l'air, le périmètre de ce disque a augmenté d'environ 20 % et la boîte qui le contenait s'est rompue!

Figure 3.21. Disque annulaire dilaté de 20%.

L'imagerie au MEB montre que les amas de grains d'hydrure de magnésium d'un disque exposé à l'air sont fissurés contrairement aux amas de grains dans un disque protégé de l'air (figure 3.22). Les craquelures visibles sur la figure de gauche ne sont pas dues à une décrépitation puisque ces disques n'ont pas été cyclés.



(a) *(b)*

Figure 3.22. Image MEB d'amas de grains d'hydrure de magnésium activé exposés (a) ou non (b) à l'air.

La contamination de l'hydrure de magnésium activé par des éléments tels que l'oxygène, l'azote, ou l'eau modifie ses propriétés de sorption [BOU 02]. Or l'analyse par diffraction des RX réalisée sur des disques dilatés révèle la formation de $Mg(OH)_2$ issue de la réaction de MgH_2 avec l'humidité. La surface des grains est particulièrement modifiée par cette contamination. Dehouche & al. [DEH 03] montrent un accroissement de la surface spécifique de la poudre au cours de cyclages sous hydrogène contenant 0,1 % d'eau. Si la surface des grains s'accroît alors que la granulométrie n'évolue pas (pas de décrépitation), il est

vraisemblable que les grains se déforment et que des contraintes apparaissent dans des agglomérats de grains qui se dilatent et se fissurent. Il s'en suit une dilatation du matériau qui perd finalement sa tenue mécanique.

La dilatation mesurée sur un échantillon toujours hydruré mais préalablement cyclé est plus limitée. Elle n'est que de 6 % après trois mois d'exposition. Le frittage de la poudre occasionnée lors du cyclage à 300 °C explique la mo indre dilatation de cet échantillon. En revanche son poids a augmenté de 60 %. La quasi-totalité de l'hydrure a été contaminée par l'humidité.

Un disque de magnésium activé (cyclé et déshydruré) sans GNE a été exposé à l'air durant un mois. Aucune trace de $Mg(OH)_2$ ou MgO n'est détectable par diffraction des RX (cf. figure 2.29). Aucune dilatation n'a pu être mesurée. L'oxydation, inévitable en surface des grains (MgO), préserve le métal de l'humidité.

L'hydrure de magnésium activé est sensible à l'exposition à l'air ambiant. Le changement de morphologie des grains de poudre provoqué par l'humidité ou l'oxygène engendre une dilatation à plus grande échelle du matériau compacté qui peut atteindre 20 %. Le frittage semble être un phénomène qui minimise cette dilatation. La poudre dans l'état métallique est moins sensible à l'oxydation, et donc beaucoup moins sujette au phénomène de dilatation qu'elle induit.

3.5.6. Conclusion

Les dilatations thermiques et occasionnées par le changement d'état d'hydruration du matériau sont relativement faibles (<1%) et réversibles, même si elles doivent être prises en compte lors de la conception de réservoir. En revanche, la contamination par l'oxygène pause problème, car elle induit des déformations irréversibles pouvant dépasser 10 %. L'utilisation de l'hydrure de magnésium dans un réservoir impose d'utiliser des gaz purs et secs et de limiter au maximum l'exposition du matériau à l'air.

Après un remplacement des disques compactés, le réservoir a été maintenu en permanence à une pression supérieure à la pression atmosphérique. Cette mesure a effectivement permis de réduire le phénomène de dilatation, ce qui semble confirmer que l'origine du « gonflement » observé est bien liée à un problème de contamination par l'air.

3.6. Conclusions

La mise en forme de la poudre d'hydrure de magnésium activée par compression uniaxiale avec du graphite naturel expansé a été développée. Cette mise en forme constitue une avancée majeure dans la mise au point de moyen de stockage solide de l'hydrogène. En effet, la compression permet de doubler la densité volumique de stockage et l'introduction d'une faible quantité de graphite naturel expansé permet d'augmenter d'au moins un ordre de grandeur la conductivité thermique du matériau. L'hydrure de magnésium ainsi mis en forme peut être manipulé plus facilement. Des disques de 100 mm de diamètre et 10 mm d'épaisseur ayant une tenue mécanique parfaite ont été obtenus. De tels disques contiennent 60 Nl d'hydrogène chacun. Le matériau compacté ne s'enflamme plus à l'air ambiant, même lorsqu'il est chauffé à l'aide d'une flamme durant 5 minutes. La résistance à l'inflammation est particulièrement importante pour le développement industriel de ce matériau. En revanche l'exposition des disques compactés à l'air provoque une augmentation notable de son volume par la création d'hydroxyde de magnésium. Ces dilatations n'interviennent à température ambiante que pour un temps relativement long qui s'accompagne d'ailleurs d'une dégradation des propriétés de sorption du matériau. Mais l'évolution des disques soumis à une faible quantité d'air à haute température semble plus rapide et une dilatation importante pourrait intervenir à terme dans un réservoir, notamment en cas d'apparition d'une micro fuite. Ce phénomène est un point important qui nécessite d'être approfondit de manière à quantifier la dilatation en fonction de la pureté des gaz employés et de mettre en place les mesures qui s'imposent pour que l'intégrité mécanique d'un réservoir ne puisse être affectée (maintien de la pression interne au dessus de la pression atmosphérique, pause de jauges de déformations sur les parois du réservoir, …).

4. Etude de réservoirs expérimentaux d'hydrure de magnésium

4. Etude de réservoirs expérimentaux d'hydrure de magnésium.. 95

4.1. Introduction 97

4.1.1. Contraintes sur la conception de réservoirs de MgH_2 97

4.1.2. Etat de l'art 98

4.2. Le réservoir « HYSTORY » 99

4.2.1. Dispositif expérimental 99

4.2.2. Premiers tests de comportement du réservoir 102

4.2.3. Amélioration des échanges thermiques 109

4.2.4. Evolution du matériau au cours des cycles 122

4.2.5. Conclusion 126

4.3. Le réservoir « NESSHy » 127

4.3.1. Conception et réalisation du réservoir 127

4.3.2. Fonctionnement 133

4.3.3. Conclusion 135

4.4. Conclusions 137

4.1. Introduction

4.1.1. Contraintes sur la conception de réservoirs de MgH_2

Le stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrure nécessite la réalisation d'une enceinte pour contenir l'hydrure métallique. Cette enceinte, appelée plus couramment réservoir, est également un réacteur puisque des réactions chimiques y ont lieu. Les caractéristiques de ce réservoir doivent répondre à plusieurs contraintes spécifiques à l'hydrure métallique utilisé. Ainsi, pour l'hydrure de magnésium, le réservoir doit :

- supporter une température de fonctionnement pouvant atteindre 400 °C,
- résister à des pressions de l'ordre d'une dizaine de bars,
- résister aux contraintes mécaniques induites par la dilatation éventuelle de l'hydrure,
- permettre une gestion efficace des flux thermiques lors de réactions fortement exo ou endothermiques,
- éviter la dissémination de la poudre en dehors du réservoir lors de la désorption d'hydrogène, sans pour autant limiter les débits des flux gazeux,
- être parfaitement étanche ou présenter un taux de fuite très faible.

Ces contraintes imposent une conception d'un réservoir beaucoup plus complexe qu'une simple enceinte de pression.

4.1.2. Etat de l'art

A notre connaissance, très peu de réservoirs à hydrure de magnésium ont été réalisés. Celui développé par Daimler-Benz [BUC 82] dans les années 80 était basé sur le composé Mg_2Ni. Celui développé plus récemment par Johnson-Mattey (1 kg MgH_2), ne prenant pas en compte la gestion des échanges thermiques, présente des temps de chargement très longs. D'une manière générale, la température élevée de fonctionnement d'un tel réservoir a découragé la plupart des recherches qui se sont tournées vers des projets utilisant des matériaux du type $LaNi_5$ ou FeTi [PON 91, NAS 97, BOT 06]. Ces réservoirs, fonctionnant en dessous de 100 °C, sont néanmoins soumis aux mêmes contraintes qu'un réservoir d'hydrure de magnésium. L'expérience acquise par la communauté scientifique dans ce domaine peut donc être utile dans le cadre de l'étude de réservoirs de MgH_2.

Au cours de la thèse, deux réservoirs expérimentaux ont été étudiés. Ces réservoirs ont été développés dans le cadre des projets Européens Hystory et Nesshy. Pour le premier réservoir, différentes configurations, notamment de refroidissement, ont été testées. Le second réservoir ayant été réalisé en fin de thèse sera exploité de façon plus globale. Les travaux présentés dans ce chapitre ont été menés en parallèle avec l'étude numérique présentée au chapitre suivant. L'évolution des réservoirs et la compréhension de leur fonctionnement ont été grandement facilitées par la modélisation numérique.

4.2. Le réservoir « HYSTORY »

Ce premier réservoir a été conçu dans le cadre du projet européen HYSTORY regroupant plusieurs laboratoires et entreprises autour du stockage solide de l'hydrogène, sur la période 2003-2005. Il a été réalisé par l'entreprise Concept & Soudure située à Grenoble. Jean Charbonnier, doctorant financé par ce projet, a assuré les tous premiers tests de ce réservoir dans sa conception initiale. J'ai repris les tests de ce réservoir en le soumettant à différentes conditions expérimentales, et en faisant progressivement évoluer le design interne.

Ce réservoir a été développé dans le but :

- de montrer la faisabilité d'un réservoir d'hydrure de magnésium,
- d'approfondir la compréhension du comportement réactionnel d'une quantité de matériau supérieure à celle utilisée lors des tests en PCT,
- d'étudier différentes configurations d'échangeurs thermiques afin de réduire le temps de chargement en hydrogène,
- d'étudier l'influence de paramètres tels que la porosité de la poudre, la conductivité thermique, etc.
- de valider le modèle numérique développé pour cette étude (cf. chapitre 5).

4.2.1. Dispositif expérimental

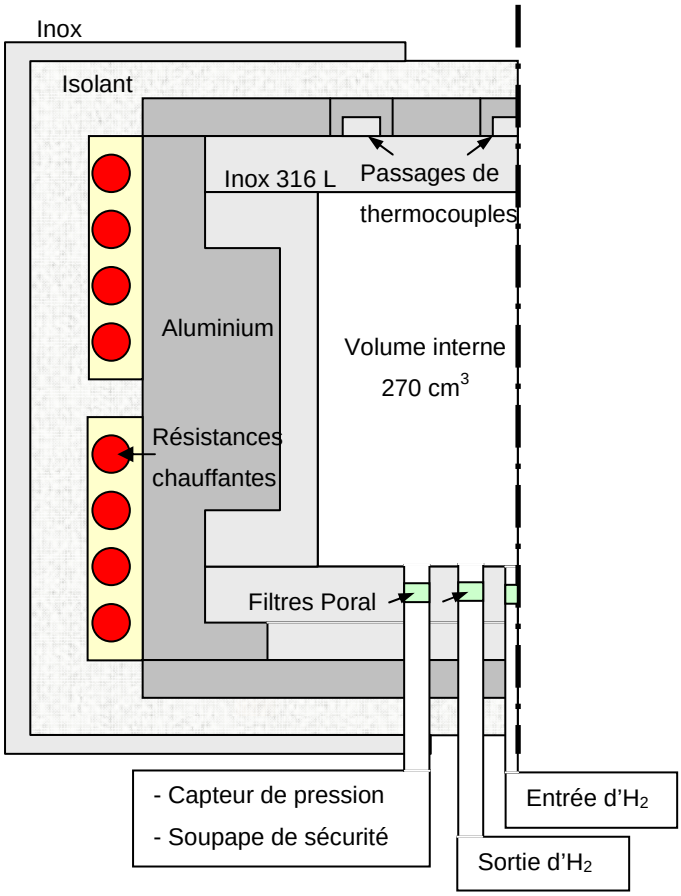
Une géométrie cylindrique du réservoir a été retenue pour permettre une simulation à l'aide d'un modèle numérique à 2 dimensions. Une telle géométrie est également préférable en termes de résistance à la pression. Le réservoir en inox 316L offre un volume interne de 270 cm^3 (h = 70 mm; ø = 70 mm). Sa taille réduite a été imposée par la manipulation en boite à gants qui s'avère nécessaire au moment de l'introduction de la poudre d'hydrure dans le réservoir. Une enveloppe d'aluminium a été utilisée pour homogénéiser la température du réservoir. L'ensemble est placé dans un four constitué de deux éléments chauffants qui fournissent l'énergie nécessaire à la désorption. Ce four est isolé de l'extérieur par une épaisseur de laine de roche placée sur le pourtour et les faces supérieures et inférieures du réservoir (figure 4.1).

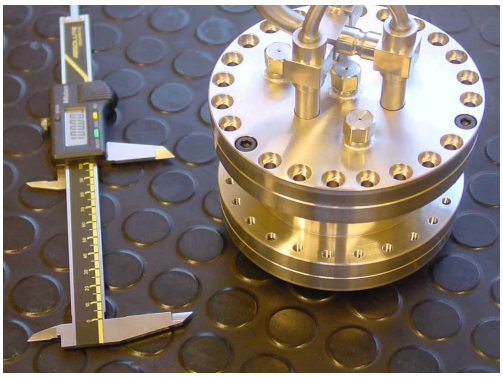
La pression maximum d'utilisation est imposée par une valve de sécurité tarée à 2 MPa. La température maximum d'utilisation a été fixée à 400 °C. L'étanchéité est assurée par deux

joints métalliques de type Hélicoflex®. Le dispositif possède une entrée et une sortie de gaz indépendantes, équipées chacune d'un filtre poral (0,5 µm) de manière à éviter la dissémination des poudres dans le réseau d'hydrogène en dehors du réservoir.

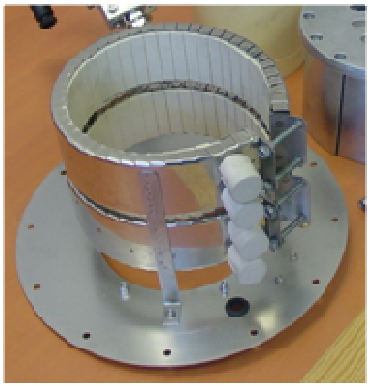
Le réservoir est instrumenté par un capteur de pression, quatre à six thermocouples répartis dans la poudre, et des débitmètres d'entrée (20 Nl/min au maximum) et de sortie (0,5 Nl/min au maximum).

Plusieurs systèmes de refroidissement de la poudre ont été testés. Les échangeurs thermiques introduits dans le réservoir sont systématiquement fixés à la bride supérieure du réservoir, de sorte qu'il est facile d'intervertir les brides pour changer de configuration.





Enveloppe d'inox



Résistances chauffantes

Figure 4.1. Schéma et photos du réservoir sans échangeur thermique.

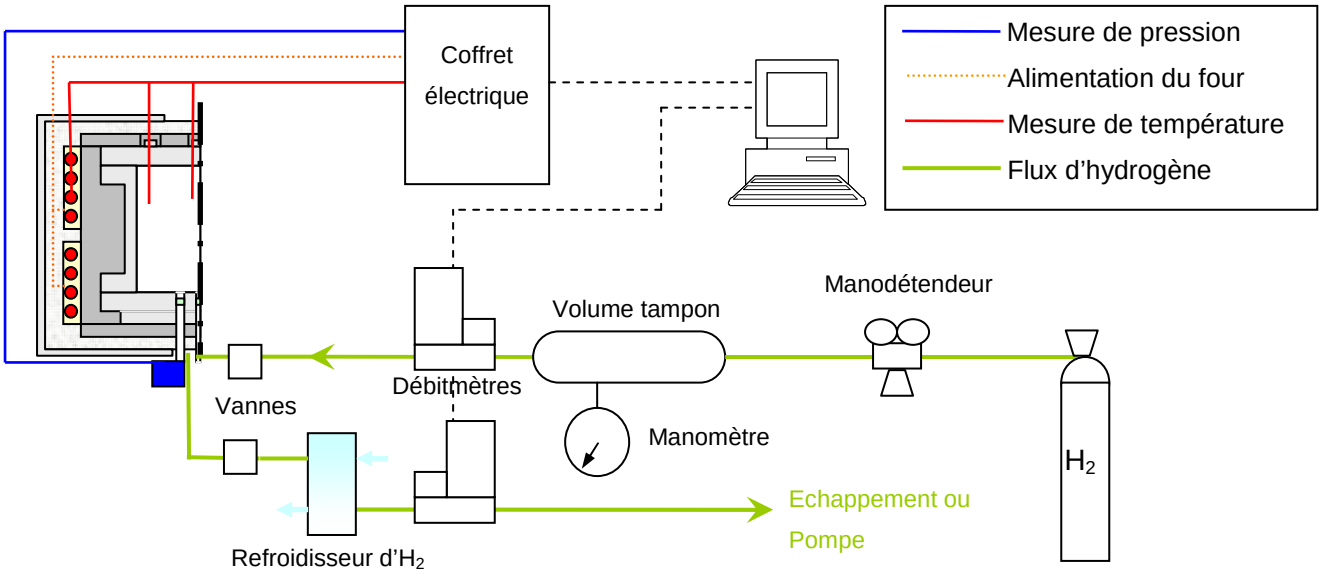


Figure 4.2. Schéma du dispositif expérimental (sans échangeur thermique).

Outre le réservoir proprement dit, le dispositif expérimental (figure 4.2) comporte:

- un groupe de pompage turbo moléculaire,
- un volume tampon de 1 L équipé d'un manomètre et relié à une bouteille d'hydrogène à l'extérieur de la salle de manipulation,
- un échangeur thermique permettant de refroidir l'hydrogène à la sortie du réservoir, avant passage dans le débitmètre,
- une régulation en température du four
- un système d'acquisition développé avec l'interface Specview commercialisée par TC - Direct et un coffret abritant les modules d'acquisition de températures et de pression.
- des soupapes de sécurité à ressort sur le réservoir et le volume tampon pour éviter de dépasser la pression maximale d'utilisation.

4.2.2. Premiers tests de comportement du réservoir

L'objectif est ici de caractériser et d'interpréter le comportement en désorption et en absorption d'une masse d'environ 100 g de poudre libre d'hydrure activé et de comprendre les phénomènes mis en jeu dans un réservoir ne comportant pas d'échangeur thermique.

En l'absence d'échangeur, le transfert de la chaleur associée à la sorption de l'hydrogène se fait à travers la paroi du réservoir. La chaleur de réaction d'absorption est évacuée par convection naturelle autour du réservoir et la chaleur de désorption est apportée par les résistances chauffantes externes.

Le réservoir est rempli en boite à gants avec 123 g de poudre cobroyée de composition MgH_2 + 4 %at. V, présentant une porosité ε = 0,77. Un espace de 5 mm est laissé au dessus de la poudre pour permettre une éventuelle dilatation, même si le matériau de départ est hydruré et donc plutôt susceptible de diminuer de volume en libérant l'hydrogène.

Six thermocouples sont disposés dans le lit de poudre, selon le schéma de la figure 4.3. TC1 est central, TC2, TC3 et TC4 sont situés à un rayon de 29 mm à différentes hauteurs (10, 35, 60 mm). TC6 est en contact avec la paroi interne du réservoir. TC5 mesure la température de l'enveloppe d'aluminium.

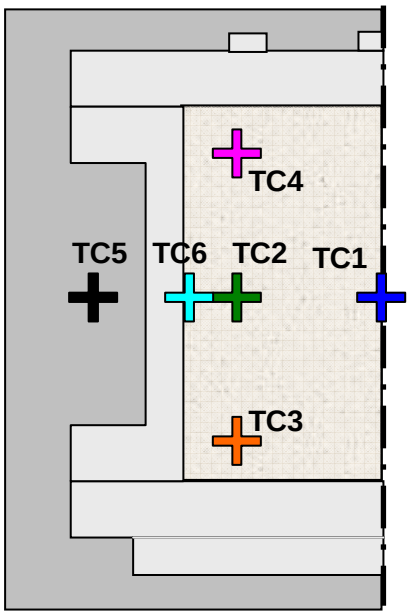


Figure 4.3. Position des thermocouples dans le lit de poudre (configuration « poudre » du réservoir Hystory).

4.2.2.1. Désorption

Pour désorber l'hydrogène, le réservoir est porté à une température initiale de 340 ℃, vannes fermées. Cette température correspond à une pression d'équilibre de 0,5 MPa. La poudre étant totalement hydrurée, la pression d'hydrogène s'établie à une valeur supérieure à cette pression du fait de la dilatation du gaz présent dans le réservoir. Une fois la température homogène, la vanne d'échappement de gaz est ouverte. L'hydrogène est libéré hors du système à la pression atmosphérique. L'évolution des températures, de la pression à l'intérieur du réservoir et du volume désorbé est enregistrée et présentée en figure 4.4.

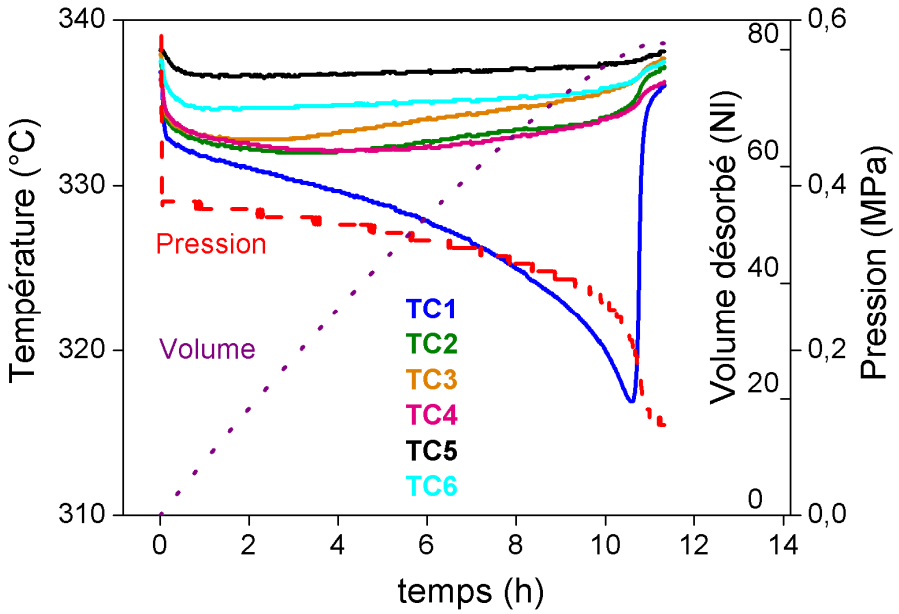


Figure 4.4. Évolution temporelle des températures, du volume désorbé et de la pression lors d'un déchargement à une température initiale et de consigne de 340℃ et une pression de sortie de 0,1 MPa.

Lorsque la vanne de sortie est ouverte à t=0, une chute brutale de pression est observée. Cependant, le filtre Poral® qui retient la poudre induit d'importantes pertes de charge entre l'intérieur et l'extérieur du réservoir de sorte que la pression interne se stabilise à environ 0,4 MPa. Tout au long du déchargement, la pression décroit d'abord lentement jusqu'à 8 heures puis diminue plus rapidement jusqu'à la pression atmosphérique.

A l'intérieur du réservoir des baisses de température entre 3 ℃ et 6 ℃ interviennent dans la première heure et sont d'autant plus importantes que les thermocouples sont éloignés de la paroi du réservoir. Au-delà de trois heures, on observe que les températures les plus proches de la paroi du réservoir se stabilisent puis remontent successivement (TC6, TC3, et enfin TC2 et TC4). La température centrale (TC1) subit une baisse progressive et ne remonte brutalement que tout à la fin du chargement, après 10 heures.

Le comportement du réservoir est interprété de la façon suivante. Après les premières minutes du déchargement, l'endothermie de la réaction de désorption abaisse la température de la poudre jusqu'à une valeur très proche de la température d'équilibre correspondant à la pression d'hydrogène dans le réservoir (332 °C pour 0,4 MPa). Aucune désorption n'intervient alors, puisque le système est à l'équilibre, à moins que de la chaleur ne soit fournie à l'hydrure grâce aux résistances chauffantes. Or, les zones de poudre les plus proches de la paroi sont celles qui reçoivent le plus de chaleur de la part des résistances. La température de ces zones étant plus élevée que la température d'équilibre, leur cinétique de réaction n'est pas nulle, contrairement à celle du centre du réservoir. Ces zones réagissent donc en premier et assez rapidement. Une fois la zone périphérique totalement déshydrurée, la consommation de chaleur y est nulle. La température remonte (TC6 après 1 h) et la chaleur dissipée par les résistances peut atteindre la poudre dans les zones plus éloignées des parois du réservoir (TC3, TC2, TC4). Progressivement, la partie de la poudre en « phase de désorption » se rapproche de plus en plus du centre. Une fois que la zone centrale a réagi totalement, la température TC1 remonte à son tour et la désorption du réservoir prend fin.

La progression d'un « front de réaction » depuis les parois jusqu'au centre du réservoir explique la remontée successive des températures du réservoir. La présence du front de réaction est confirmée par l'étude numérique réalisée parallèlement à l'étude expérimentale et présentée au chapitre 5.

L'abaissement progressif de la pression dans le réservoir au cours du temps est dû à la diminution du débit sortant. En effet, la perte de charge occasionnée par le filtre Poral® à la sortie du réservoir, et donc la différence entre pression interne et pression atmosphérique, est proportionnelle au débit d'hydrogène le traversant. A mesure que le front de réaction avance vers le cœur du lit de poudre, les distances de diffusion de la chaleur s'accroissent. Le débit de chaleur alimentant le front de réaction est donc de plus en plus faible. Par conséquent, le débit d'hydrogène libéré diminue, ainsi que la pression interne.

Les zones de poudre n'ayant pas encore réagi se placent toujours à la température d'équilibre correspondant à la pression d'hydrogène. Etant donné que la pression diminue dans le réservoir, la température de ces zones va décroitre tant qu'elles ne réagissent pas. C'est pourquoi la température TC1 décroit avec la pression jusqu'au moment ou le centre du réservoir réagi.

A cause de la présence d'un front de réaction qui limite la pénétration de la chaleur dans le réservoir, la durée totale du déchargement est de 10 heures avec une température de consigne de 340 °C et une pression de sortie de 0,1 MPa. Cette durée est bien supérieure aux temps de désorption d'un petit échantillon à 0,1 MPa et 340 °C, susceptible de réagir de façon

isotherme. Nous distinguerons donc par la suite d'une part les « **cinétiques** de réaction » intrinsèques au matériau dont les mesures sont réalisées avec l'appareil volumétrique HERA sur des échantillons de l'ordre de 100 mg et d'autre part les « **vitesses** de réaction » se rapportant à la variation d'hydruration d'une masse de poudre supérieure à quelque gramme.

En fin de réaction, plus de 80 Nl d'hydrogène ont été libérés, ce qui correspond à une densité de stockage de 5,8 %m. d'hydrogène pour la poudre.

Il est possible de diminuer le temps de déchargement en augmentant la température de consigne (figure 4.5). La différence entre la température du four et la température d'équilibre est alors plus grande, la puissance thermique transférée à la poudre est plus importante et la réaction est plus rapide.

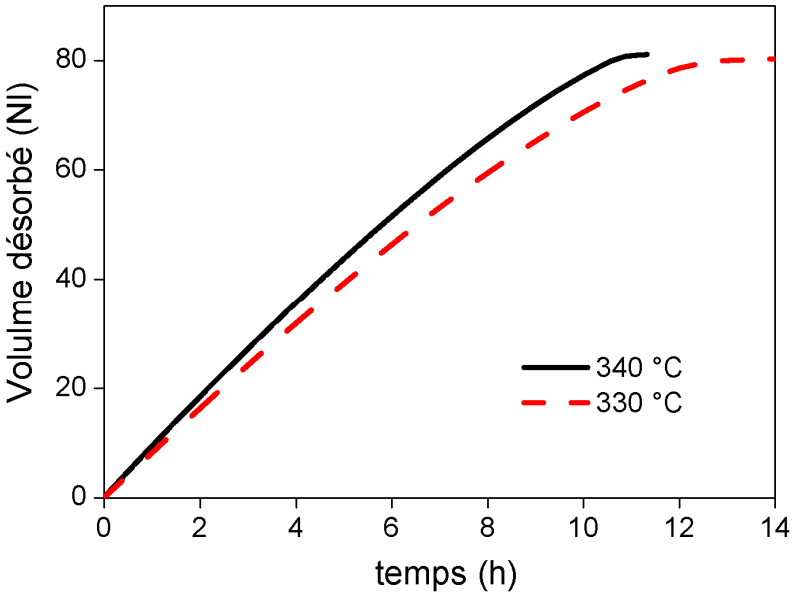


Figure 4.5. Evolution temporelle du volume d'hydrogène libéré lors de désorptions réalisées à des températures de consigne de 330 et 340℃.

4.2.2.2. Absorption

Le réservoir étant totalement déchargé, sa température est portée à 300 ℃, la pression d'hydrogène étant inférieure à la pression d'équilibre (P_{eq} = 0,18 MPa). La pression d'alimentation est établie à 0,77 MPa en amont du réservoir d'hydrure. Cette pression est maintenue constante au cours du chargement en hydrogène grâce à un manodétendeur et un réservoir tampon. La vanne d'entrée du réservoir est alors ouverte à t = 0. La figure 4.6 représente l'évolution de la température, de la pression et du volume absorbé lors du chargement en hydrogène.

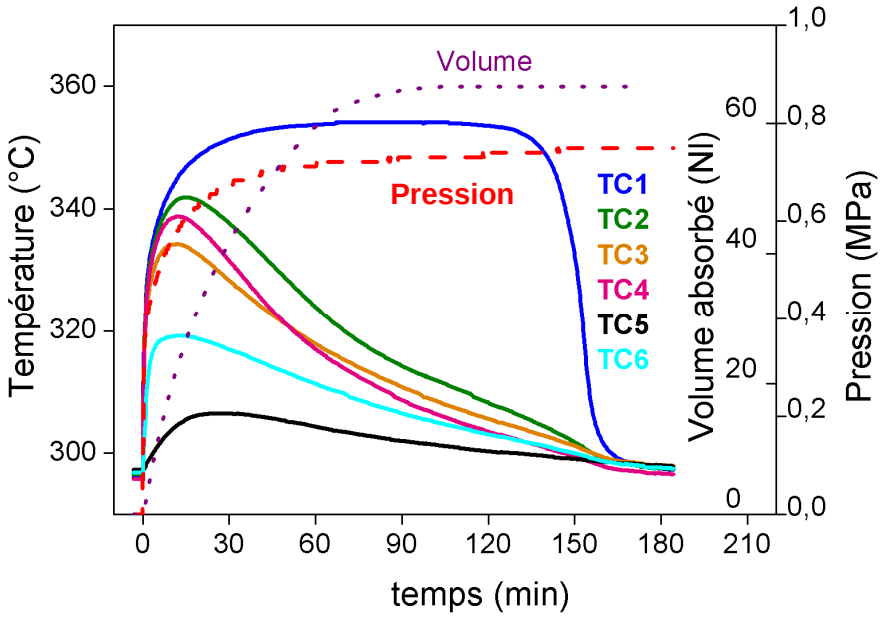


Figure 4.6. Evolution temporelle des températures, du débit, et de la pression lors d'un chargement à une température initiale et de consigne de 300°C et une pression d'alimentation de 0,77 MPa.

Lors de l'ouverture de la vanne, la pression augmente rapidement au cours des premières minutes, puis tend progressivement vers la pression d'alimentation.

La montée en pression d'hydrogène provoque une augmentation brutale de la température de la poudre. Après une dizaine de minutes, les températures des zones les plus proches de la paroi décroissent (TC6, TC3, TC4 puis TC2), alors que la température au centre reste constante pendant toute la durée du chargement, pour chuter brutalement après un peu plus de 2 heures ce qui correspond à l'achèvement réel de la réaction. Tout comme pour la désorption, un front de réaction d'hydruration se déplace dans le lit de poudre depuis les parois jusqu'au centre. La présence d'un front de réaction est confirmée par la simulation numérique d'un chargement présentée au chapitre 5. L'enveloppe du réservoir (10 kg d'inox et d'aluminium) joue le rôle de refroidisseur en emmagasinant la chaleur de réaction avec une faible variation de température comme en témoigne l'évolution de TC5.

Le débit d'hydrogène, assez important au début (3 Nl/min pendant les 10 premières minutes) décroit progressivement. On notera que le débitmètre présente un débit minimal de coupure en dessous duquel le volume absorbé n'est plus correctement enregistré. Ceci explique que le réservoir ne semble absorber que 65 Nl alors que 80 Nl seront désorbés au cours du déchargement suivant.

La figure 4.7 permet de comprendre plus précisément le fonctionnement du réservoir en absorption. Ce diagramme en température et en pression représente les deux domaines de

stabilité de Mg et MgH_2 séparés par la courbe d'équilibre. D'après la figure 2.19, plus une réaction s'effectue dans des conditions proches de la courbe d'équilibre et plus cette réaction est lente. Sur ce diagramme, nous allons suivre l'évolution des différentes températures du réservoir en fonction de la pression interne d'hydrogène ou « points de fonctionnement » de la réaction. A un instant donné, la pression est supposée uniforme dans le réservoir (justification au chapitre suivant).

L'ouverture de la vanne d'entrée d'hydrogène permet l'augmentation initiale de pression qui place la poudre dans le domaine de formation de MgH_2. La réaction exothermique est initiée. La température augmente alors dans le réservoir et les points de fonctionnement se rapprochent rapidement de la courbe d'équilibre. Les cinétiques d'absorption diminuent, ce qui induit une réduction du débit d'hydrogène entrant à travers le poral et des pertes de charges à l'entrée du réservoir. La pression se rapproche donc progressivement de la pression d'alimentation.

Les points de fonctionnement des zones qui ont entièrement réagi s'éloignent de la courbe d'équilibre. On peut observer que d'une manière générale, plus une zone est proche des parois, plus son point de fonctionnement est éloigné de l'équilibre et plus elle réagit rapidement. Cela confirme l'existence d'un front de réaction. Le centre est la zone la plus éloignée de l'enveloppe du réservoir. Son point de fonctionnement reste très proche de l'équilibre durant tout le chargement : aucune réaction n'a lieu durant les 120 premières minutes. Cette zone ne quitte les conditions d'équilibre que juste avant la fin du chargement ; elle est donc la dernière à réagir.

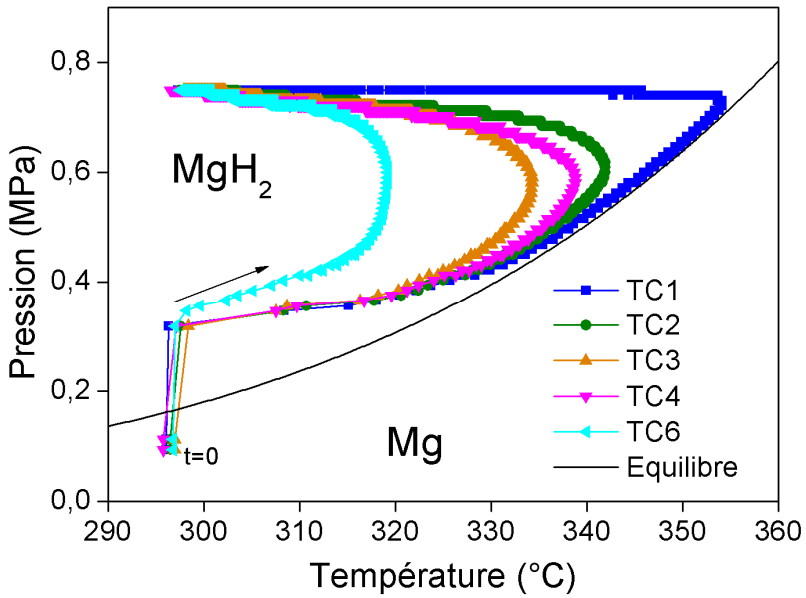


Figure 4.7. Evolution temporelle de quelques points de fonctionnement du réservoir en absorption dans le diagramme P - T.

La durée d'absorption est inférieure à la durée de désorption. La différence entre la température d'équilibre et la température de paroi est en effet plus grande dans le cas de l'absorption qu'à la désorption (40 ℃ contre 20 ℃). La "force motrice" de la réaction est donc potentiellement plus importante et celle-ci est plus rapide. Il est possible de diminuer le temps d'absorption en augmentant la pression d'alimentation ou en diminuant la température de consigne.

4.2.2.3. Synthèse

Pour l'absorption comme pour la désorption d'hydrogène dans le réservoir, il existe un couplage fort entre la température, la pression, le débit d'hydrogène et la chaleur produite par la réaction:

Pour l'absorption par exemple, la température de la poudre d'hydrure résulte d'un équilibre entre la chaleur produite par la réaction et l'évacuation de chaleur par le système. La pression d'hydrogène dans le réservoir résulte d'un équilibre entre le débit d'hydrogène absorbé par la poudre et le débit d'hydrogène entrant à travers le poral. Enfin, La température et la pression agissent en retour sur la production de chaleur et l'absorption d'hydrogène par l'intermédiaire de la cinétique de réaction.

Il est possible de schématiser l'interaction entre ces paramètres comme le montre la figure 4.8.

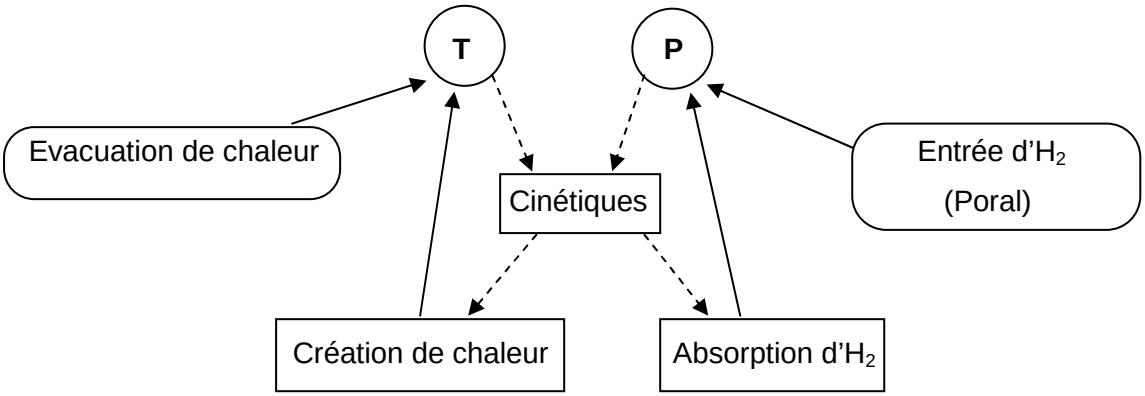


Figure 4.8. Schéma d'interaction des paramètres réactionnels dans le réservoir.

L'exo et l'endothermie de la réaction jouent un rôle majeur dans le comportement d'une masse importante d'hydrure de magnésium en absorption ou en désorption. La libération ou la consommation de chaleur contraint les conditions de température et de pression à se rapprocher de l'équilibre, ce qui tend à diminuer, voire annuler la cinétique en l'absence de transferts thermiques. Il n'y a donc pas « d'emballement » possible du système qui est autolimité par l'équilibre thermodynamique. En contrepartie, les temps de chargement et de déchargement sont considérablement allongés et étroitement liés à la capacité du système à évacuer ou à fournir de la chaleur au matériau.

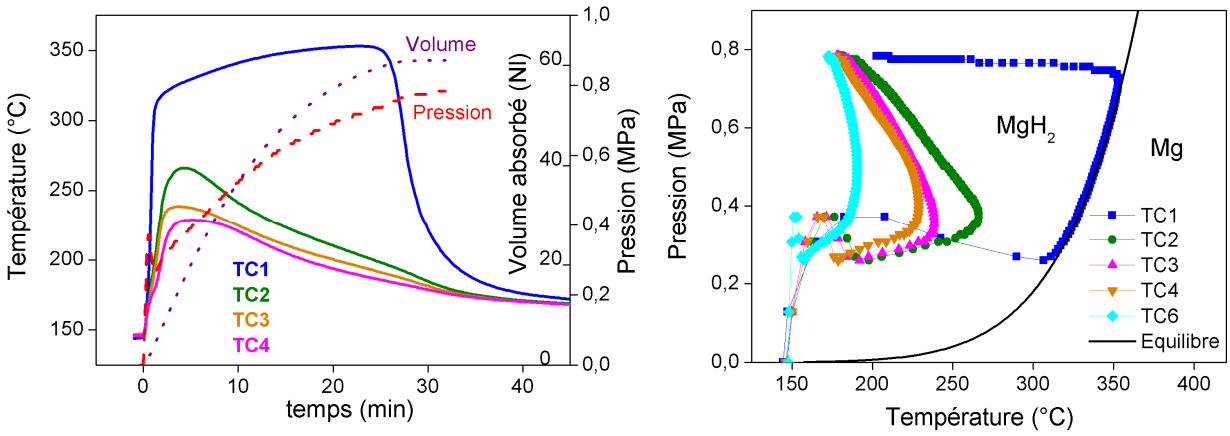
L'enveloppe du réservoir expérimental étant extrêmement massive, elle constitue une source froide quasiment isotherme lors de l'absorption. Il est donc possible dans un premier temps d'exploiter son inertie thermique. Par la suite, il semble intéressant d'étudier l'impact de l'introduction d'un échangeur thermique au sein de la poudre.

4.2.3. Amélioration des échanges thermiques

Les échanges thermiques avec l'hydrure de magnésium constituent le facteur qui limite la rapidité du chargement et du déchargement en hydrogène. Plusieurs systèmes ou conditions expérimentales ont été testés afin d'intensifier les échanges thermiques et de permettre un meilleur contrôle de la réaction et une vitesse de chargement plus importante dans le réservoir Hystory.

4.2.3.1. Utilisation de la chaleur sensible de l'enveloppe

Tout d'abord des chargements avec la même configuration que précédemment ont été réalisés avec des températures initiales plus basses; en particulier à 150℃ et toujours à 0,8 MPa. Les cinétiques d'absorption isothermes intrinsèques sont très lentes pour de telles températures (hydruration totale en plus d'une heure, voir figure 2.6). Pourtant, comme le montre les figures 4.9 a et b, un chargement initié à 150 ℃ est beaucoup plus rapide qu'un chargement initié à 300 ℃ (30 min au lieu de 2 h 3 0).



(a) (b

Figure 4.9. Chargement à une température initiale de 150℃, évolution temporelle des températures (a) et dans le diagramme P - T (b).

L'évolution générale des températures est semblable à celle du chargement précédent, avec toutefois des écarts plus importants par rapport à la courbe d'équilibre et entre la périphérie et le centre du réservoir. La courte durée du chargement est expliquée par ces écarts de température qui permettent un transfert de chaleur plus rapide depuis la poudre vers l'enveloppe du réservoir.

La température du centre du réservoir augmente de 140℃ en une minute. Cela est remarquable : les faibles cinétiques de départ suffisent à provoquer un échauffement qui place la poudre dans des conditions de cinétique plus favorables, provoquant une accélération du dégagement de chaleur et une hausse brutale de la température, jusqu'à atteindre la température d'équilibre au centre du réservoir (TC1).

Ce phénomène n'est pas observé dans les zones plus proches des parois (TC2, TC3, TC4). En effet, compte tenu de la proximité des parois froides, le flux chaleur évacué ne permet pas une augmentation brutale de la température dans ces zones (figure 4.9), mais place la poudre dans des conditions de réaction favorables. Puis, le flux évacué s'équilibre avec la chaleur produite par la réaction. Ainsi, le « point de fonctionnement » est éloigné de l'équilibre pour les thermocouples 2, 3 et 4, ce qui permet à la réaction de se produire rapidement et d'atteindre le centre après seulement 30 minutes.

Cette expérience montre qu'il est possible d'initier une absorption à la température ambiante en chauffant localement une petite partie du matériau. L'augmentation locale de la température déclenche alors la réaction d'hydruration et un dégagement de chaleur qui « active » progressivement l'ensemble du réservoir.

L'utilisation de l'inertie thermique du réservoir permet ici de réduire d'un facteur 5 le temps d'absorption. Cette méthode s'avère donc particulièrement efficace pour augmenter la vitesse de chargement dans la mesure où la capacité thermique de l'enveloppe est importante

par rapport à la chaleur de réaction. Cependant l'enveloppe des réservoirs futurs, optimisés en termes de poids, ne pourra accepter qu'une faible partie de la chaleur de réaction. Ces réservoirs devront être dotés d'un dispositif capable non seulement d'évacuer l'excès de chaleur de réaction, mais aussi de maintenir la poudre dans les conditions de température et de pression favorisant un temps de chargement minimal.

4.2.3.2. Echangeur thermique annulaire

Afin d'évacuer vers l'extérieur la chaleur dissipée par la réaction d'absorption de l'hydrogène dans le magnésium, un premier système de refroidissement a été testé. Il se compose d'un anneau de cuivre refroidi par trois doigts de gant dans lesquels circule de l'air comprimé (figure 4.10). Un thermocouple est disposé au centre de l'échangeur. Le réservoir, rempli en boîte à gant, contient 109 g de MgH_2 + 5 %at. V. La différence de masse de poudre avec l'expérience précédente est expliquée par le volume occupé par l'échangeur thermique introduit. La porosité de la poudre est identique à celle de la configuration précédente.

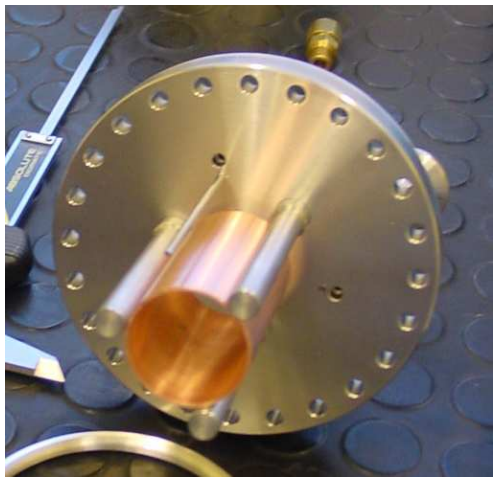


Figure 4.10. Photo de l'échangeur thermique annulaire.

La désorption étant endothermique, le réservoir équipé de l'échangeur thermique est utilisé sans circulation d'air comprimé lors de la phase de déchargement, effectuée à une température initiale de 350℃ et une pression de so rtie de 0,1 MPa. Les essais présentent un comportement pratiquement identique à celui observé sans échangeur.

Deux chargements ont été réalisés à une température initiale de 300℃ et 0,9 MPa, avec et sans circulation d'air dans l'échangeur. La figure 4.11 permet de comparer l'évolution de la température au centre du réservoir et le volume d'hydrogène absorbé pour ces deux chargements.

Dans le cas où aucun fluide ne circule dans l'échangeur, la seule présence du système de refroidissement - sans circulation - permet de réduire le temps d'absorption à 60 minutes. Ce système agit dans ce cas comme une simple ailette reliée à l'enveloppe du réservoir. Environ 60 Nl d'hydrogène ont été absorbés, ce qui représente un taux massique d'hydruration de 5 %m.

Lors du deuxième chargement, la circulation d'air comprimé dans l'échangeur et l'introduction d'hydrogène débutent simultanément. Dans un premier temps, le volume d'hydrogène absorbé lors du chargement avec circulation est légèrement supérieur à celui absorbé sans circulation d'air. La chute de température du centre intervient après seulement 20 minutes et le volume d'hydrogène absorbé atteint un palier après 30 minutes, ce qui indiquerait que le chargement est plus rapide. Cependant, seulement 45 Nl de gaz ont été absorbés. Il semble qu'une partie du réservoir n'ait pas été hydrurée. La baisse rapide de la température centrale indique que cette zone n'a pas totalement réagi, à cause de la température trop basse induite par le refroidisseur. Ceci a été confirmé par la simulation numérique du comportement du réservoir réalisée dans cette configuration grâce au modèle exposé au chapitre 5. La figure 4.12 présente une cartographie du taux d'hydruration en fin de réaction : la couleur rouge correspond au matériau totalement hydruré. On observe que le centre et les zones proches de l'anneau de cuivre n'ont pas totalement réagi à cause des températures trop basses induites par l'échangeur. Un débit d'air plus faible permet de diminuer ce phénomène mais le temps de chargement est alors équivalent à celui obtenu sans circulation d'air dans le refroidisseur.

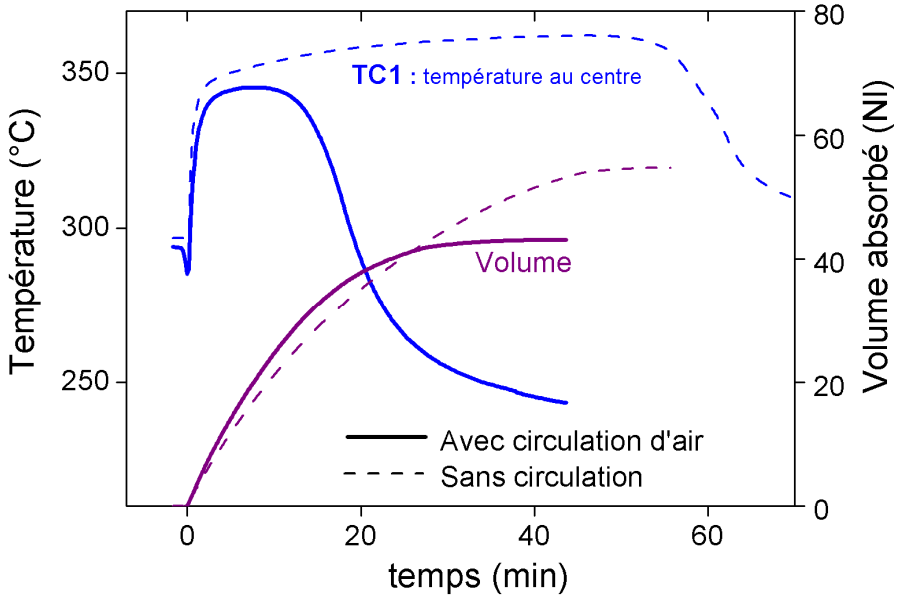


Figure 4.11. Température centrale et volume absorbé avec et sans circulation d'air comprimé dans l'échangeur lors d'absorptions à 300℃ et 0,77 MPa.

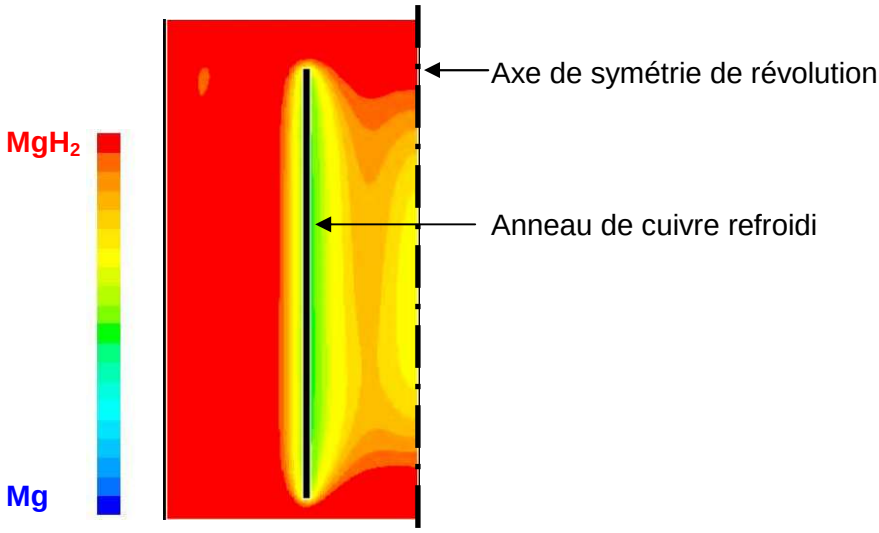


Figure 4.12. Cartographie des taux d'hydruration calculés numériquement dans un réservoir équipé d'un refroidisseur annulaire en cuivre, à la fin d'un chargement réalisé à 300°C et 0,77 MPa.

Ce premier système de refroidissement est mal adapté au réservoir. Les gradients thermiques induits semblent trop importants pour maintenir l'ensemble de la poudre dans des conditions d'absorption rapide. Une autre géométrie d'échangeur est nécessaire. Une augmentation de la conductivité thermique pourrait également améliorer l'homogénéité des températures au sein de la poudre et éviter la création de gradients thermiques importants.

4.2.3.3. Disques d'hydrure compacté

La poudre d'hydrure de magnésium activé possède une conductivité thermique très faible. Celle-ci est de 0,25 W/m/K sous 0,4 MPa d'hydrogène, 0,15 W/m/K à 0,1 MPa et 0,04 W/m/K à 10 kPa. Ces conductivités ne permettent pas de transférer la chaleur de réaction de manière efficace sur des distances supérieures à quelques millimètres.

Il existe plusieurs façons d'augmenter la conductivité thermique d'une poudre : l'introduction d'une matrice métallique, telle qu'une mousse d'aluminium dont les pores sont remplis avec la poudre a été adoptée dans certains réservoirs contenant des alliages de type $LaNi_5$ [BOT 08]. L'aluminium et le cuivre sont malheureusement incompatibles avec le magnésium (interdiffusion et formation d'un alliage Mg-Al ou Mg-Cu). En revanche, le procédé de mise en forme du mélange de poudre d'hydrure de magnésium avec du GNE décrit précédemment permet d'augmenter significativement la conductivité du matériau.

Le réservoir a donc été testé avec des disques d'hydrure compacté à 1 t/cm^2 et contenant 5 %m. de GNE, tel que décrits au chapitre 3. Dans cette configuration, le réservoir ne comporte pas d'échangeur thermique. Il contient 255 g d'hydrure et 13,5 g de GNE répartis

sous forme de 7 disques (six de 10 mm d'épaisseur et une de 6 mm). Un facteur 2,1 est ainsi obtenu sur la masse d'hydrure introduite dans le réservoir par rapport à la première configuration (poudre libre sans échangeur). Un espace annulaire d'un millimètre a été ménagé pour favoriser le passage de l'hydrogène entre les disques et la paroi interne du réservoir. Ces disques sont percés pour permettre le passage de thermocouples répartis comme le montre la figure 4.13.

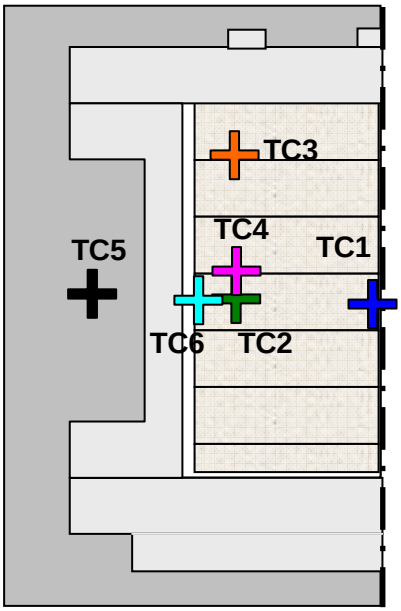
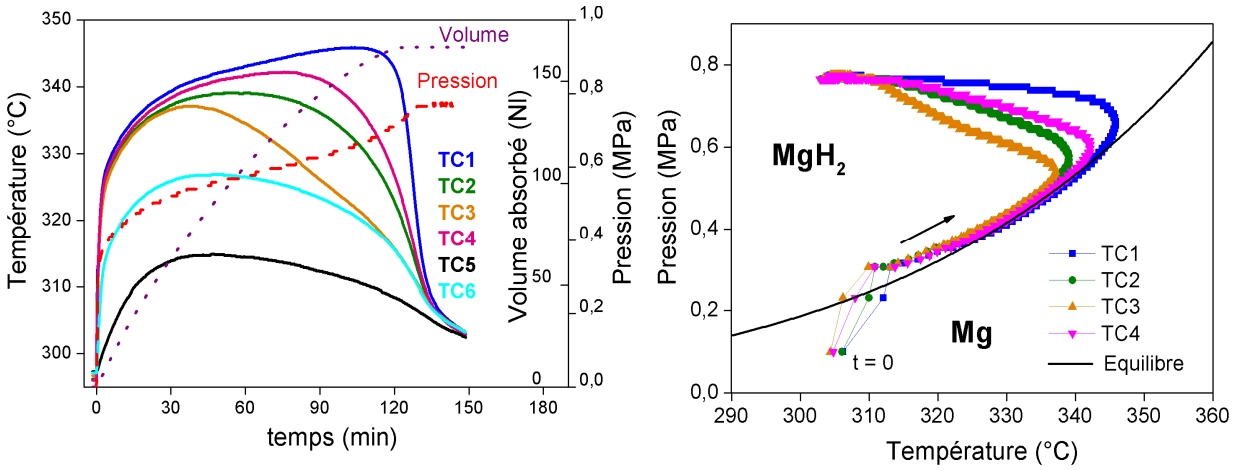


Figure 4.13. Répartition des thermocouples dans l'empilement des disques.

Un déchargement effectué à 330 ℃ et à la pression de sortie de 0,1 MPa a été réalisé en 12 h. L'évolution des températures est très faible durant ce déchargement.

Un chargement a été effectué à une température initiale de 300℃ et une pression de 0,8 MPa d'hydrogène. L'évolution des températures, de la pression et du volume absorbé est présentée en figure 4.14. Le comportement global du matériau compacté est proche de celui observé avec la poudre dans les mêmes conditions. Les performances obtenues sont cependant nettement plus intéressantes. Le volume absorbé par les disques est de 170 Nl, soit 2,2 fois celui absorbé par la poudre dans le même volume. La durée de chargement est légèrement inférieure (2 h 10 min au lieu de 2 h 30). Grâce à la conductivité thermique plus élevée ($\lambda_{radiale}$ = 4,2 W/m/K soit environ 10 fois plus que la poudre) et malgré l'espace qui sépare le matériau de la paroi du réservoir, les transferts thermiques ont fortement augmentés. Les écarts entre les températures des différentes parties du matériau compacté ont été réduits, favorisant une réaction plus homogène dans tout le volume. La propagation d'un front

d'hydruration de la périphérie du réservoir vers le centre est toujours observée, mais la réaction est plus homogène et le front est plus diffus.



(a) *(b)*

Figure 4.14. Chargement en hydrogène du réservoir contenant des disques (5%m. GNE), à une température initiale et de consigne de 300℃ et une pression d'alimentation de 0,8 MPa. Evolution temporelle (a) et sur le diagramme P-T (b).

Le remplissage du réservoir avec des disques composés de MgH_2 activé + 5 % GNE et compacté à 1 t/cm^2 représente une amélioration significative pour le stockage de l'hydrogène sur hydrure métallique. Ces disques possèdent une densité volumique d'hydrogène deux fois plus importante et une conductivité thermique radiale dix fois supérieure à celle de la poudre libre.

Le matériau compacté pose cependant des problèmes associés à sa faible perméabilité puisque sa porosité est réduite par rapport à la poudre libre (ε_{disque} = 0,44 ; ε_{poudre} = 0,77). En particulier il n'est pas envisageable d'utiliser des disques trop épais dans la mesure où le débit d'hydrogène absorbé créerait un abaissement de la pression au cœur des disques, ce qui diminuerait les températures d'équilibres et augmenterait le temps d'absorption.

4.2.3.4. Matériau compacté et échangeur à ailettes

Grâce à l'expérience acquise, un nouvel échangeur thermique adapté aux disques d'hydrure a été réalisé. L'échangeur est composé d'un doigt de gant central dans lequel circule de l'air comprimé. Cinq disques de matériau compacté de 9,5 mm d'épaisseur, percés en leur centre, sont enfilés sur ce doigt, en alternance avec des ailettes de cuivre de 0,8 mm d'épaisseur (figure 4.15). Des bagues de cuivre autour du doigt de gant assurent un bon contact thermique entre celui-ci et les ailettes. Ces bagues permettent également de maintenir un espace libre de 1 mm entre chaque disque et son ailette supérieure afin d'assurer le passage de l'hydrogène et de parer à une éventuelle dilatation des disques. Comme précédemment, un espace de 1 mm est laissé libre entre la paroi interne du réservoir et l'ensemble disques + échangeur, afin d'assurer la circulation de l'hydrogène et d'isoler thermiquement l'échangeur de l'enveloppe du réservoir.

La masse d'hydrure de magnésium activé introduite dans le réservoir sous forme de disques compactés correspond à 156 g (GNE exclu).

Cinq thermocouples mesurent les températures en différents points du réservoir (figure 4.16). TC1 est placé dans l'épaisseur d'une ailette de cuivre à un rayon de 29 mm. TC2 et TC4 sont placés respectivement au cœur du disque central et du disque supérieur à un rayon de 29 mm. TC7 est en contact avec le doigt de gant.

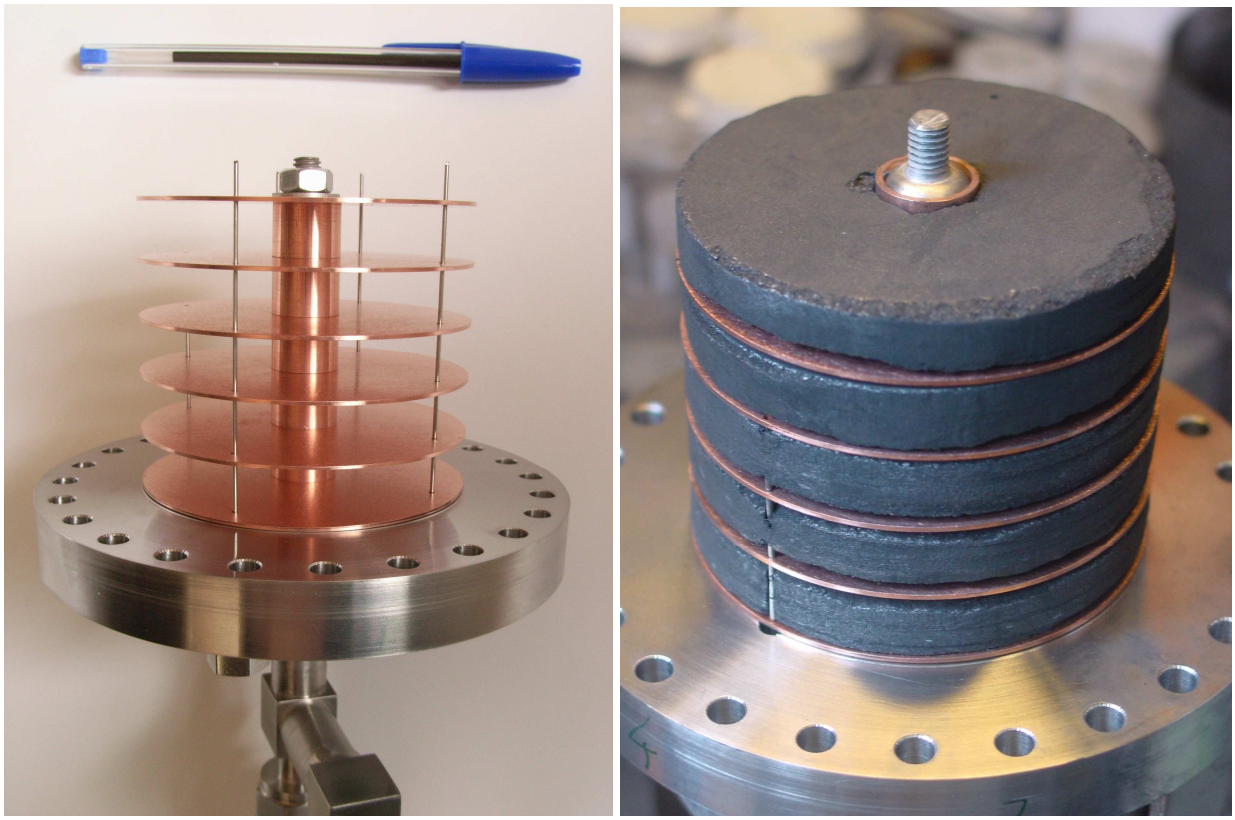


Figure 4.15. Echangeur en cuivre et montage des disques d'hydrure.

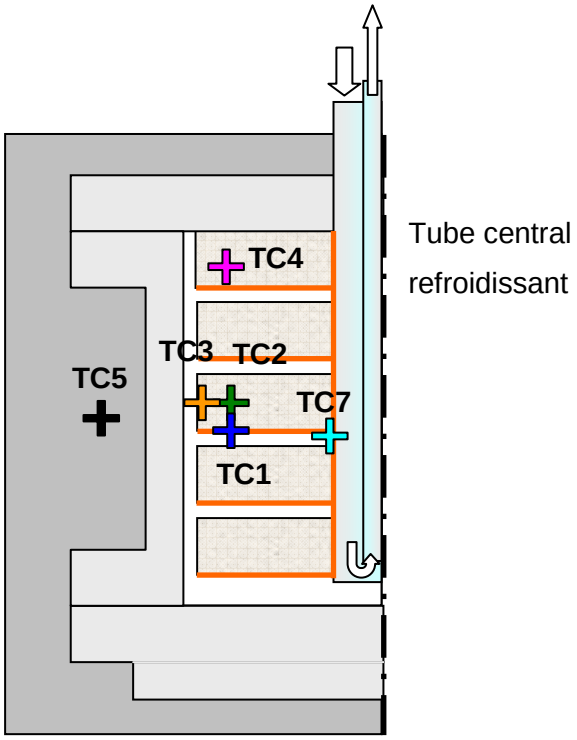


Figure 4.16. Répartition des thermocouples dans l'empilement des disques et dans l'échangeur en cuivre.

Une désorption a été effectuée avec cette configuration du réservoir, à une température initiale de 330 ℃ et à une pression d'hydrogène de 0,1 MPa. La libération de 98 Nl d'hydrogène (5,6 %m H_2) est rapide (3 h 30 min) par rapport à la configuration « disques sans échangeur » (12 h). La diffusion de la chaleur dans le matériau depuis la paroi supérieure est en effet favorisée par la simple présence de l'échangeur thermique.

Plusieurs absorptions d'hydrogène ont été réalisées à la température initiale de 300℃ et une pression d'alimentation de 1,1 MPa, avec différents débits d'air comprimé. Les figures 4.17 a, b et c montrent respectivement l'évolution du volume absorbé et de la température TC2 tracée en fonction du temps et reportée sur le diagramme P-T.

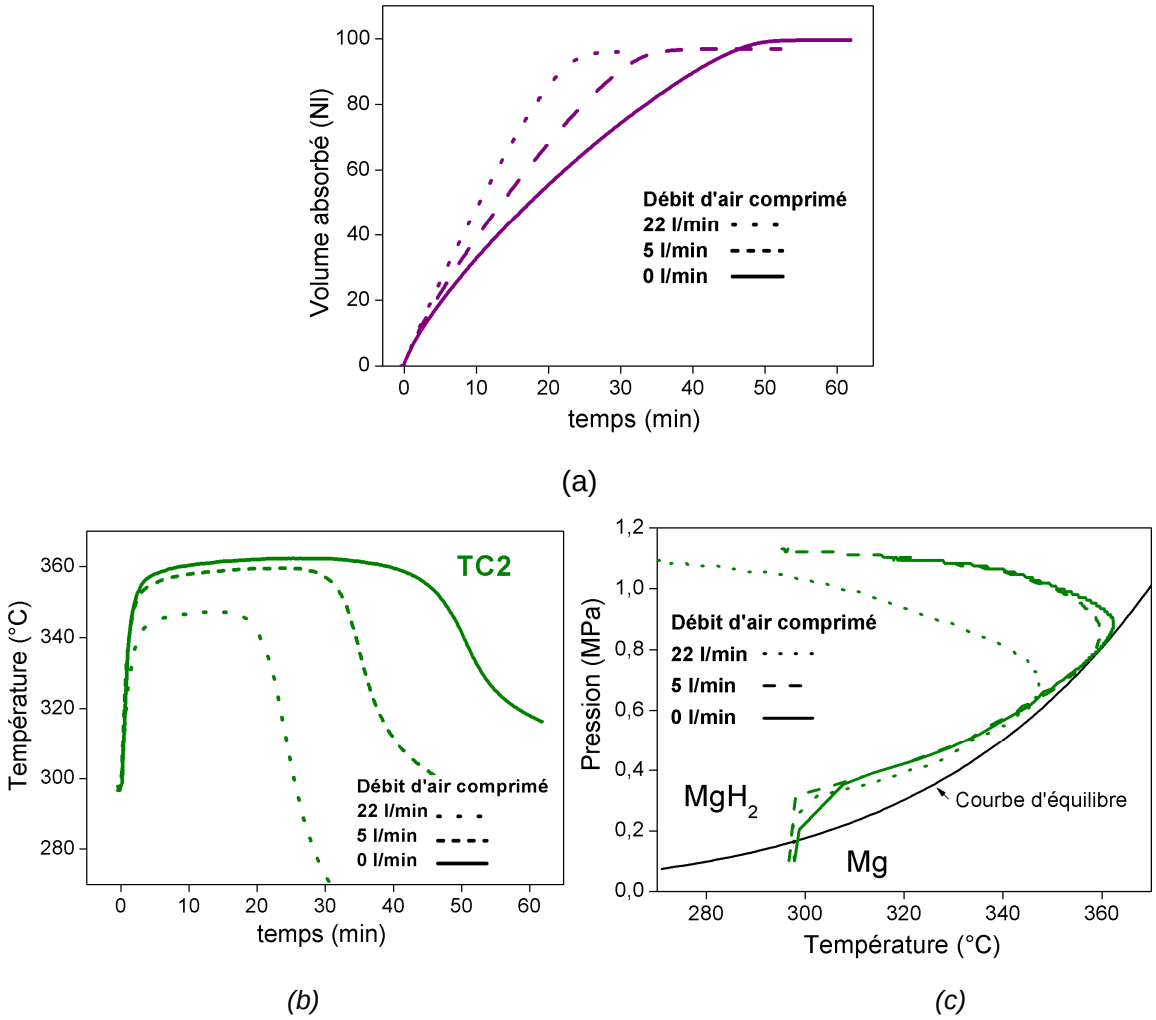


Figure 4.17. Volume d'hydrogène absorbé (a), température TC2 tracée en fonction du temps (b), température TC2 reportée dans le diagramme P-T (c) lors d'absorptions réalisées à 300℃ et 1,1 MPa avec différents débits de refroidissement.

L'augmentation du débit d'air a un réel impact sur le temps de chargement qui varie de 50 à 25 minutes. Les volumes maximum absorbés n'évoluent quasiment pas avec le débit : l'échangeur est cette fois bien adapté au matériau de stockage et la totalité du matériau réagit. Le point de fonctionnement en TC2 s'écarte de l'équilibre à mesure que le débit augmente, de sorte qu'il évolue dans le domaine des plus basses températures, et par la même de plus forte réactivité.

Un chargement du réservoir a été réalisé dans des conditions très favorables à une absorption rapide de l'hydrogène : température initiale de 220 ℃, 1,5 MPa d'hydrogène, 30 l/min d'air comprimé. Ainsi qu'on peut l'observer en figure 4.18 a, le temps de chargement a été réduit à 10 minutes seulement, pour un volume absorbé de 90 Nl d'hydrogène, soit 90 % du volume maximum. La remontée brutale du thermocouple TC7 après 10 minutes correspond à l'arrêt de la circulation d'air dans le refroidisseur. Le diagramme P-T (figure 4.18 b) montre que le point de fonctionnement est nettement éloigné de la courbe d'équilibre, ce qui explique

que l'absorption soit si rapide. La différence entre la température des parois et la température d'équilibre à la pression du réservoir intensifie les échanges thermiques et accélère le processus de chargement. Les transferts thermiques via la paroi du réservoir sont donc très importants malgré la présence d'un espace entre les parois et les disques, et s'ajoutent aux transferts dus à l'échangeur. Les températures sont relativement homogènes dans le réservoir tout au long du chargement. La réaction ne se fait plus sous la forme d'un front d'hydruration mais de façon quasiment homogène dans tout le réservoir. En conséquence, il serait possible de refroidir encore plus intensément le matériau sans que la température trop basse de certaines zones ne permette pas d'hydrurer la totalité du matériau. Cependant, le débit maximum d'air comprimé est atteint dans cette expérience, il n'est pas possible d'intensifier le refroidissement.

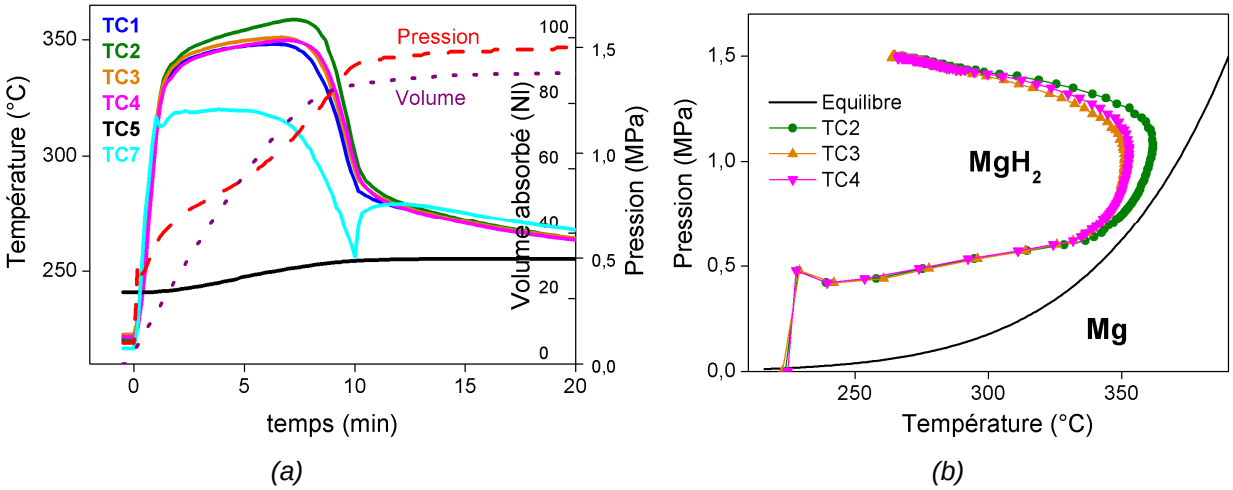


Figure 4.18. Evolution temporelle (a) et sur le diagramme P – T (b) d'un chargement du réservoir à disque et échangeur à ailettes à une température initiale de 220℃ et une pression d'alimentation de 1,5 MPa.

Dans la mesure où les temps de chargement se rapprochent des temps de réaction isotherme déterminés en PCT, les transferts thermiques ne sont plus les seuls facteurs limitant la vitesse de chargement. Au fur et à mesure qu'on améliore la conception du réservoir, les performances en termes de cinétique de réaction prennent une importance croissante dans le temps de chargement du réservoir. Avec un échangeur encore plus efficace, la vitesse de chargement pourrait être finalement limitée par la cinétique de réaction.

Le réservoir a fait l'objet d'un nouveau remplissage avec cinq disques d'hydrure compacté à 1 t/cm^2 avec cette fois 20 %m. de GNE. La configuration est la même que précédemment mais sans ailettes : les disques de 10 mm d'épaisseur et de 68 mm de diamètre sont enfilés sur le doigt de gant central du refroidisseur, les ailettes ayant été supprimées à l'exception de la dernière qui maintient les disques en place. La figure 4.19 permet de comparer le volume absorbé dans les configurations « avec ailettes + 5%m. GNE » et « sans ailette + 20%m. GNE ».

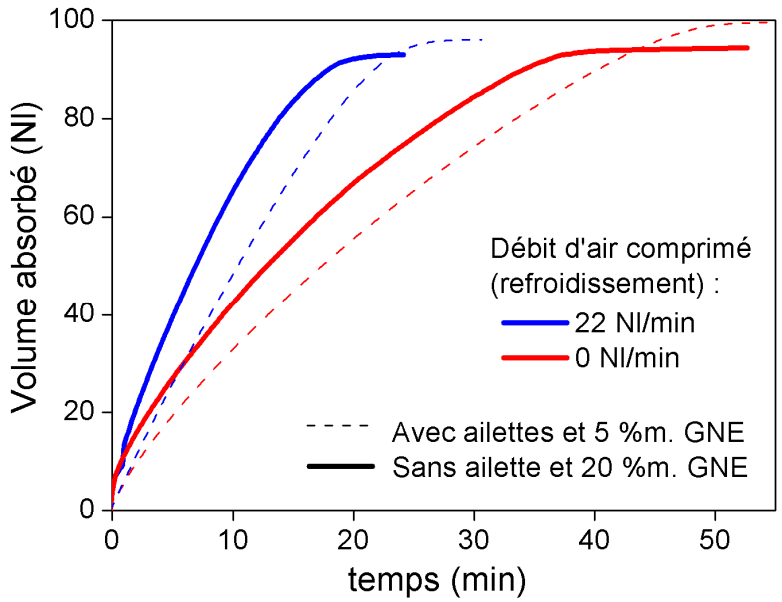


Figure 4.19. Volume d'hydrogène absorbé dans les configurations avec ailettes de cuivre et 5 %m. GNE, et sans ailette et 20 %m. GNE pour différents débits d'air comprimé circulant dans le refroidisseur.

Pour un même débit d'air, les temps de chargements sont légèrement plus courts avec 20 %m. de GNE. La chaleur diffuse plus rapidement dans cette configuration. En effet, la conductivité thermique radiale des disques comportant 20 %m. de GNE est environ 4 fois supérieure à celle des disques comportant 5 %m. de GNE. L'augmentation du taux de GNE permet de compenser l'absence des ailettes de cuivre. Le volume absorbé est en revanche un peu plus faible en raison de l'augmentation du taux de GNE et donc de la diminution de la proportion d'hydrure de magnésium dans les disques. L'utilisation du volume libéré par la suppression des ailettes pourrait compenser cette diminution de la masse d'hydrure. L'augmentation du taux de GNE jusqu'à 20 %m. dans les disques d'hydrure compacté permet d'obtenir quasiment les mêmes performances qu'avec un échangeur à ailette de cuivre (d'épaisseur 0,8 mm) et 5 %m. de GNE.

En augmentant le taux de GNE dans le matériau compacté, il devient donc possible de se passer des ailettes de cuivre tout en conservant des performances équivalentes. Dans la configuration 5%m. GNE + ailettes de cuivre, la masse des ailettes est égale à la masse de MgH_2 contenue dans le réservoir. Le tableau 4.1 permet de comparer la capacité massique d'hydrogène des matériaux en fonction du taux de GNE, et de la présence éventuelle d'ailettes de cuivre. L'introduction de 20 %m. de GNE au lieu de 5 %m. + ailettes de cuivre conduit à passer de 3.31 %m. à 5.58 %m. d'hydrogène. Cela permet d'augmenter la capacité massique d'un réservoir et d'en réduire le coût. Cependant, compte tenu de la très faible densité du mélange non compressé GNE + MgH_2, la production de disques d'hydrure compacté s'avère d'autant plus délicate que la proportion de GNE augmente. Il est toutefois possible de réaliser un pré-compactage de ce mélange avec une faible pression uniaxiale puis de l'introduire dans une matrice classique.

Matériau introduit dans un réservoir	% m. H_2
MgH_2 + 4 %at. V	6,98
MgH_2 + 4 %at. V + 5 %m. GNE	6,61
MgH_2 + 4 %at. V + 5 %m. GNE + 100 % Cu	3,31
MgH_2 + 4 %at. V + 20 %m. GNE	5,58

Tableau 4.1. Capacité massique théorique d'hydrure de magnésium en association avec différents éléments assurant une conductivité thermique améliorée.

4.2.3.5. Synthèse

La grande modularité de ce premier réservoir prototype HYSTORY a permis de tester un grand nombre de configurations expérimentales et d'améliorer progressivement les performances mesurées pour finalement arriver à charger le réservoir avec 90 Nl d'hydrogène en 10 minutes.

Les fortes pressions sont favorables à une charge rapide tout comme une température initiale basse (< 200 °C) qui permet de profiter de l'inertie thermique de l'enveloppe du réservoir. Les disques d'hydrure compacté contenant 5 %m. de GNE offrent une conductivité thermique adaptée à la taille du réservoir. Le système d'échangeur à ailette de cuivre permet également une bonne répartition spatiale de la chaleur à extraire. Les conditions d'absorption sont ainsi homogènes et maitrisées dans tout le volume de matériau.

Les températures les plus élevées sont favorables à la désorption rapide de l'hydrogène. Mais elles sont également susceptibles de détériorer les propriétés de sorption de la poudre

par un phénomène de recuit (cf. chapitre 2). Les désorptions rapides à des températures inférieures à 330 °C ne sont pas envisageables avec le système actuel pour deux raisons principales :

- le filtre Poral® limite le débit maximum d'hydrogène et maintient une pression importante dans le réservoir. La force motrice de réaction se trouve alors limitée.

- la source et la zone de consommation de chaleur sont trop éloignées l'une de l'autre. La diffusion de la chaleur depuis les résistances chauffantes externes vers le matériau de stockage est lente. Cela empêche le point de fonctionnement du réservoir de s'éloigner de la courbe d'équilibre et d'atteindre les zones de cinétiques rapides.

Afin d'améliorer les performances en déchargement, la conception d'un prochain réservoir devra tenir compte de ces limitations. Un dispositif de chauffage interne devrait notamment permettre un apport de chaleur plus rapide, tout en réduisant les pertes thermiques vers l'extérieur.

4.2.4. Evolution du matériau au cours des cycles

Le réservoir a subi environ une dizaine de cycles d'hydruration dans chacune des configurations présentées. Des évolutions ont été observées dans le comportement du matériau au cours des cycles. Les exemples présentés dans cette section permettent de définir les précautions relatives à l'usage des poudres d'hydrure de magnésium pour envisager de réaliser un grand nombre de cycles.

4.2.4.1. Evolution du volume d'hydrogène stocké

La figure 4.20 montre l'évolution du volume total désorbé en fonction du nombre de cycles effectués pour trois configurations du réservoir (poudre libre, disques 5 %m. GNE, et disques 5%m. GNE + échangeur). Pour une même configuration, les variations de volume restent relativement faibles et sont généralement explicables par l'application de conditions expérimentales favorisant une hydruration plus ou moins totale du matériau au cours de la réaction d'absorption précédente.

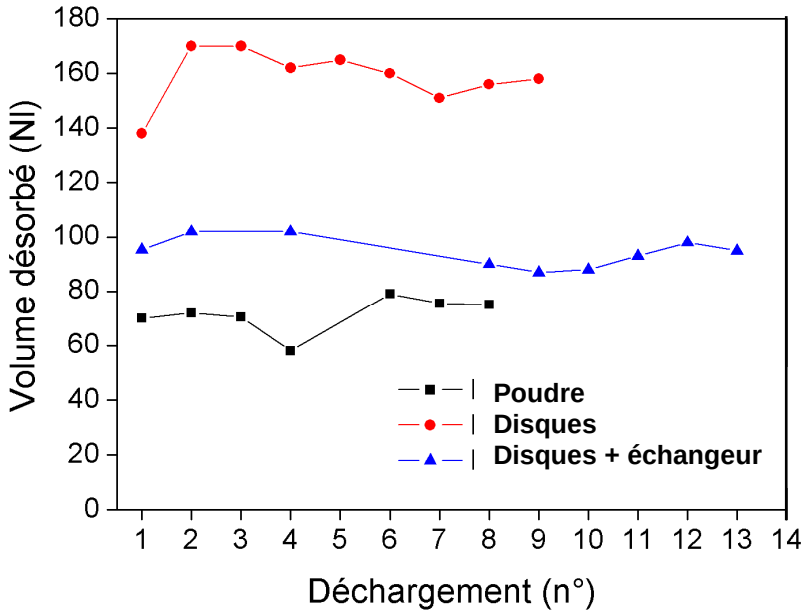


Figure 4.20. Evolution du volume d'hydrogène désorbé pour trois configurations du réservoir.

Aucune évolution significative du volume désorbé par le réservoir n'a pu être mis en évidence sur la dizaine de cycles d'hydruration effectuée dans les configurations « poudre » et « disques + échangeur ». Une légère diminution du volume est observable au-delà de la 2nd désorption dans la configuration « disques ». Les spectres RX réalisées sur des échantillons prélevés au moment du démontage du réservoir n'a pas permis de comprendre les causes de cette dégradation. Il est toutefois possible qu'une contamination par l'air ait eu lieu par rétrodiffusion en fin de phase de désorption à pression ambiante. Des observations au TEM devraient permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

4.2.4.2. Dilatation des disques d'hydrure de magnésium compacté

Une modification progressive de comportement en phase de chargement est apparue au cours de l'utilisation du réservoir « disques » (5 %m. GNE) sans échangeur thermique. La figure 4.21a montre l'évolution de la température centrale du réservoir (TC1) lors du second et du septième chargement (300℃, 1 MPa) sur un diagra mme P-T. Les points de fonctionnement du matériau sont plus éloignés de la courbe d'équilibre lors du 7ème chargement, sans que le chargement soit significativement plus rapide (figure 4.21 b).

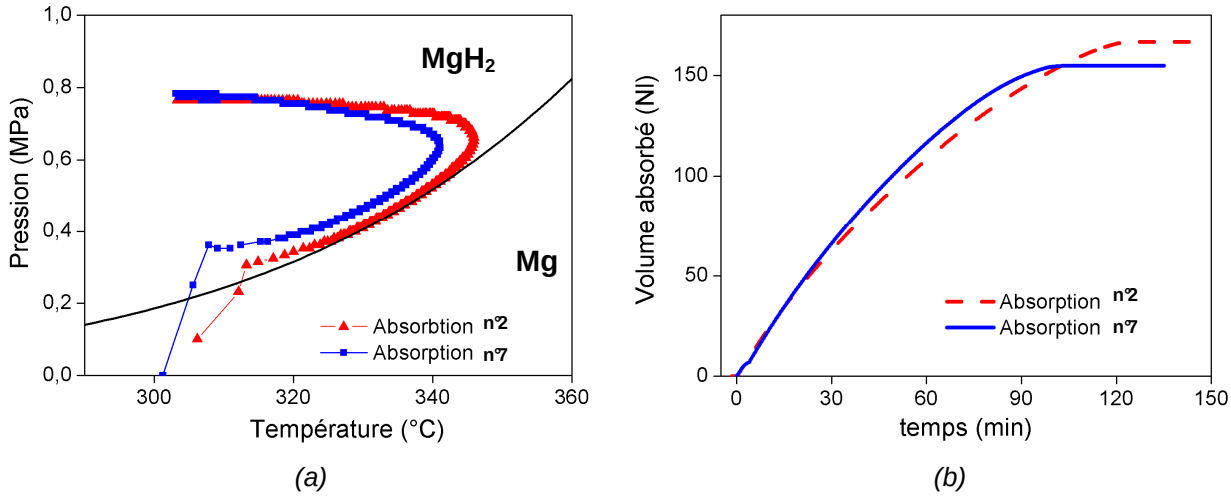


Figure 4.21. Evolution de la température centrale TC1 lors du 2nd et du 7ème chargement du réservoir « disques » sur le diagramme P – T (a) ; (b) évolution du volume d'hydrogène absorbé en fonction du temps.

Lors du 8ème chargement (280 °C et 1 MPa), on observe un compor tement radicalement différent des précédents. Les points de fonctionnement s'éloignent fortement de la courbe d'équilibre (figure 4.22), le temps de chargement et le volume absorbé restant par ailleurs du même ordre de grandeur. Un comportement similaire a été constaté lors des chargements suivants.

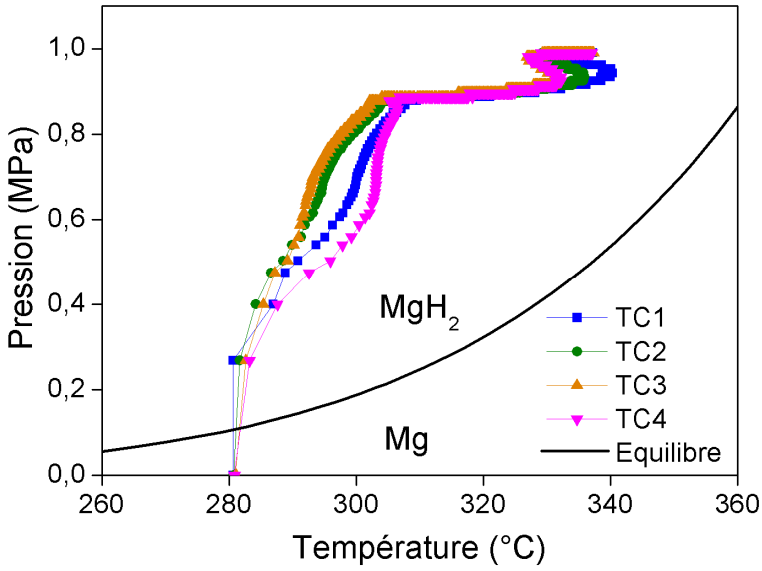


Figure 4.22. Evolution des températures lors du 8ème chargement du réservoir « disques » sur le diagramme P - T.

Le démontage du réservoir a permis de constater la dilatation des disques d'hydrure qui occupent tout le volume interne du réservoir, alors que des espaces libres avaient été initialement ménagés à la périphérie des disques d'une part, et entre les disques d'autre part.

Le changement radical de comportement du réservoir apparait vraisemblablement lorsque les disques entrent en contact avec la paroi interne du réservoir. Dans une telle configuration, lors de l'absorption, l'hydrogène ne peut plus circuler librement autour de chaque disque et doit diffuser axialement à travers tout le matériau. La perméabilité axiale des disques étant très faible, d'importantes pertes de charge sont crées à l'absorption. La pression n'est plus homogène dans le réservoir, et la sonde située à coté de l'admission d'hydrogène mesure une pression supérieure à la pression réellement présente au cœur du matériau compacté où sont placés les thermocouples. La position des points de fonctionnement sur le diagramme P-T est alors faussée.

D'autre part, des tests réalisés avec l'appareil volumétrique HERA sur des morceaux de disques extraits du réservoir après une dizaine de cycles ont révélé une dégradation significative des cinétiques intrinsèques des réactions d'absorption et de désorption (figure 4.23). Cette dégradation explique également un décalage possible du point de fonctionnement vers les zones éloignées de l'équilibre qui ne sont plus des zones de forte réactivité.

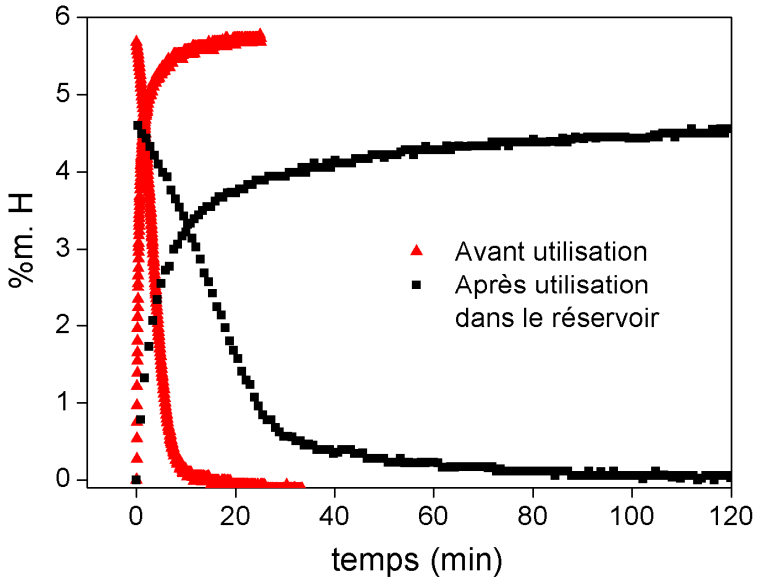


Figure 4.23. Cinétiques intrinsèques mesurées avec le dispositif HERA à 300℃ et des pressions de 1 MPa (absorption) et 15 kPa (désorption) avant et après cyclage dans le réservoir à « disques ».

Dans la configuration « disques + échangeur » du réservoir, une dilatation des disques a été également observée lors du démontage. Pourtant, aucune modification notable du comportement du réservoir n'a pu être observée puisque la diffusion de l'hydrogène restait possible entre les disques et les bagues centrales de cuivre. Enfin, les cinétiques de réaction mesurées sur des échantillons prélevés après le démontage n'étaient que très faiblement dégradées.

Il est probable que les phénomènes de dilatation et de réduction des cinétiques soient liés. En effet, il a été mis en évidence au chapitre 2 qu'une contamination de l'hydrure de

magnésium par l'air pouvait expliquer une telle dilatation. D'autre part, les propriétés cinétiques du matériau n'évoluent pas lors d'un grand nombre de cycles lorsqu'ils sont effectués avec un hydrogène de pureté élevée [DEH 00]. Seule une contamination du matériau peut expliquer les dégradations des cinétiques constatées. Il est donc vraisemblable qu'une très légère exposition de la poudre à l'air dans le réservoir soit à l'origine de cette dégradation. Cette contamination a pu avoir lieu par rétrodiffusion de l'air dans l'échappement du réservoir lors de désorption à pression atmosphérique.

Outre la dégradation des performances, la dilatation des disques dans le réservoir présente un problème de sécurité. A la différence de la poudre, les disques compactés à 1 t/cm^2 ne peuvent compenser la dilatation par une diminution de porosité une fois qu'ils occupent tout le volume du réservoir. Les matériaux compactés sont donc susceptibles d'exercer des contraintes mécaniques sur les parois du réservoir et d'induire des détériorations.

Par mesure de sécurité, il convient donc de s'assurer de l'étanchéité parfaite d'un réservoir d'hydrure de magnésium avant son utilisation et de conserver une pression d'hydrogène supérieure à la pression atmosphérique. A titre préventif il serait utile de disposer de jauges de déformation sur les parois externes afin de mesurer les efforts éventuels que pourrait induire le matériau sur l'enveloppe du réservoir.

4.2.5. Conclusion

Les tests de chargement et de déchargement du réservoir Hystory ont montré que le stockage d'hydrogène peut être réalisé dans un réservoir d'hydrure de magnésium. Bien que le volume du réservoir soit modeste, les phénomènes qui régissent le comportement d'une masse importante d'hydrure sont déjà identifiés avec ce prototype. Les étapes de chargement et de déchargement sont très fortement ralenties par le caractère exo et endothermique des réactions, qui place la masse d'hydrure dans des conditions de cinétique peu favorables et proches de l'équilibre entre les phases α et β. Seul le renforcement de la conductivité thermique du matériau et la conception d'un échangeur thermique adapté à celui-ci peut permettre de maintenir les conditions favorables à la réaction rapide au sein de l'hydrure. Par la suite, la minimisation des pertes de charge sur l'alimentation d'hydrogène et l'apport direct de chaleur au matériau devrait permettre de diminuer le temps de déchargement.

Par contre, l'utilisation de disques d'hydrure de magnésium, très avantageux du point de vu des performances de stockage et de la manipulation du matériau implique impérativement d'éviter toute pollution par l'air, mais également par les traces d'oxygène et par l'humidité habituellement générées par un électrolyseur.

4.3. Le réservoir « NESSHy »

Dans le cadre du projet européen NESSHy 2006-2010 (6ème FPP « Novel Efficient Solid Storage for Hydrogen »), il a été prévu la construction de deux nouveaux réservoirs contenant respectivement 1 kg et 5 kg de MgH_2 et optimisés en termes d'échanges thermiques. La conception, et le fonctionnement du premier réservoir sont présentés dans ce chapitre.

4.3.1. Conception et réalisation du réservoir

4.3.1.1. Conception

Notre objectif était de définir un réservoir offrant une capacité de deux kilogrammes d'hydrure de magnésium activé et compacté permettant d'alimenter une pile à combustible de démonstration d'environ 1kW durant quelques heures, ainsi que de montrer qu'il est possible de charger et décharger rapidement un tel réservoir. Compte tenu des résultats obtenus avec le réservoir Hystory, le transfert rapide de la chaleur de réaction a été au centre de la conception de ce nouveau réservoir. De plus, la capacité gravimétrique du système a été optimisée afin de rendre crédible la solution de stockage de l'hydrogène dans l'hydrure de magnésium.

La géométrie cylindrique a été conservée. Etant donnée l'importance de la chaleur à transférer, le diamètre du réservoir a été peu augmenté par rapport au réservoir Hystory, ce qui est également favorable en termes de résistance du réservoir à la pression. Par contre, la hauteur du réservoir a dû être augmentée fortement pour atteindre la capacité voulue. Il est d'ailleurs envisagé que des réservoirs de très grandes capacités soient constitués d'un ensemble de faisceaux de réservoirs cylindriques et allongés de faible diamètre, plutôt que d'un seul cylindre de grand diamètre.

Grâce à l'expérience Hystory, un système d'échangeur thermique efficace a été validé. La mise en forme des poudres d'hydrure de magnésium activé par compression avec du GNE constitue également une solution à retenir pour améliorer les transferts thermiques et la densité volumétrique de stockage. Ce dernier point explique pourquoi la masse de 1 kg de poudre d'hydrure dans le projet initial a été doublée en introduisant le matériau compacté, tout en conservant le même volume interne. Le réservoir Nesshy a été conçu en s'appuyant sur ces deux évolutions. Grâce à la modélisation numérique présentée au chapitre suivant, un

diamètre optimal des disques a été défini (environ 100 mm compte tenu de la conductivité thermique des disques et des ailettes). Le laboratoire CRETA disposant d'une matrice de compaction uniaxiale ø 100 mm, le diamètre intérieur du réservoir a été fixé en rapport à cette valeur.

L'expérience acquise avec le réservoir Hystory nous enseigne de plus que :

- les résistances chauffantes doivent être intégrées à l'intérieur même du réservoir et être en contact thermique avec l'hydrure pour minimiser l'énergie dépensée pour le chauffage du système et surtout accélérer la désorption,
- les pertes de charge générées notamment par les filtres Poral doivent être réduites par une augmentation importante de la surface de filtrage (dimensionnement en fonction des abaques du constructeur),
- la pression du gaz à l'intérieur du réservoir devra être constamment maintenue à une valeur supérieure à la pression atmosphérique, quelle que soit la phase de fonctionnement, afin d'éviter toute entrée d'air dans le réservoir.

La réalisation proprement dite du réservoir (mécanique et montage) a été réalisée par l'entreprise Concept & Soudure à Grenoble.

4.3.1.2. Dispositif expérimental

Le réservoir cylindrique est constitué d'un échangeur thermique à ailettes refroidi par un doigt de gant central dans lequel circule de l'air comprimé. Le chauffage est réalisé par trois résistances électriques traversant les ailettes (figure 4.24). Le réservoir sans disque pèse 12 kg (incluant vanne, raccords, filtre, capteurs). La pression d'ouverture de la soupape de sécurité est 1,5 MPa, sa température maximale d'utilisation a été fixée à 390 °C compte tenu de l'effet de recuit qui tend à diminuer la capacité maximum de l'hydrure de magnésium soumis aux hautes températures.

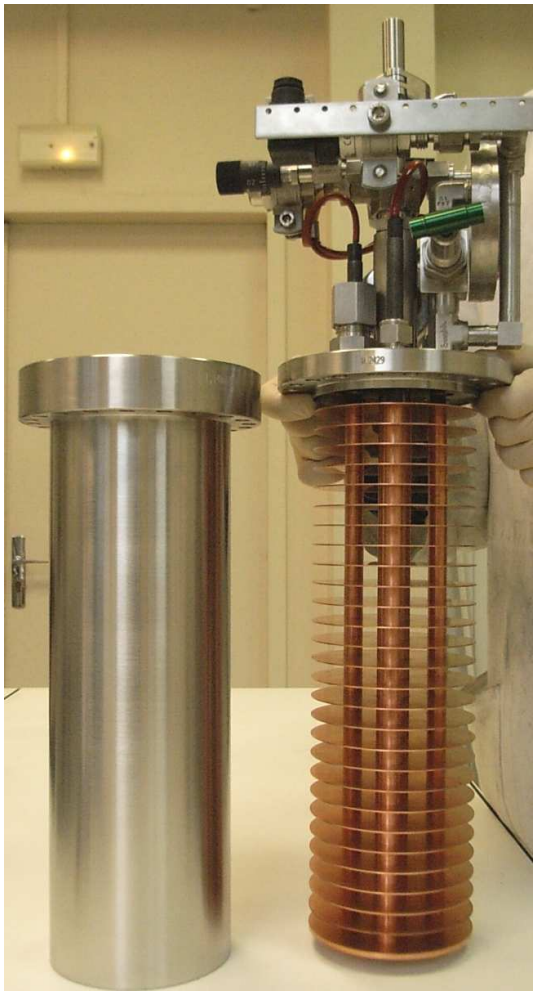


Figure 4.24. Enceinte externe et échangeur thermique du réservoir Nesshy.

Le matériau de stockage se présente sous la forme de 27 disques d'hydrure de magnésium activé (4 %at. V) contenant 5 %m. de GNE. L'épaisseur de chaque disque est de 10 ± 0,2 mm et leur diamètre est de 100,6 mm. La mise en forme a été réalisée avec une matrice de diamètre 100 mm. Pour chaque disque, le mélange MgH_2 + GNE est effectué en boîte à gants dans un récipient étanche. La matrice est ensuite remplie en « sac à gants » sous atmosphère d'argon, juste avant la compaction. Après mise en place du piston, la matrice est sortie du sac et placée sous la presse (figure 4.25). Une force de 780 N (80 t) est appliquée. Le disque d'hydrure compacté est ensuite sorti à l'air puis immédiatement introduit dans un sac sous argon, avant d'être stocké en boîte à gants.

(a) *(b)*

Figure 4.25. Matrice de compaction placée sous la presse (a), matrice en cours de démontage pour en extraire le disque compacté (b).

Chaque disque a été percé en boîte à gants à l'aide d'un gabarit pour permettre le passage des résistances, des thermocouples et du tube refroidisseur (figure 4.26). Des anneaux de cuivres sont disposés dans ces perçages, afin d'améliorer le contact entre les éléments chauffants ou refroidissants et les disques. Les thermocouples 1 à 3 sont disposés dans le second disque (en partant du haut), le thermocouple de régulation des résistances ainsi que TC 4 à 6 sont dans le 12ème disque. TC7 se trouve dans l'avant dernier disque (26ème). Tous les thermocouples sont placés au cœur de l'épaisseur des disques (± 1 mm).

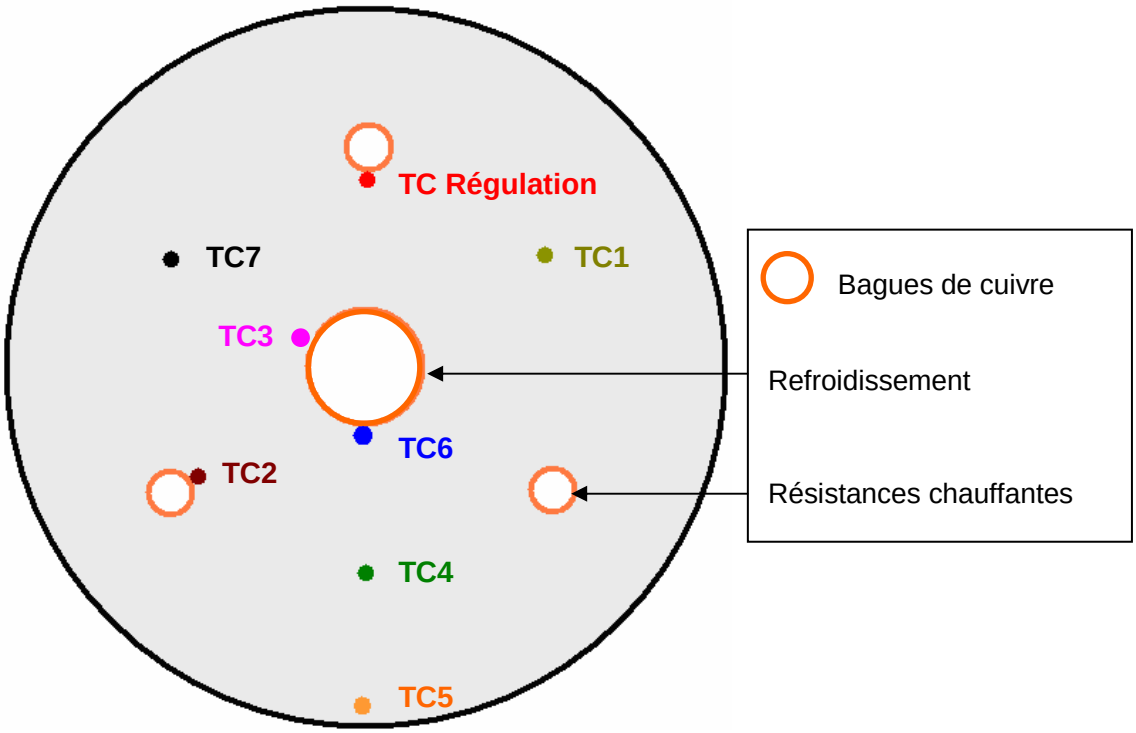


Figure 4.26. Emplacement des thermocouples.

Figure 4.27. Perçage des disques et positionnement des bagues de cuivre.

Les ailettes de cuivre percées sont enfilées en alternance avec un disque sur l'axe des résistances, du refroidissement et des thermocouples (figure 4.27). L'opération, délicate, s'effectue en « sac à gants » sous argon.

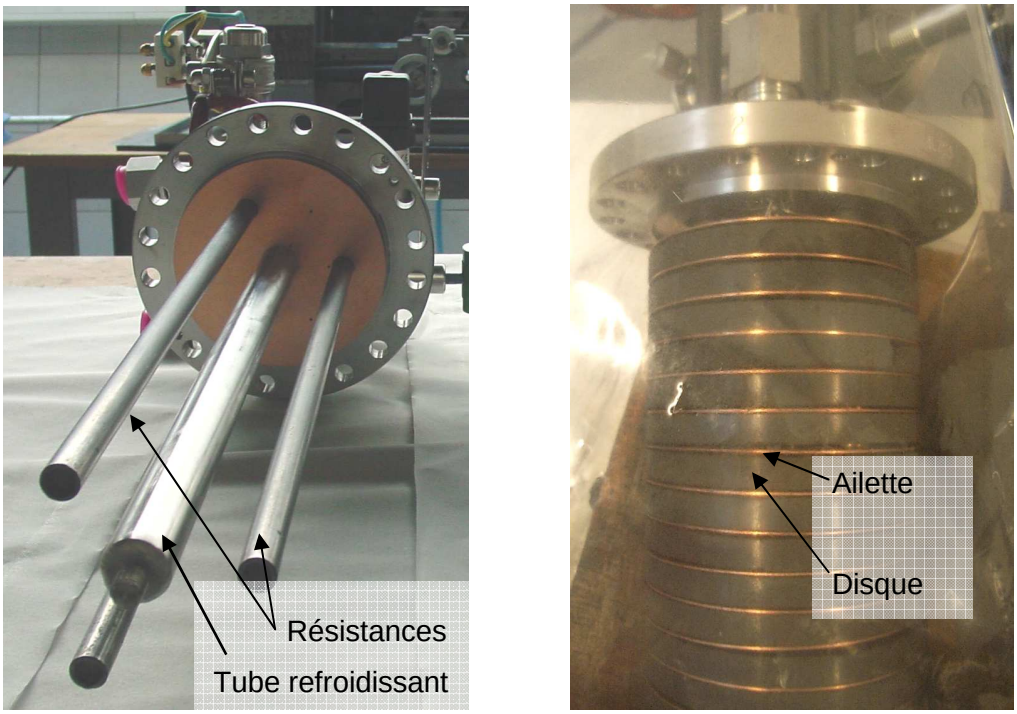


Figure 4.28. Montage des disques et des ailettes de cuivre sur les axes des résistances chauffantes et du refroidissement central.

L'enveloppe externe est enfilée autour de l'empilement et serrée à la clé dynamométrique. L'étanchéité est assurée par un joint métallique type hélicoflex®. Le réservoir est ensuite placé dans une enveloppe calorifugée (3 cm de laine minérale) et connecté à un banc de test (figure 4.28).

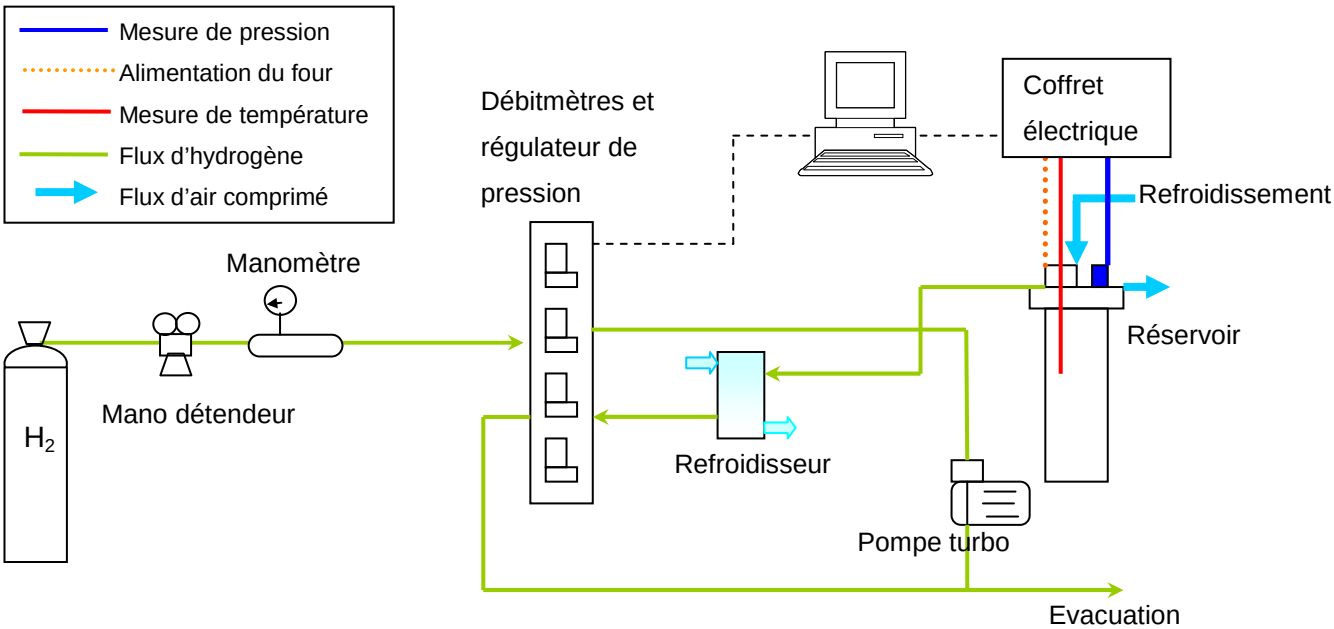


Figure 4.29. Schéma du dispositif expérimental de test du réservoir Nesshy.

Le banc de test possède les mêmes éléments que celui du précédent réservoir. Des débitmètres de plus grande capacité ainsi qu'un régulateur de pression y ont été inclus pour reproduire, en sortie du réservoir, les conditions nécessaires à l'alimentation d'une pile à combustible ou d'un moteur thermique.

4.3.2. Fonctionnement

Chacun des 27 disques pesant 67 g, le réservoir contient 1720 g d'hydrure de magnésium (GNE exclu), ce qui représente une capacité de stockage d'un peu plus de 100 g d'hydrogène. Le réservoir est mis en chauffe rapidement par les résistances électriques internes. Néanmoins, en régime permanent, la température à l'intérieur du réservoir n'est pas homogène axialement. En effet, les résistances délivrent une puissance thermique homogène sur toute leur longueur, alors que les disques situés près de la bride supérieure subissent des pertes thermiques plus importantes que celles du centre, du fait de la convection de l'air autour des raccords et capteurs extérieurs. La température est donc plus faible dans la partie supérieure du réservoir (ΔT= 100 °C dans le 2ème disque). L'homogénéité radiale des températures est en revanche très bonne puisque la conductivité thermique du matériau compacté est très supérieure dans ce plan. Lors de la conception des prochains réservoirs, il faudra veiller soit à améliorer la conductivité axiale du réservoir, soit à introduire une résistance chauffante plane au dessus du premier disque.

La première décharge a été réalisée à une température de consigne de 350 °C et 0,12 MPa (figure 4.29). Les températures TC4, 5 et 6 décroissent rapidement pour atteindre la température d'équilibre à 0,12 MPa (290 °C). Pour compenser l'écart à la température de consigne, les résistances chauffantes délivrent alors la puissance maximum (1500 W). Cette puissance étant immédiatement absorbée par la réaction de désorption, la température à l'intérieur du réservoir ne peut rattraper la température de consigne. La puissance dissipée reste donc constante, ce qui conduit à un débit d'hydrogène désorbé constant.

La puissance dissipée pendant la désorption étant très supérieure à la puissance dissipée pour maintenir le réservoir en température avant la désorption, la température des extrémités augmente très rapidement jusqu'à atteindre la température d'équilibre, de sorte que les disques situés aux extrémités du réservoir peuvent tout de même désorber leur hydrogène.

En fin de réaction, la chaleur absorbée par le matériau est nulle et la température remonte jusqu'à atteindre la consigne. Un volume de 1180 Nl a été libéré par le réservoir, ce qui correspond à une masse de 105 g d'hydrogène. Le taux d'hydruration initial du matériau était donc d'au moins 6,1 %m. d'hydrogène. La durée totale de la désorption est très courte

(50 minutes) et s'avère uniquement limitée par la puissance électrique et non pas par la diffusion de la chaleur. On remarque que les températures mesurées dans un même disque sont très homogènes (TC4, TC5, TC6). Les zones qui réagissent en premier sont les zones les mieux isolées de l'extérieur c'est-à-dire la partie des disques située entre les résistances et le centre (TC6). La déshydruration se poursuit ensuite en direction de la périphérie des disques, TC5 ne remontant que plus tardivement.

La pression est constante – égale à la valeur de consigne - sur toute la durée du déchargement. La surface du filtre Porale® a donc été correctement dimensionnée.

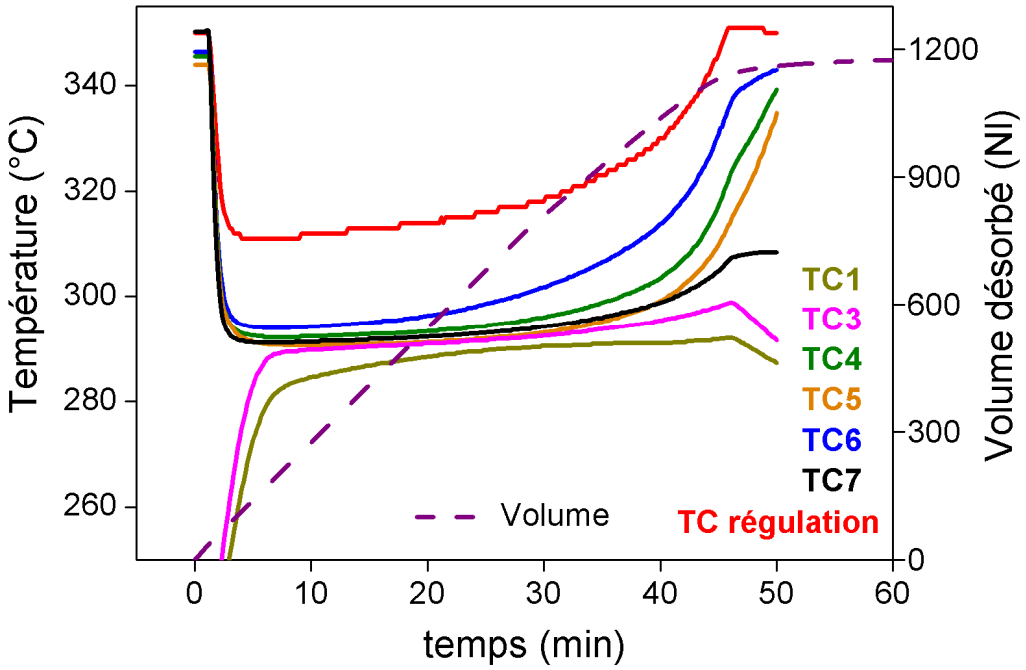


Figure 4.30. Déchargement du réservoir Nesshy à une température initiale et de consigne de 350 °C et une pression de sortie de 0,12 MPa.

Une absorption a été réalisée à une pression d'hydrogène de 1 MPa et à une température initiale de 90 °C (figure 4.30). L'alimentation des résistances chauffantes est arrêtée pendant toute la durée de l'expérience. A la température de 90 °C, la cinétique d'absorption est quasiment nulle. Néanmoins, la faible chaleur dégagée par la réaction est suffisante pour déclencher une augmentation très brutale de la température dans tout le réservoir. La température d'équilibre (370 °C sous 1 MPa) est atteinte en moins d'une minute. Durant cette minute, près de 250 Nl d'hydrogène sont absorbés, soit un cinquième de la capacité totale de stockage. Après trois minutes, la circulation d'air comprimé est mise en place. Le débit d'hydrogène absorbé est plus lent qu'au début de la réaction mais suffisant pour charger 1050 Nl en 35 minutes.

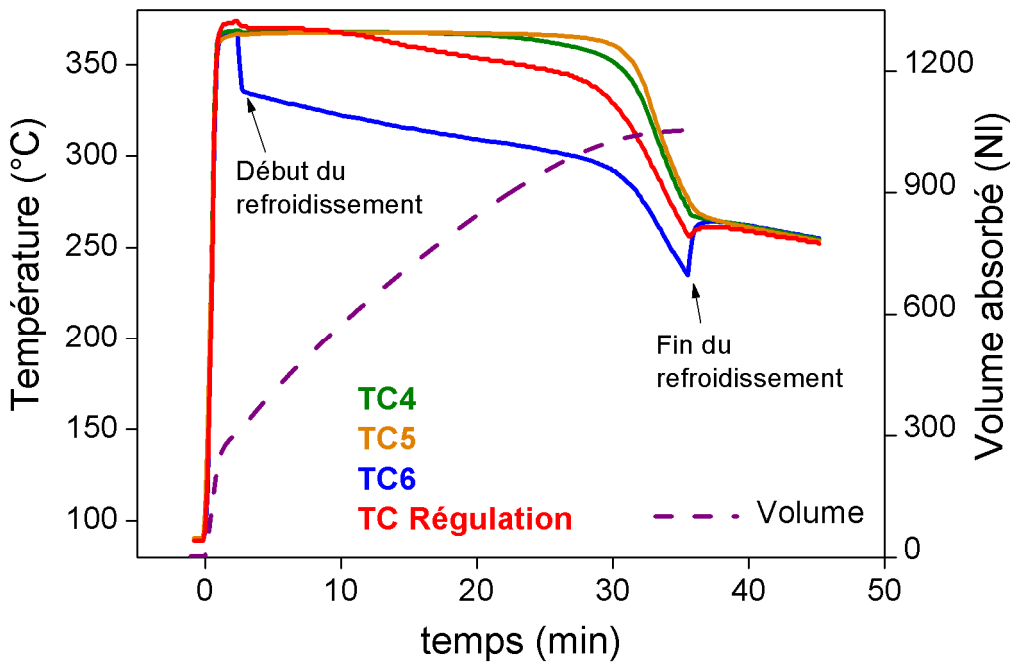


Figure 4.31. Chargement à une température initiale et de consigne de 90 °C et une pression d'alimentation de 1 MPa avec refroidissement par air comprimé.

Les zones qui s'hydrurent en premier sont les plus proches du refroidisseur central. Les températures de TC 6, Reg., 4 et 5 décroissent successivement lorsque les zones correspondantes sont totalement hydrurées. La pression demeure constante dans le réservoir, excepté à la première minute du chargement où la perte de charge induite par le filtre poral devient limitante compte tenu du très fort débit d'hydrogène entrant (> 260 Nl/min). La vitesse de chargement est donc ici limitée par la capacité du tube refroidissant à échanger la chaleur avec l'air dont la température ne s'élève que de 100 °C. Par la suite il est prévu de générer un brouillard d'eau dans l'air circulant dans ce refroidisseur, afin d'améliorer les échanges thermiques, et de diminuer le temps de chargement.

4.3.3. Conclusion

Les tests réalisés avec le réservoir Nesshy tant en absorption qu'en désorption montrent que les objectifs définis à la conception sont atteints : le chargement et le déchargement s'effectuent en moins d'une heure, et la quantité d'hydrogène stockée (1100 Nl, 100 g d'hydrogène) correspond à un taux d'hydruration de 6 %m. La gestion de l'énergie de chauffage est fortement améliorée par le fait d'avoir disposé les résistances électriques à l'intérieur du réservoir. Le poids du système est le même que celui du premier réservoir

Hystory, alors que la masse d'hydrogène stockée est multipliée par 10 ; la densité massique de stockage du système (vanne, raccords, filtre et capteurs compris) est de 0,84 %m. d'hydrogène. Cette valeur peut paraître faible en regard de la valeur intrinsèque de l'hydrure de magnésium. Néanmoins, il faut souligner que le poids de la connectique et des capteurs est important. D'une part le réservoir a été largement instrumenté pour permettre une analyse approfondie de son comportement, d'autre part ce poids sera minimisé en mettant en œuvre des réservoirs de plus grandes capacités. Par ailleurs, il est possible de réduire la masse de cuivre de l'échangeur (2 kg) en améliorant la conductivité thermique des disques (par augmentation du taux de GNE). Enfin, un montage soudé de la bride sur le corps du réservoir permettrait également d'en diminuer la masse. Des valeurs nettement supérieures de capacité massique du système sont donc attendues pour les prochains prototypes.

Ce réservoir doit maintenant subir de nombreux cycles charge/décharge dans différentes conditions de température et de pression. Il faudra améliorer l'efficacité des tubes refroidissants et vérifier que les disques ne se dilatent pas. Pour qu'un tel mode de stockage devienne performant en termes de rendement, deux solutions sont envisagées : d'une part le couplage du réservoir à une pile à combustible haute température (SOFC) pour profiter de la chaleur dégagée à haute température et d'autre part la récupération de la chaleur d'absorption dans un matériau à changement de phase pour la réinjecter au moment de la désorption.

4.4. Conclusions

La conception, la réalisation et le test de deux réservoirs d'hydrure de magnésium activé ont été réalisés au cours de la thèse. Cette étude a été menée en partant du matériau et en s'appuyant sur l'analyse de ses propriétés (thermiques, perméabilité,...) pour définir une enveloppe adaptée. D'après l'expérience acquise, il parait difficile de concevoir un réservoir sans connaître le matériau qui y sera utilisé pour stocker l'hydrogène tant les contraintes d'utilisation imposées par les hydrures métalliques sont fortes et multiples. Il convient de « penser » le réservoir en travaillant simultanément sur le contenant et le contenu.

La réalisation concrète de réservoirs d'hydrure de magnésium est indispensable pour mettre en évidence et hiérarchiser l'importance des différents phénomènes physiques à prendre en compte pour la conception de réservoir de beaucoup plus grandes capacités. Les cinétiques intrinsèques de sorption de l'hydrure de magnésium activé sont suffisantes pour ne pas limiter les temps de chargement/déchargement des réservoirs. Les limitations et le contrôle du comportement de ces réservoirs sont d'ordre thermique. C'est en cela que la conception d'échangeurs thermiques efficaces et l'amélioration des transferts de chaleur au sein de l'hydrure sont des points fondamentaux. D'autre part, lors du dimensionnement du réservoir et de son environnement, une attention particulière devra être portée sur les problèmes de pertes de charge qui peuvent très vite devenir le facteur limitant le chargement ou le déchargement, compte tenu des débits d'hydrogène mis en jeu. Enfin l'exposition du matériau à l'air doit à tout prix être évitée pour conserver les propriétés cinétiques de l'hydrure et le bon fonctionnement du réservoir.

5. Etude numérique de réservoirs d’hydrure de magnésium

5. Etude numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium 139

5.1. Introduction 141

5.2. Présentation du code de calcul 142

5.2.1. Contexte et hypothèses 142

5.2.2. Modélisation des transferts de chaleur et de masse..... 143

5.2.3. Modélisation des cinétiques de réaction et de la thermodynamique..... 147

5.2.4. Résolution du système d'équations..... 148

5.3. Simplification du problème..... 150

5.3.1. Importance de l'écoulement du gaz sur la solution..... 150

5.3.2. Calcul analytique du temps de chargement-déchargement..... 155

5.4. Simulation du réservoir Hystory 157

5.4.1. Modélisation du réservoir Hystory..... 157

5.4.2. Configuration du réservoir rempli de poudre 161

5.4.3. Configuration du réservoir à disques d'hydrure de magnésium compacté..... 174

5.4.4. Configuration du réservoir à disques de matériau compacté et échangeur à ailettes de cuivre..... 179

5.5. Simulation du réservoir Nesshy 182

5.5.1. Modélisation 182

5.5.2. Résultats numériques 184

5.5.3. Synthèse..... 186

5.6. Conclusions..... 187

5.1. Introduction

L'étude expérimentale seule ne permet pas d'avoir accès à l'évolution de tous les paramètres d'un système. En particulier, l'évolution locale du taux d'hydruration du matériau de stockage est inaccessible dans le réservoir en chargement ou en déchargement. La simulation numérique permet en revanche de visualiser et comprendre l'évolution spatiale et temporelle de ce paramètre. De plus, l'outil numérique autorise un gain de temps considérable dans la conception et l'optimisation de réservoirs d'hydrogène, pourvu que le modèle ait été validé.

La modélisation numérique est envisagée pour l'étude de réservoirs d'hydrure métallique. Les lois qui régissent le comportement chimique et thermique du matériau de stockage ont été déterminées expérimentalement. Elles peuvent être modélisées pour reproduire numériquement le comportement du système.

Ce chapitre décrit la mise en place de la modélisation du chargement et du déchargement d'un réservoir d'hydrure de magnésium. Une étude analytique permettra de dégager quelques critères de simplification de ce modèle. Le modèle numérique sera appliqué aux réservoirs Hystory et Nesshy. Les simulations seront comparées aux résultats expérimentaux afin de faire évoluer le modèle et de valider le code de calcul.

5.2. Présentation du code de calcul

5.2.1. Contexte et hypothèses

De nombreuses équipes ont travaillé sur la modélisation des transferts de chaleur et de masse dans des réservoirs à hydrure métallique, le plus souvent sur des alliages du type $LaNi_5$ fonctionnant à température ambiante ou proche de l'ambiante. Tout d'abord Choi et Mills [CHO 90] ainsi que Gopal et Murthy [GOP 95] ont étudié le problème de façon monodimensionnelle et obtenu un bon accord entre la simulation et l'expérience. Le problème bidimensionnel a été étudié principalement par Mat et Kaplan [MAT 01, DEM 05] et Jemni et Ben Nasrallah [JEM 99] qui considèrent le milieu poreux et le gaz comme une seule phase homogène. Cette dernière équipe a également démontré que dans la plupart des cas, la convection à l'intérieur du réservoir ainsi que les variations de pression pouvaient être négligées [NAS 97]. Nakagawa et al. [NAK 00] montrent qu'au contraire la convection améliore la sorption au début du processus. Néanmoins, Aldas et al. [ALD 02] montrent avec un modèle tridimensionnel que le calcul de l'évolution des températures dans le lit de poudre est modifié selon que le flux d'hydrogène est modélisé ou non. Seuls Askri et al. [ASK 03] et Marty et al. [MAR 06] ont modélisé un réacteur à hydrure de magnésium.

Nous disposons donc d'assez peu de recul sur la simulation de réservoirs d'hydrure de magnésium. Par contre, plusieurs études issues des travaux portant sur $LaNi_5$ peuvent être utilisées pour simplifier notre modèle.

L'analyse de ces travaux permet d'envisager les hypothèses suivantes :

- L'hydrogène se comporte comme un gaz parfait entre les pores de l'hydrure,
- La température du gaz est localement la même que celle de la poudre,
- L'écoulement est laminaire entre les grains de poudre : $R_e = \frac{V_r \cdot \rho_g \cdot D_p}{\mu} < 1$
- Les transferts radiatifs dans le milieu poreux sont négligés.

Cette dernière hypothèse est contestable car la température de fonctionnement de MgH_2 est élevée (350 °C) [ASK 03]. Les transferts radiatifs entre les parois et le matériau sont également négligés. La prise en compte des transferts radiatifs devrait faire l'objet d'une étude plus approfondie en partenariat avec l'équipe de S. Ben Nasrallah et al. de l'université de Monastir (Tunisie).

L'hypothèse de l'équilibre thermique local entre la poudre et le gaz peut être justifiée de la façon suivante. Selon [TAI 03], en écoulement laminaire établi dans un canal (les pores) dont les parois sont à température constante (les grains de poudre), le nombre de Nusselt peut être évalué à 3,7. Il est alors possible d'exprimer le coefficient d'échange h_g entre l'hydrogène et l'hydrure en fonction de la conductivité thermique λ_g du gaz et du diamètre des pores D_p :

$$h_g = \frac{\lambda_g}{D_p} \cdot 3{,}7 = 8{,}9 \cdot 10^5 \text{ W/m}^2\text{/K}$$

En considérant un grain de poudre sphérique d'un diamètre équivalent à D_p de 1 µm, la puissance dissipée dans ce volume en admettant que l'hydruration s'effectue en deux minutes est $P_{grain} = \frac{\Delta H}{M} \cdot wt \cdot \rho_m \cdot \frac{4}{3}\pi\left(\frac{D_p}{2}\right)^3 \cdot \frac{1}{120} = 1{,}4.10^{-11}$ W.

En admettant que cette puissance est totalement évacuée hors du grain, le flux surfacique φ = 4,5 W/m^2.

La différence de température ΔT entre la surface du grain et le gaz peut être exprimée : $\Delta T = \frac{\varphi}{h_g} = 5.10^{-6}$ K. Il est donc effectivement possible de négliger la différence de température entre les grains d'hydrure et le gaz.

5.2.2. Modélisation des transferts de chaleur et de masse

Le logiciel commercial Fluent 6.4 a été utilisé pour réaliser les modélisations numériques présentées dans ce chapitre. Si l'écriture d'un code pour des simulations en 2D aurait pu être réalisée, l'élaboration d'un code 3D est trop longue pour un travail de thèse limité à trois ans. Or il a été nécessaire de modéliser en 3D le réservoir Nesshy. L'utilisation d'un logiciel commercial a permis de consacrer un temps plus important à la modélisation de la thermodynamique et de la cinétique de réaction entre un gaz et un milieu poreux. Une feuille de calcul (appelée UDF pour User Defined Function) en langage C regroupant ces modèles a été créée et intégrée au calcul de Fluent.

Moyennant les hypothèses énoncées précédemment, l'équation de transport de l'énergie est résolue par Fluent. L'équation présentée ici est simplifiée, Fluent prenant en compte des termes (d'énergie de pression, de friction…) négligeables pour notre étude.

$$\varepsilon \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + (1-\varepsilon) \cdot \rho_m \cdot C_{p_m} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \varepsilon \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} \cdot \nabla(T \cdot \vec{V}_r) = (\varepsilon \cdot \lambda_g + (1-\varepsilon) \cdot \lambda_m) \cdot \nabla^2 T + S \quad (5.1)$$

Le milieu gaz + solide discontinu est assimilé à un milieu continu de densité ρ, de chaleur spécifique C_p, et de conductivité thermique effective λ, avec $\rho = \varepsilon \cdot \rho_g + (1-\varepsilon) \cdot \rho_m$, $\rho \cdot C_p = \varepsilon \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} + (1-\varepsilon) \cdot \rho_m \cdot C_{p_m}$ et $\lambda = \varepsilon \cdot \lambda_g + (1-\varepsilon) \cdot \lambda_m$.

En faisant l'approximation $\varepsilon \cdot \vec{V}_r = \vec{V}$ l'équation 5.1 devient

$$\rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g \cdot C_{p_g} \cdot \nabla(T \cdot \vec{V}) = \lambda \cdot \nabla^2 T + S \qquad (5.2)$$

Cette dernière approximation est justifiable par le fait que selon qu'on considère un milieu poreux continu ou composé de gaz et de solide, la vitesse du gaz à travers une surface dS n'est pas la même. Dans le milieu continu, le gaz a une vitesse « macroscopique » V. Dans le milieu discontinu, la surface réelle à travers laquelle le gaz peut diffuser avec une vitesse V_r est réduite à cause de la présence des grains solides et est égale à ε dS. L'égalité des débits dans les deux cas conduit à écrire : $\varepsilon \cdot dS \cdot \vec{V}_r = dS \cdot \vec{V}$.

Dans l'équation 5.2, le terme source d'énergie S dépend de la vitesse de réaction $\frac{d\alpha}{dt}$ et peut être exprimé pour l'absorption :

$$S = \frac{\rho_m \cdot wt \cdot (1-\varepsilon)}{M} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \cdot \Delta H \qquad (5.3)$$

Le terme ΔH représente l'énergie libérée par la réaction dans les conditions réelles. La loi de Van't Hoff (section 2.1) ne permet d'accéder qu'à ΔH°qui représente l'énergie de réaction à la température de référence T°= 298 K.

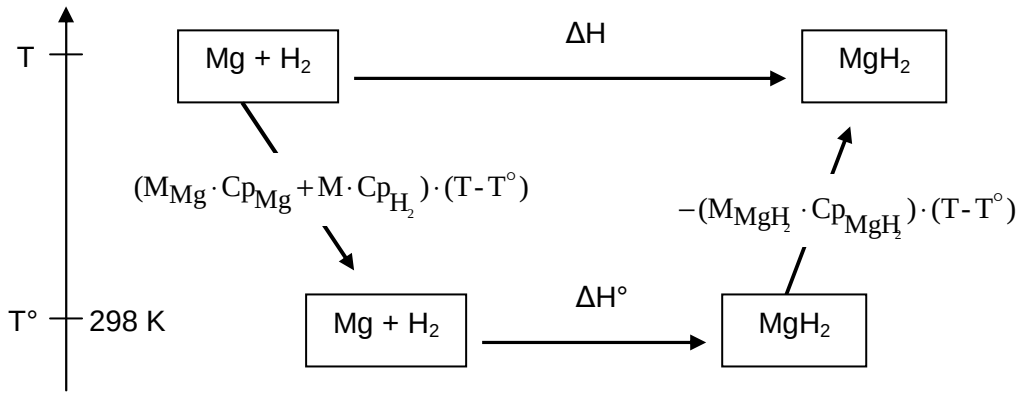


Figure 5.1. Schéma thermodynamique du calcul de l'énergie de réaction de réaction.

La figure 5.1, montre les étapes à prendre en compte pour le calcul de la relation entre ΔH et ΔH°:

$$\Delta H = \left(\Delta H^{\circ} + (M_{Mg} \cdot Cp_{Mg} + M \cdot Cp_{H_2} - M_{MgH_2} \cdot Cp_{MgH_2}) \cdot (T - T^{\circ}) \right) \quad (5.4)$$

où $(M_{Mg} \cdot Cp_{Mg} + M \cdot Cp_{H_2} - M_{MgH_2} \cdot Cp_{MgH_2}) \cdot (T - T^{\circ})$ est la chaleur sensible molaire du produit de réaction moins celle des réactifs. Ce dernier terme est souvent pris en compte dans les modèles publiés [JEM 95, NAS 97, JEM 99] en admettant que $Cp_{Mg} = Cp_{MgH_2}$. La chaleur sensible des éléments de la réaction représente alors environ 10 % de ΔH°. Or, en réalité les valeurs de Cp du magnésium et de son hydrure diffèrent d'un facteur 2 et varient avec la température [NIST]. La figure 5.2 montre l'évolution de la chaleur sensible rapportée à ΔH° en fonction de la température. Ce rapport ne dépasse pas 2%. Etant donnée la précision avec laquelle est connue ΔH°, il est possible de négliger ce terme et d'assimiler ΔH à ΔH°.

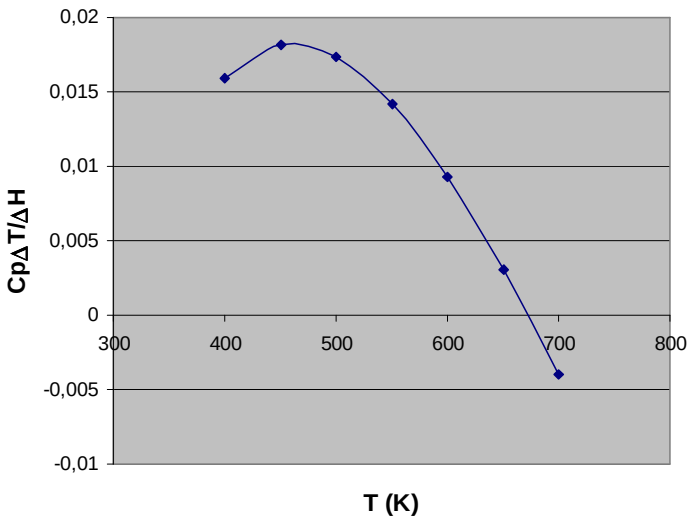


Figure 5.2. Chaleur sensible des produits moins celle des réactifs rapportée à l'enthalpie de réaction du magnésium avec l'hydrogène dans les conditions de référence.

Le terme source de l'équation de la chaleur devient alors :

$$S = \frac{\rho_m \cdot wt \cdot (1-\varepsilon) \cdot \Delta H}{M} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \quad (5.5)$$

La source de chaleur «S » est prise en compte grâce à un module dans l'UDF qui sera associé au domaine réactif.

Dans la réalité, lors d'une absorption par exemple, les masses d'hydrogène gazeux et de magnésium métallique diminuent alors que la masse d'hydrure de magnésium augmente. Numériquement, la diminution de la masse de Mg et l'augmentation de celle de MgH_2 ne sont pas prise en compte. En revanche le logiciel Fluent associe à la diminution de masse d'hydrogène $\overset{\circ}{m}$ un terme source d'énergie (en plus de l'énergie de réaction) correspondant à la chaleur sensible de l'hydrogène consommé et égal à $Cp_{H_2} \cdot (T - T^{\circ}) \cdot \overset{\circ}{m}$ avec $\overset{\circ}{m} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \rho_m \cdot (1-\varepsilon) \cdot wt$. Etant donné que nous avons choisi de ne pas considérer les chaleurs sensibles et d'assimiler ΔH à ΔH°, il faut annuler cette source d'énergie en ajoutant le terme $S' = -Cp_{H_2} \cdot (T - T^{\circ}) \cdot \frac{d\alpha}{dt} \cdot \rho_m \cdot (1-\varepsilon) \cdot wt$ au terme source d'énergie présenté précédemment.

Finalement le terme source que nous avons introduit est :

$$S = \rho_m \cdot (1-\varepsilon) \cdot wt \cdot \frac{d\alpha}{dt} \cdot \left(\frac{\Delta H}{M} - Cp_{H_2} \cdot (T - T^{\circ}) \right) \tag{5.6}$$

Les transferts de masse sont pris en compte par Fluent grâce à l'équation de continuité et celle de Darcy :

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \nabla(\rho_g \cdot \vec{V}) = S_{masse} \tag{5.7}$$

$$\vec{\nabla} P = -\frac{\mu}{K} \cdot \vec{V} \tag{5.8}$$

Le terme source de masse d'hydrogène dépend de la vitesse de réaction $\frac{d\alpha}{dt}$ et peut être exprimé:

$$S_{masse} = \rho_m \cdot wt \cdot (1-\varepsilon) \cdot \frac{d\alpha}{dt} \tag{5.9}$$

Cette source de masse est elle aussi calculée grâce à un module dans l'UDF qui sera associé au domaine réactif.

5.2.3. Modélisation de la thermodynamique et des cinétiques de réaction

La modélisation de la thermodynamique et des cinétiques permet le calcul de l'évolution spatiale et temporelle de la vitesse et du taux d'hydruration dans le matériau. Ces lois sont incluses dans l'UDF qui permet ce calcul à la fin de chaque pas de temps.

La loi thermodynamique qui définit la pression d'équilibre séparant les deux domaines d'existence de MgH_2 et Mg est :

$$P_{eq}(T) = P^{\circ} \cdot e^{\left(\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} - \frac{\Delta S^{\circ}}{R}\right)} \tag{5.10}$$

Les lois de cinétique de réaction propres à nos matériaux ont été déterminées de manière empirique au chapitre 2. Pour l'absorption, les lois qui définissent $\frac{d\alpha}{dt}$ sont différentes selon le domaine de température et de pression :

- Pour l'absorption dans des conditions « éloignées de l'équilibre » ($P > 2 \cdot P_{eq}$):

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_1 = k_{01} \cdot \frac{\alpha - 1}{2 \cdot \ln(1-\alpha)} \cdot \left(\frac{P}{P_{eq}} - 1\right) \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \tag{5.11}$$

- Pour l'absorption dans des conditions « proches de l'équilibre » ($P_{eq} < P < 2 \cdot P_{eq}$):

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_2 = k_{02} \cdot (1-\alpha) \cdot \left(\frac{P}{P_{eq}} - 1\right) \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \tag{5.12}$$

La transition progressive de l'une à l'autre des lois 1 et 2 est réalisée grâce à la fonction

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_1 \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{P - P_{eq}}{P_{eq}}\right) + \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_2 \cdot \left(1 - \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{P - P_{eq}}{P_{eq}}\right)\right).$$

Pour la désorption:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \cdot 2 \cdot (\alpha - 1) \cdot (-\ln(1-\alpha))^{\frac{1}{2}} \cdot \ln\left(\frac{P_{eq}}{P}\right) \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \tag{5.13}$$

Les valeurs des constantes k_0 diffèrent selon les lois de cinétique et le type de poudre utilisée (cf. annexes 2).

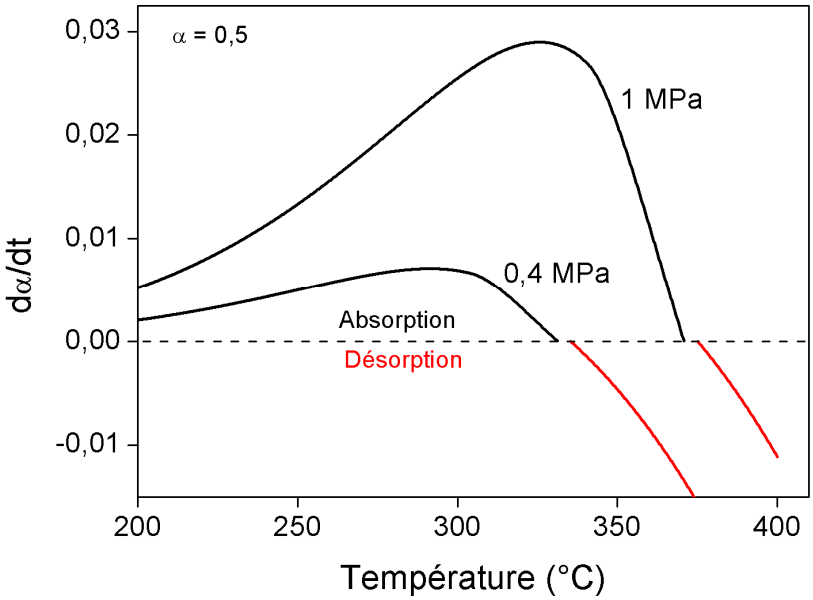


Figure 5.3. Vitesse de réaction définie dans le code en fonction de la température pour des pressions de 1 MPa et 0,4 MPa et un taux d'hydruration α = 0,5.

La figure 5.3 montre la vitesse d'hydruration (pour α = 0,5) décrite par les équations 5.11, 5.12, et 5.13 en fonction de la température, pour des pressions de 1 MPa et 0,4 MPa. On observe qu'à une pression donnée, la vitesse d'absorption augmente jusqu'à un maximum puis décroit et s'annule à la température d'équilibre. Entre la température d'équilibre d'absorption et celle de désorption, la réactivité est nulle. Puis la vitesse de désorption augmente avec la température en s'éloignant de l'équilibre.

5.2.4. Résolution du système d'équations

Le logiciel Fluent résout le système d'équations dans l'ordre défini à la figure 5.4. A la fin de chaque pas de temps, un module de l'UDF calcule les vitesses d'hydruration et les taux d'hydruration locaux. La nouvelle valeur de vitesse de réaction est prise en compte dans le pas de temps suivant par les modules définissant les termes sources de masse et d'énergie dans les équations correspondantes.

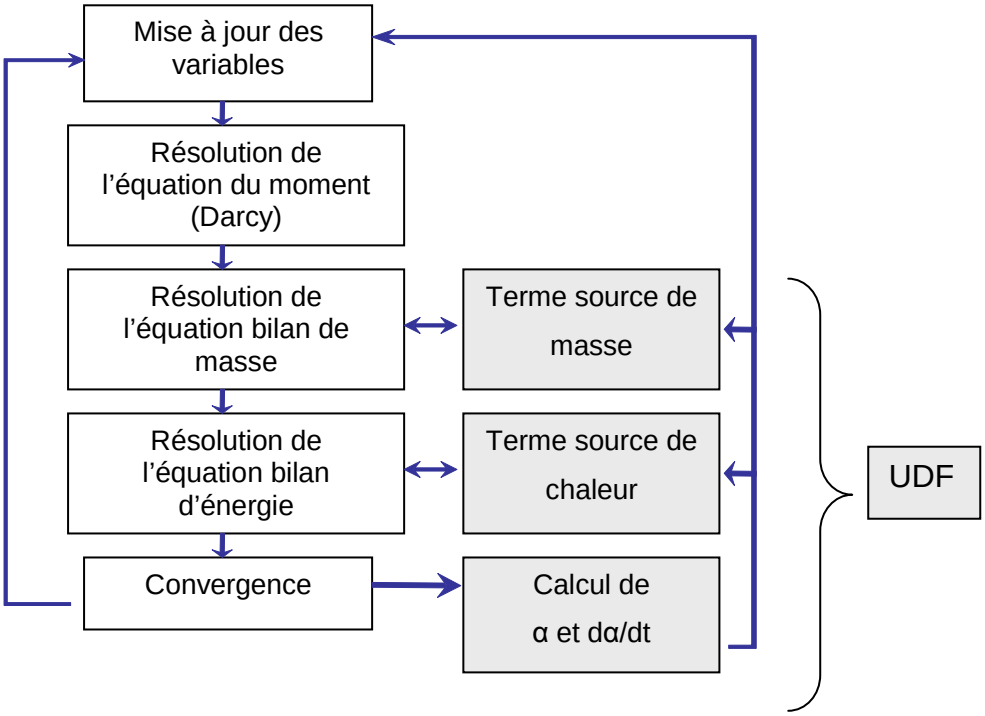


Figure 5.4. Algorithme de résolution du système d'équations par Fluent.

5.3. Simplification du problème

5.3.1. Importance de l'écoulement du gaz sur la solution

5.3.1.1. Définition

La modélisation complète de la sorption de l'hydrogène doit prendre en compte de multiples phénomènes. Or la simulation de ces systèmes n'est utile que si le temps de calcul est court et permet des études paramétriques ou d'optimisation. La recherche d'un temps minimal de calcul s'accompagne par conséquent de l'identification des phénomènes qu'il est possible de négliger sans modifier le résultat de la simulation.

Plusieurs publications proposent des simplifications pour la modélisation de la sorption de l'hydrogène dans un réservoir d'hydrure. La plupart se basent sur des cas particuliers [JEM 95, NAS 97]. Les travaux de Kuznetsov et Vafai [KUZ 95] offrent en revanche une série de critères théoriques pour divers simplifications mais aucune vérification ni application à un cas concret.

Il est proposé dans cette section de simplifier le modèle numérique du réservoir de MgH_2 par l'absence de prise en compte de l'écoulement fluide dans le processus de sorption de l'hydrogène. Dans les sections suivantes, cette simplification sera testée sur des cas concrets.

L'absence de résolution des équations de transfert de masse sans modification du résultat des simulations implique que:

- Le transfert convectif est négligeable par rapport au transfert conductif (nombre de Péclet << 1)

- L'énergie sensible de l'hydrogène entrant dans le réservoir est négligeable devant l'énergie de réaction ($\frac{Cp_g}{M}\Delta T_g << \Delta H$). C'est le cas si l'hydrogène est préchauffé avant d'entrer dans le réservoir. Le problème ne se pose pas pour la désorption.

- Les variations de pression engendrées par le transfert de masse n'influent pas sur les vitesses d'hydruration. L'écoulement du gaz dans un milieu poreux est susceptible de créer des gradients de pression. Or une modification de la pression d'hydrogène induit des changements de cinétique de réaction par exemple.

Pour valider ce dernier point, un critère doit être défini. Ce critère impliquera un nombre adimensionnel appelé « N » par la suite. Afin de déterminer ce nombre N, trois hypothèses sont faites :

1- Le terme transitoire de l'équation de la chaleur est négligeable : $\rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$ représente la puissance nécessaire au changement de température du matériau. Cette puissance est petite devant la puissance libérée par la réaction de sorption : $\frac{\rho_m \cdot wt \cdot (1-\varepsilon) \cdot \Delta H}{M} \cdot \frac{d\alpha}{dt}$. Cela est vérifié dans la plus grande partie d'un chargement avec l'hydrure de magnésium.

2- Le terme transitoire de l'équation de continuité est négligeable : $\varepsilon \cdot \frac{\partial \rho_g}{\partial t}$ représente la variation temporelle de masse d'hydrogène induite par un changement de la pression dans le réservoir. Cette variation de masse est petite devant le débit d'hydrogène libéré ou consommé par la réaction : $\rho_m \cdot wt \cdot (1-\varepsilon) \cdot \frac{d\alpha}{dt}$. Cela est également vérifié dans la plus grande partie d'un chargement avec l'hydrure de magnésium.

3- Le chargement ou le déchargement est limité par l'évacuation de la chaleur de réaction et non par les cinétiques de réaction. Donc l'évolution de la température et de la pression se fera dans des zones proches de l'équilibre thermodynamique. De plus, comme le temps caractéristique de réaction est plus petit que le temps caractéristique d'évacuation de la chaleur, la réaction est locale et se propage sous la forme d'un front dont l'épaisseur est inférieure à la longueur caractéristique de diffusion de la chaleur L_{th} (cf. annexe 3).

La vérification de l'hypothèse n°3 donnera lieu à u n second critère impliquant un nombre adimensionnel « C » qui sera défini au cours de la construction du nombre N.

5.3.1.2. Construction du nombre N

Le but de cette construction est d'obtenir un nombre adimensionnel donnant un ordre de grandeur de l'erreur commise par un modèle de réservoir qui ne prendrait pas en compte la résolution des équations de l'écoulement fluide.

La géométrie est cartésienne et 2D pour clarifier l'exposé du calcul. Tout d'abord des longueurs caractéristiques de diffusion de la chaleur (L_{th}) et du gaz (L_{gaz}) sont définies dans le réservoir (un exemple est donné par la figure 5.8). Puis les équations de cinétique, de la

chaleur, de Darcy et de continuité sont simplifiées en introduisant des constantes : K_{cin}, K_{th}, et K_{por}.

- Cinétique chimique : en première approximation la vitesse de réaction ne dépend pas du taux d'hydruration α.

$$\boxed{\frac{d\alpha}{dt} = K_{cin} \cdot \left(P - P_{eq}\right)} \tag{5.14}$$

$$\text{avec } K_{cin} = k_0 \cdot \frac{e^{\frac{-Ea}{RT}}}{P_{eq}} \tag{5.15}$$

- Transfert de chaleur : d'après l'éq. 5.2 et d'après l'hypothèse n°1, l'équation de la chaleur devient :

$$\lambda \cdot \nabla^2 T = -\frac{d\alpha}{dt} \cdot wt \cdot \rho_m \cdot (1-\varepsilon) \cdot \frac{\Delta H}{M} \tag{5.16}$$

En intégrant sur L_{th}, l'équation 5.16 ne dépend plus que de la différence de température entre la zone qui réagit et la température T_L à la limite du domaine.

$$\boxed{\frac{d\alpha}{dt} = \frac{T - T_L}{K_{th}}} \tag{5.17}$$

$$\text{avec } K_{th} = \frac{L_{th}^2 \cdot (1-\varepsilon) \cdot wt \cdot \rho_m \cdot -\Delta H}{\lambda \cdot M} \tag{5.18}$$

- Bilan de masse sur L_{gaz} : d'après les éq. 5.7 et 5.8 et l'hypothèse n°2, la vitesse de réaction dépend de la différence entre la pression d'alimentation et la pression interne du réservoir.

$$\boxed{\frac{d\alpha}{dt} = K_{por} \cdot \left(P_{in} - P\right)} \tag{5.19}$$

$$\text{avec} \quad K_{por} = \frac{\rho_g \cdot K}{L_{gaz}^2 \cdot (1-\varepsilon) \cdot \mu \cdot wt \cdot \rho_m} \tag{5.20}$$

En manipulant les équations 5.14, 5.17, et 5.19, il est possible d'exprimer la température en fonction de la pression d'alimentation P_{in}.

$$P_{in} - P_{eq}(T) - \frac{(T - T_L)}{K_{por} \cdot K_{th}} = \frac{(T - T_L)}{K_{cin} \cdot K_{th}} \tag{5.21}$$

A présent, considérons un cas identique à celui qui vient d'être exposé, à la différence près que les effets du transport de masse sur la réaction y sont négligeables (K_{por} = +∞). Ce cas simplifié est noté avec un indice s. Dans ce cas, d'après l'eq. 5.19, la pression est homogène dans tout le réservoir et $P_s = P_{in}$. L'équation 5.21 devient :

$$P_{in} - P_{eq}(T_s) = \frac{(T_s - T_L)}{K_{cin} \cdot K_{th}} \tag{5.22}$$

Les deux cas sont confrontés l'un à l'autre par la soustraction des équations 5.21 et 5.22.

$$P_{eq}(T_s) - P_{eq}(T) - \frac{(T - T_L)}{K_{por} \cdot K_{th}} = \frac{(T - T_s)}{K_{cin} \cdot K_{th}} \tag{5.23}$$

La différence $T - T_s$ représente l'erreur commise sur la température de fonctionnement si le transport de masse est négligé.

En supposant que cette erreur est faible, on peut écrire :

$$P_{eq}(T) - P_{eq}(T_s) = (T - T_s) \cdot \frac{\partial P_{eq}}{\partial T}(T_s) \tag{5.24}$$

L'équation 5.23 devient alors :

$$\frac{(T - T_s)}{(T - T_L)} = \frac{1}{\left(\frac{1}{K_{cin} \cdot K_{th}} + \frac{\partial P_{eq}}{\partial T}(T_s)\right) \cdot K_{por} \cdot K_{th}} \tag{5.25}$$

Or d'après l'eq. 5.17 : $$\frac{T - T_s}{(T - T_L)} = \frac{\frac{d\alpha}{dt} - \left.\frac{d\alpha}{dt}\right|_s}{\frac{d\alpha}{dt}} \tag{5.26}$$

Le terme $\frac{\frac{d\alpha}{dt} - \left.\frac{d\alpha}{dt}\right|_s}{\frac{d\alpha}{dt}}$ mesure l'erreur relative qui serait commise sur la vitesse de réaction si on négligeait le transport de masse. Appelons N ce nombre adimensionnel qui s'écrit aussi :

$$N = \frac{T - T_s}{(T - T_L)} \tag{5.27}$$

ou encore :

$$\boxed{N = \frac{1}{\left(\frac{1}{K_{cin}} + \frac{\partial P_{eq}}{\partial T} \cdot K_{th}\right) \cdot K_{por}}} \tag{5.28}$$

Deux termes apparaissent en compétition dans l'expression de N :

- Le terme $\frac{1}{K_{cin}}$ représente la contribution de la cinétique de réaction. Plus ce terme est grand, et plus la cinétique est faible et limite l'avancement de la réaction.

- Le terme $\frac{\partial P_{eq}}{\partial T} \cdot K_{th}$ représente la contribution de la thermique. Si celui-ci est grand, la diffusion de la chaleur est lente : la réaction est alors limitée par la diffusion de chaleur.

Appelons C le rapport de ces deux termes :

$$C = \frac{\partial P_{eq}}{\partial T} \cdot K_{th} \cdot K_{cin}$$

soit :

$$C = \frac{\Delta H^2}{RT^2} \cdot \frac{L_{th}^2 \cdot (1-\varepsilon) \cdot wt \cdot \rho_m}{\lambda \cdot M} \cdot k_0 \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \tag{5.29}$$

Si C >> 1, il est alors possible de négliger le terme de cinétique puisque la vitesse de réaction ne dépend pas de celle-ci. Seule la thermique contrôle et limite la réaction. Le critère C >> 1 justifie l'hypothèse n°3. Dans ce cas, en dé rivant l'équation (P_{eq}=f(T)) et en faisant les approximations $P_{eq} = P_{in}$ et $T = T_{eq}(P_{in})$, le nombre adimensionnel N relatif à la prise en compte de l'écoulement dans un réservoir d'hydrure peut alors être exprimé :

$$\boxed{N = \frac{\lambda \cdot M \cdot L_{gaz}^2 \cdot \mu}{P_{in} \cdot \frac{\Delta H^2}{RT_{eq}^2} \cdot \rho_g \cdot K \cdot L_{th}^2}} \tag{5.30}$$

Si le critère « N <<1 » est respecté, les effets de l'écoulement sur le chargement peuvent être négligés. Les équations de Darcy et de continuité pourront alors ne pas être résolues dans le calcul numérique. S'il n'est pas respecté, le transport de masse doit être pris en compte dans le modèle numérique.

L'utilisation de ce critère et sa validation seront présentées dans les sections suivantes.

5.3.2. Calcul analytique du temps de chargement-déchargement

Afin de dimensionner un réservoir cylindrique vis-à-vis d'une application, il peut être utile de connaître de façon analytique le temps de réaction τ de ce système lorsqu'il est soumis à des conditions limites données. L'exemple considéré ici est axisymétrique 1D, la température de paroi est constante ainsi que la pression dans le réservoir. La réaction de sorption est supposée locale et se propage sous la forme d'un front dont l'épaisseur est petite devant le rayon du cylindre (figure 5.5). Cette hypothèse est vérifiée si le critère C défini plus haut est très supérieur à 1. La thermique limite alors le système et la réaction ne peut se faire que grâce à l'évacuation (ou l'apport) de la chaleur de réaction. De part et d'autre de ce front, le flux de chaleur n'est pas le même : il est nul là où la réaction n'a pas eu lieu car $T=T_{eq}$; dans les zones qui ont déjà réagi, la loi de Fourier s'applique de façon classique.

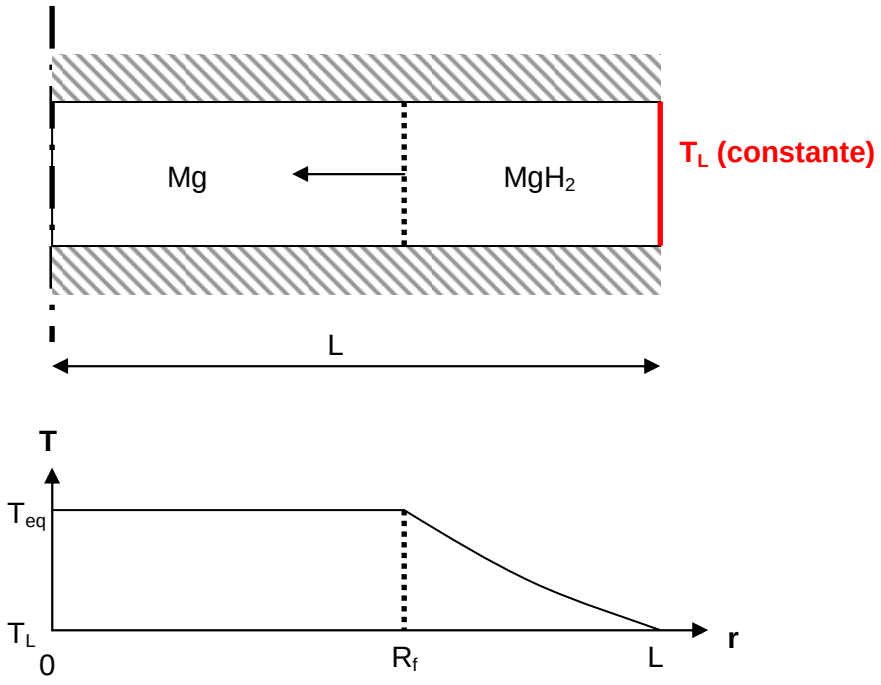


Figure 5.5. Géométrie monodimensionnelle cylindrique de réservoir simplifié (ie. absorption)

En appelant φ la densité de flux de chaleur, R_f la position radiale du front et L le rayon du cylindre :

On obtient, pour tout r > R_f, $\varphi(r) \cdot r = A$, avec A constant.

En intégrant $\varphi(r) = -\lambda \frac{dT}{dr}$ entre R_f et L, on obtient A. La densité de flux s'écrit alors :

$$\varphi(r) = \frac{\lambda \cdot \Delta T}{r \cdot \ln \frac{L}{R_f}} \tag{5.31}$$

avec $\Delta T = T_{eq} - T_L$

Le flux généré par la réaction au rayon R_f peut être exprimé

$$2\pi \cdot R_f \cdot \frac{dR_f}{dt} \cdot \rho_m (1-\varepsilon) wt \frac{\Delta H}{M} = \varphi(L) \cdot 2\pi \cdot L \tag{5.32}$$

ou encore

$$\ln \frac{L}{R_f} \cdot R_f \cdot dR_f \cdot = \frac{\Delta T \cdot \lambda}{\rho_m (1-\varepsilon) wt \frac{\Delta H}{M}} \cdot dt \tag{5.33}$$

L'intégration de l'équation 5.33 avec la condition $R_f(t=0) = L$ donne

$$\left(2 \ln \frac{L}{R_f} + 1\right) \cdot \frac{{R_f}^2}{4} - \frac{L^2}{4} = \frac{\Delta T \cdot \lambda}{\rho_m (1-\varepsilon) wt \frac{\Delta H}{M}} \cdot t \tag{5.34}$$

A partir de la résolution numérique de cette équation, il est possible d'obtenir R_f en fonction de t. En utilisant l'équation 5.31, le flux sortant du réservoir en fonction du temps peut être déduit pour une température de paroi constante. Moyennant l'hypothèse que les variations de la température de paroi sont lentes devant le temps caractéristique de la réaction local, cela permettra dans les études ultérieures de conception de réservoirs de grande capacité d'éviter la modélisation du domaine d'hydrure pour se focaliser sur le couplage d'un réservoir avec d'autre système ou sur le dimensionnement d'échangeur thermique.

Pour obtenir le temps de réaction total τ, on impose la valeur R_f = 0 dans l'eq. 5.34 ce qui conduit à :

$$\boxed{\tau = -\frac{L^2 \cdot \rho_m \cdot (1-\varepsilon) \cdot wt \cdot \Delta H}{4 \cdot (T_{eq} - T_L) \cdot \lambda \cdot M}} \tag{5.35}$$

La valeur de τ est un ordre de grandeur qu'il conviendra de valider ultérieurement.

5.4. Simulation du réservoir Hystory

Le modèle mathématique décrit à la section 5.1 est appliqué à la géométrie du réservoir expérimental Hystory. Ce modèle est testé pour trois configurations du réservoir :

- Poudre libre (cf. section 4.2.2)
- Disques d'hydrure compacté (cf. section 4.2.3.3)
- Disques et échangeur à ailettes (cf. section 4.2.3.4)

Pour chaque configuration, le modèle est simplifié grâce au travail présenté en section 5.2. Les résultats des simulations sont comparés aux résultats expérimentaux afin d'améliorer le modèle et de le valider. Une étude paramétrique permettra d'apprécier l'importance des paramètres thermiques et chimiques.

5.4.1. Modélisation du réservoir Hystory

5.4.1.1. Considérations géométrique

Le réservoir à modéliser possède une symétrie de révolution. Un modèle en deux dimensions et axisymétrique est retenu. Il est principalement constitué de trois domaines (cf. figure 5.8). Ce sont les trois parties les plus centrales du réservoir : le lit de poudre (avec éventuellement un échangeur thermique), l'enveloppe d'inox, et la coque d'aluminium. L'aluminium étant très conducteur, la température de cette coque doit y être sensiblement homogène. Elle est mesurée expérimentalement. Il semble intéressant de modéliser cette enveloppe qui présente une inertie thermique importante et qui peut transférer rapidement la chaleur autour du réservoir. Bien que la coque d'aluminium soit ajustée sur l'enveloppe d'inox, les contacts thermiques sont toujours ponctuels et difficilement prévisibles entre ces deux éléments. Ces imperfections de contact sont à l'origine de résistances au passage de la chaleur qui peuvent être modélisées par une résistance thermique de contact uniformément répartie. Au cours des travaux de cette thèse, ces résistances de contact se sont révélées négligeables.

D'autres résistances de contact sont également présentent entre l'enveloppe d'inox et la poudre d'hydrure, ces résistances ont été également négligées.

5.4.1.2. Maillage

Le maillage de la géométrie du réservoir Hystory a été réalisé grâce au logiciel Gambit. Il contient en moyenne 20000 mailles triangulaires ou carrées dont la moitié appartient au domaine réactif.

L'influence du maillage sur la simulation a été systématiquement vérifiée (au maximum un modèle à 50000 mailles a été testé). Les résultats présentés sont indépendants du maillage comme du pas de temps de calcul (des pas de temps variant entre 1 et 0,001 s ont été utilisés).

Tous les calculs sur Fluent sont effectués en double précision.

5.4.1.3. Conditions limites thermiques

Bien que le réservoir Hystory ait été conçu avec le souhait de le modéliser numériquement, les conditions limites thermiques y sont difficiles à appréhender. La recherche de conditions aux limites appropriées a fait l'objet de nombreux essais de simulation. Les conditions aux limites les plus favorables sont présentées ici : le four entourant la coque d'aluminium est régulé en température. Il peut certes être considéré comme un élément isotherme mais il n'est pas modélisé directement. En effet, le contact thermique entre ce four et la coque d'aluminium n'est pas maîtrisé. Le flux de chaleur φ passant réellement de l'un à l'autre est donc a priori inconnu. Il s'agit alors de caractériser ce flux thermique φ aux limites de la coque d'aluminium. Il est fonction d'une résistance de contact R_{th} et de la différence entre la température du four Tf (imposée) et la température de surface de l'aluminium T_L (calculée par Fluent à chaque pas de temps).

$$\varphi = \frac{T_f - T_L}{R_{th}} \cdot S \qquad (5.36)$$

S : surface de contact four-aluminium

Cette résistance thermique R_{th} de contact peut être évaluée lors d'une montée en température du réservoir (sans réaction d'hydruration). Alors que le four atteint rapidement sa température de fonctionnement, le reste du réservoir et en particulier la coque d'aluminium chauffe plus lentement. Le retard de la montée en température est fonction notamment de cette résistance. La résolution de l'équation de la chaleur donne l'expression suivante pour l'évolution supposée homogène de la température de la coque (T_L).

$$T_L = T_f - (T_f - T_{init}) \cdot \exp\left(\frac{-t \cdot S}{R_{th} \cdot m \cdot Cp}\right) \quad (5.37)$$

R_{th} : résistance de contact ($K.m^2/W$)

m.Cp : capacité calorifique du réservoir (J/K)

S : surface de contact entre le four et la coque d'aluminium (m^2)

T_f : Température de régulation du four (K)

T_{init} : Température initiale du réservoir (K)

T_L : Température de l'aluminium (K)

L'adaptation de R_{th} pour superposer au mieux l'évolution de la température mesurée avec l'équation ci-dessus permet d'estimer la résistance entre le four et l'aluminium (figure 5.6). La valeur de cette résistance de contact varie à chaque démontage et remontage du réservoir (tableau 5.1).

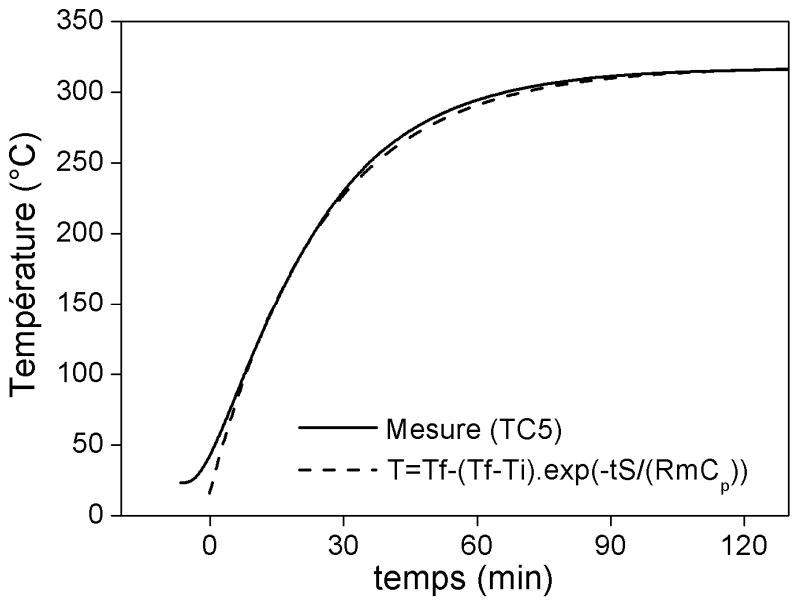


Figure 5.6. Evolution temporelle théorique et expérimentale de la température de la coque d'aluminium du réservoir.

Configuration du réservoir	Poudre libre	Disques	Disques+échangeur
Valeur de $1/R_{th}$ ($W/m^2/K$)	47	31	36

Tableau 5.1 . Valeur de $1/R_{th}$ en fonction de la configuration du réservoir.

5.4.1.4. Conditions d'entrée du gaz

Pendant l'absorption, le flux d'hydrogène est initialement à température ambiante hors du réservoir. En pénétrant dans le réservoir, le gaz est chauffé à environ 300 °C. Il absorbe de ce fait 1/10ème de la chaleur dégagée par la réaction d'hydruration ce qui n'est pas négligeable a priori. Mais en réalité, le chauffage du gaz s'effectue avant même son entrée dans le réservoir : les conduits d'hydrogène en contact thermique avec le réservoir sont à une température élevée sur quelques centimètres. La circulation du gaz dans ces conduits suffit à le préchauffer. La température d'entrée de l'hydrogène dans le lit de poudre se fait alors quasiment à la température de consigne du réservoir et l'énergie est prélevée non pas sur la chaleur sensible du lit de poudre mais sur la chaleur sensible de l'enveloppe.

Avant d'entrer dans le lit de poudre, l'hydrogène passe à travers un filtre poral (diamètre des pores du filtre = 5 µm) qui limite la dissémination de la poudre hors du réservoir. Ce filtre engendre d'importantes pertes de charge. La pression dans le réservoir est ainsi différente de la pression du gaz avant l'entrée dans le réservoir qui est par ailleurs constante au cours des expérimentations. Ces pertes de charges sont modélisées par une subroutine qui régule le débit entrant de gaz en fonction de la différence entre la pression à l'intérieur du réservoir et la pression d'hydrogène avant l'entrée de ce réservoir. Le rapport entre débit et différence de pression est un coefficient de perte de charge mesuré expérimentalement au cours du chargement ou du déchargement (figure 5.7).

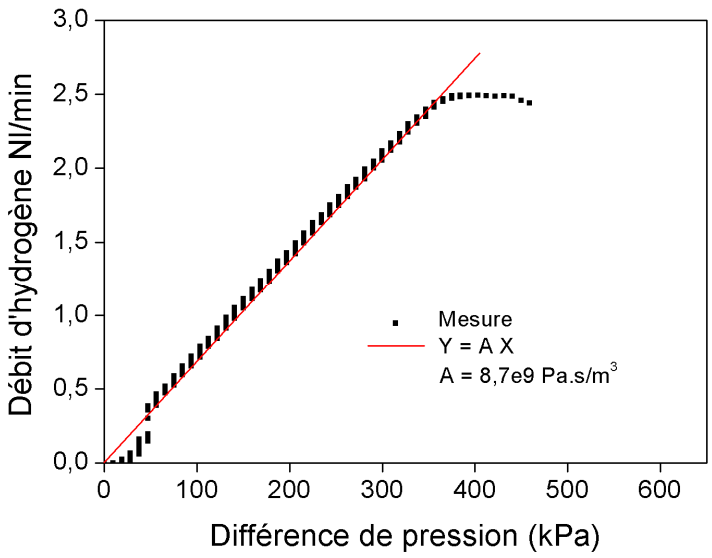


Figure 5.7. Pertes de charge à l'entrée du réservoir lors du passage du gaz à travers le filtre poral.

5.4.2. Configuration du réservoir rempli de poudre

5.4.2.1. Simplification de l'écoulement dans le modèle

Pour la première configuration du réservoir Hystory, le matériau de stockage est la poudre libre d'hydrure de magnésium activé. Sa porosité est élevée (ε = 0,77). La poudre est donc très perméable à l'hydrogène. La résolution des équations de Navier-Stokes devrait pouvoir être évitée. Cette hypothèse va être vérifiée par le calcul du nombre N présenté à la section 5.3.1.

Il convient tout d'abord de s'assurer que le transport convectif est négligeable devant la conduction thermique : le nombre de Péclet est faible ($P_e = \frac{L_{th} \cdot V \cdot \rho_g \cdot Cp}{\lambda} < 0{,}1$) sauf très localement au niveau de l'admission de gaz dans le lit de poudre. Le transport convectif sera tout de même négligé dans l'ensemble du réservoir. Des longueurs caractéristiques de diffusion du gaz et de la chaleur sont définies en figure 5.8. La longueur L_{th} correspond au rayon interne du réservoir, L_{gaz} correspond à sa hauteur. Pour une pression de 0,77 MPa, le calcul du critère C avec les valeurs données à l'annexe 1 conduit à C = 3000 >>1. La thermique est donc limitante. Il est alors possible de calculer le nombre N qui est égal à $1{,}7.10^{-3}$ <<1. Ce nombre montre que l'erreur commise en négligeant le calcul de l'écoulement dans la simulation est proche de 0,17 %. Le transfert de masse peut donc effectivement être négligé dans cette configuration.

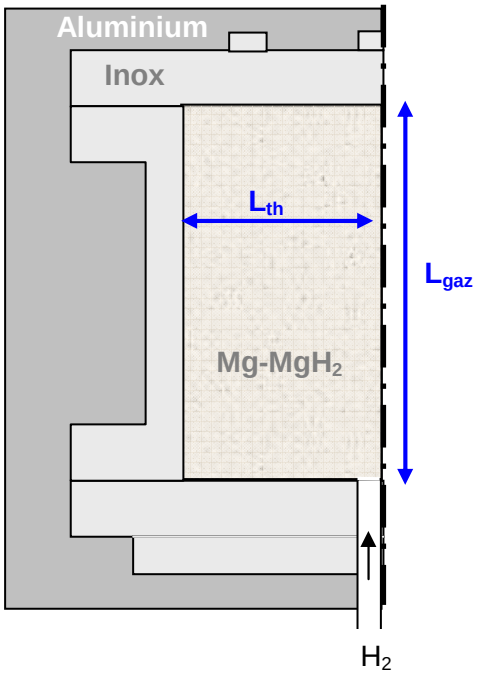


Figure 5.8. Géométrie et longueurs caractéristiques de diffusion de la chaleur et du gaz.

5.4.2.2. Vérification numérique de l'influence de l'écoulement

Le caractère négligeable de l'écoulement dans le comportement du réservoir va maintenant être vérifié en comparant la simulation issue d'un modèle tenant compte du flux d'hydrogène et celle d'un modèle le négligeant.

Pour le modèle sans écoulement, le domaine de poudre est déclaré en tant que "solide" et non pas "fluide". Aucune entrée de gaz n'est à considérer. La pression au sein du lit de poudre est homogène et calculée dans l'UDF par un bilan prenant en compte la masse d'hydrogène consommée par la réaction, la masse traversant le filtre Poral® au cours de chaque pas de temps et la masse présente dans les porosités au pas de temps précédent.

Un chargement à 300 °C et 0,77 MPa est simulé en ut ilisant le maillage de la figure 5.9 et les paramètres de simulation de l'annexe 2.

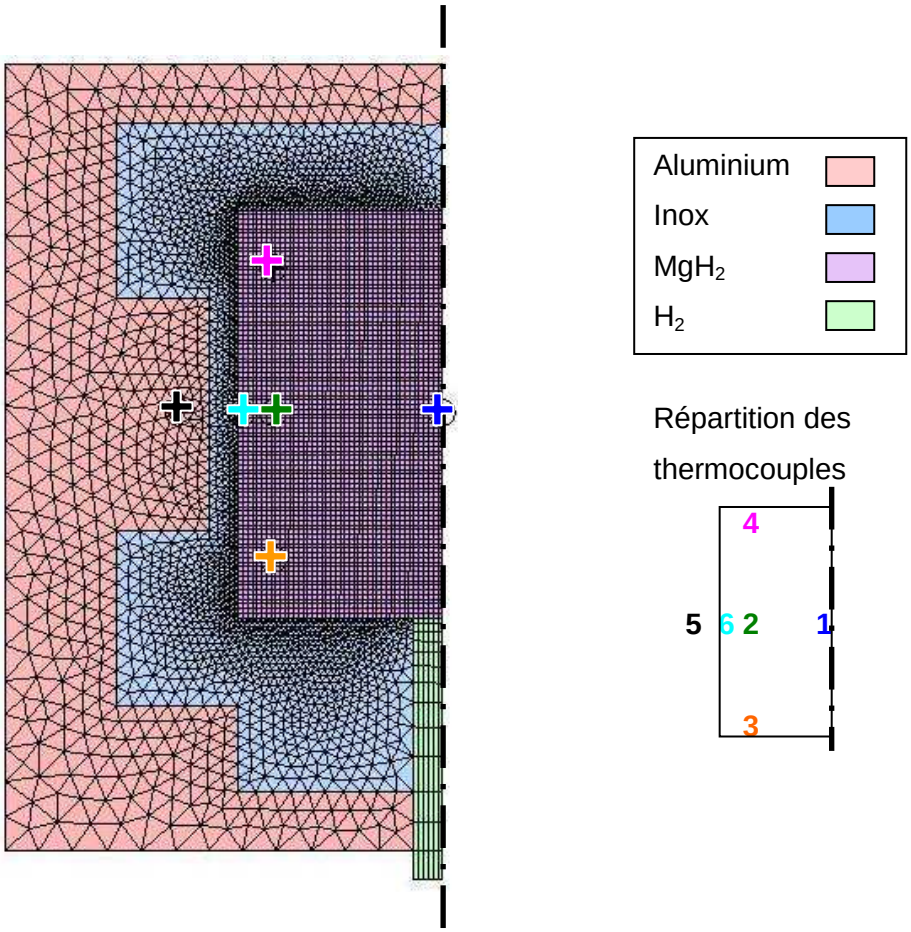


Figure 5.9. Maillage du réservoir Hystory en configuration « poudre » et position des thermocouples.

L'évolution des températures du lit de poudre, du volume d'hydrogène absorbé et de la pression interne au réservoir est représentée en figure 5.10.

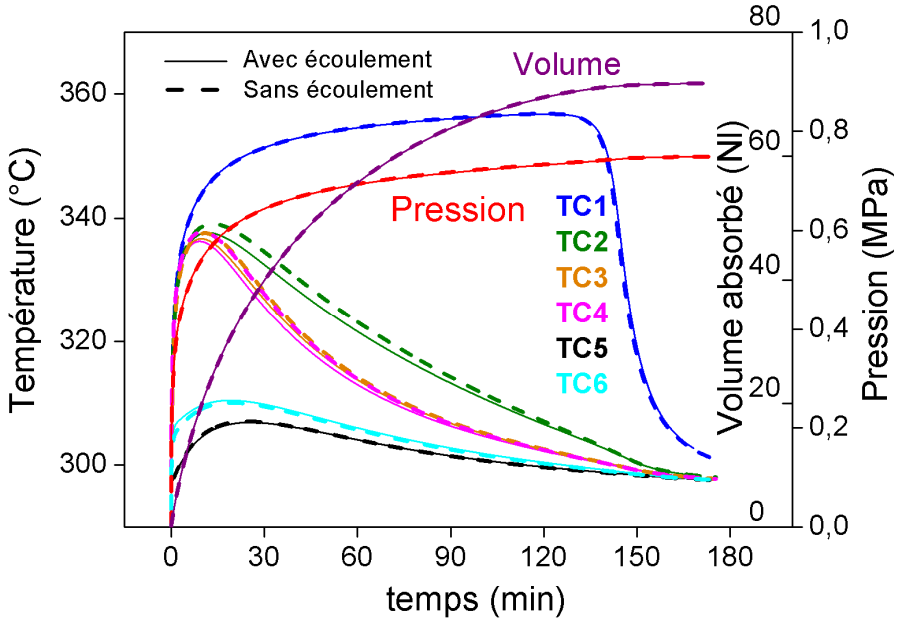


Figure 5.10. Simulation d'une absorption à une température initiale et de consigne de 300℃ et une pression d'alimentation de 0,77 MPa, avec et sans prise en compte de l'écoulement d'hydrogène ($N=1,7.10^{-3}$).

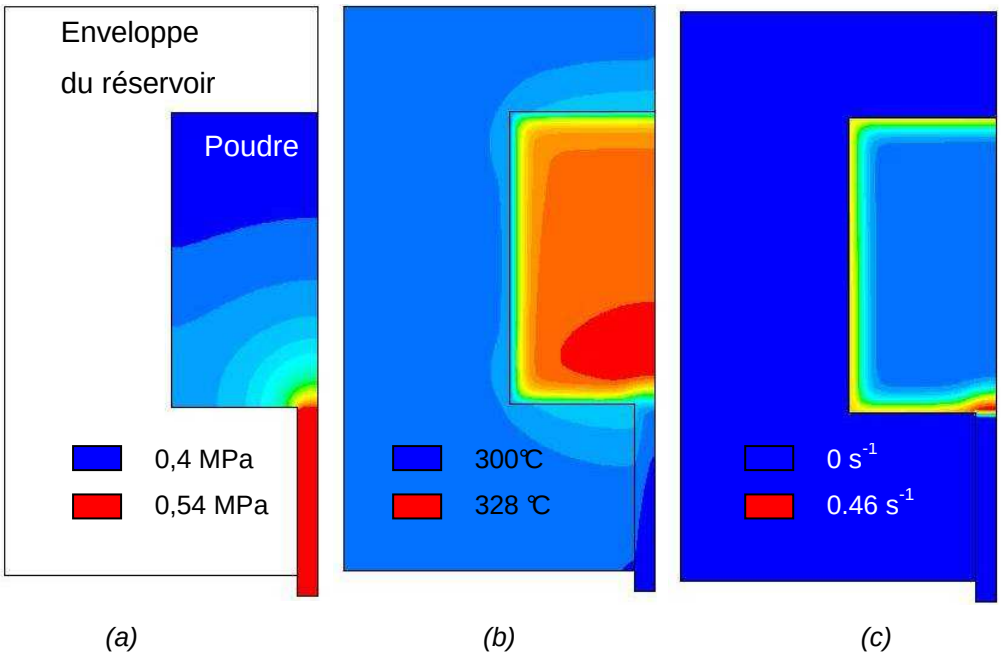
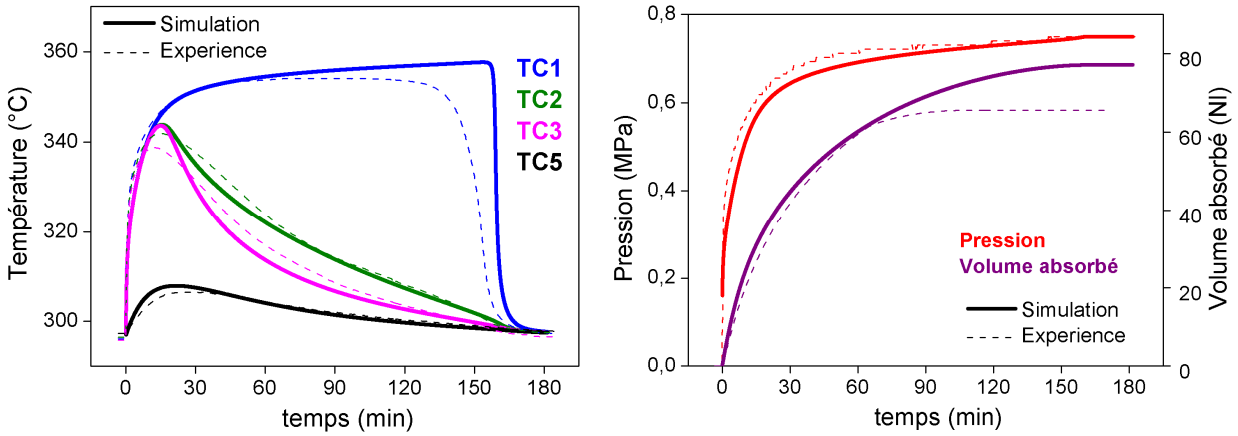


Figure 5.11. Cartographies des pressions (a), températures (b) et vitesses d'hydruration (c) simulées avec écoulement dans les premières minutes du chargement.

Les différences entre les deux simulations sont quasiment inexistantes (figure 5.10). Si les effets du flux de gaz sont globalement négligeables sur la durée du chargement, ils jouent en revanche un rôle important dans la zone du lit de poudre proche de l'entrée d'hydrogène durant les premières minutes du chargement : en raison des vitesses élevées du gaz à cet endroit, les gradients de pression sont importants (figure 5.11). Ils modifient la distribution des températures et les vitesses de réaction dans cette zone. Malgré cela, l'évolution des températures dans le reste du réservoir n'est pas réellement perturbée au cours de la plus grande partie du chargement. L'écoulement d'hydrogène dans le lit de poudre peut donc globalement être négligé, comme le laisse présager la faible valeur du nombre adimensionnel N = 0,0017.

5.4.2.3. Simulation d'un chargement : comparaison à l'expérience

A présent le chargement simulé sans écoulement est comparé au chargement expérimental. La figure 5.12 montre les évolutions calculées et expérimentales des températures, de la pression et du volume d'hydrogène absorbé.



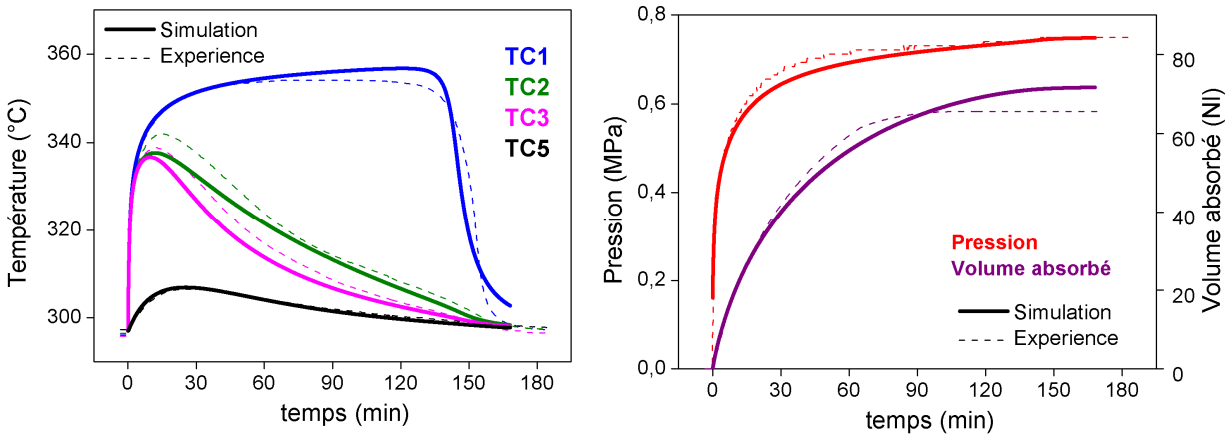
Figures 5.12. Températures, pression et volume absorbé expérimentaux et calculés pour un chargement à 300°C et 0,77 MPa du réservoir « poudre » Hystory .

Le temps de réaction calculé à partir de l'équation 5.35 est de 172 minutes. La durée du chargement expérimental, c'est-à-dire la durée après laquelle la température du centre descend brutalement, est d'environ 160 minutes. Cette équation permet d'approcher ici le temps de réaction de façon satisfaisante.

Les temps de chargement simulés et expérimentaux sont proches ; la condition limite thermique sur la paroi externe du système, décrite à la section 5.4.1.3, représente

correctement l'évacuation de la chaleur dans le réservoir expérimental. L'évolution de la pression calculée est proche de l'évolution de la pression expérimentale. Le volume absorbé calculé est cohérent avec l'expérience dans un premier temps puis s'en écarte. La mesure du débit expérimental est en effet peu précise dans les valeurs basses : la dernière partie de la courbe expérimentale du volume absorbé est faussée. C'est pourquoi les volumes expérimentaux et calculés semblent différents à la fin du chargement. L'évolution des températures calculées diffère légèrement de celle des températures mesurées. En particulier l'évolution de la température de TC1 simulée est trop brutale en fin du chargement. Expérimentalement, la fin de la réaction est moins rapide au centre du réservoir.

Afin de déterminer la cause de ce désaccord, un second calcul a été réalisé en modifiant uniquement les cinétiques de réaction. Celles-ci ont été divisées par dix. L'évolution de la température calculée au centre du réservoir est alors en conformité avec l'expérience. L'influence de ce paramètre est quasiment nulle sur la durée du chargement. Cela est cohérent avec le fait que l'évacuation de la chaleur de réaction, et non les cinétiques, limite le chargement. Des cinétiques de réaction plus faibles semblent simplement "adoucir" les variations de température (figure 5.13).



Figures 5.13. Chargements expérimentaux et calculés avec des cinétiques diminuées.

D'après la simulation, il semble que les cinétiques du volume de poudre dans le réservoir soient plus faibles que celles mesurées sur un échantillon de quelques milligrammes. Cette dégradation apparente des vitesses de réaction est due aux imprécisions des lois de cinétiques extrapolées dans les conditions de température et de pression très proches de l'équilibre. La poudre est également soumise au frittage des grains, aux températures supérieures à 350 °C, susceptible de diminuer la su rface spécifique du matériau. Enfin, des dégradations ont pu être causées par la rétrodiffusion de l'air dans le conduit d'évacuation de l'hydrogène lors des désorptions réalisées à la pression atmosphérique. Des dégradations de

cinétique ont effectivement pu être observées lors de tests sur des poudres prélevées lors du démontage du réservoir (cf 4.2.4).

Pour les simulations dans la configuration « poudre » et « disques » du réservoir, des cinétiques dix fois inférieures aux cinétiques mesurées seront toujours appliquées.

5.4.2.4. Comportement réactionnel du lit de poudre

Le chargement simulé étant conforme au chargement expérimental, la simulation permet de rendre compte des évolutions spatiales et temporelles des paramètres physique en tout point du lit de poudre. En particulier il est possible de visualiser à un instant donné la distribution spatiale de la vitesse d'hydruration et du taux d'hydruration de la poudre (figure 5.14).

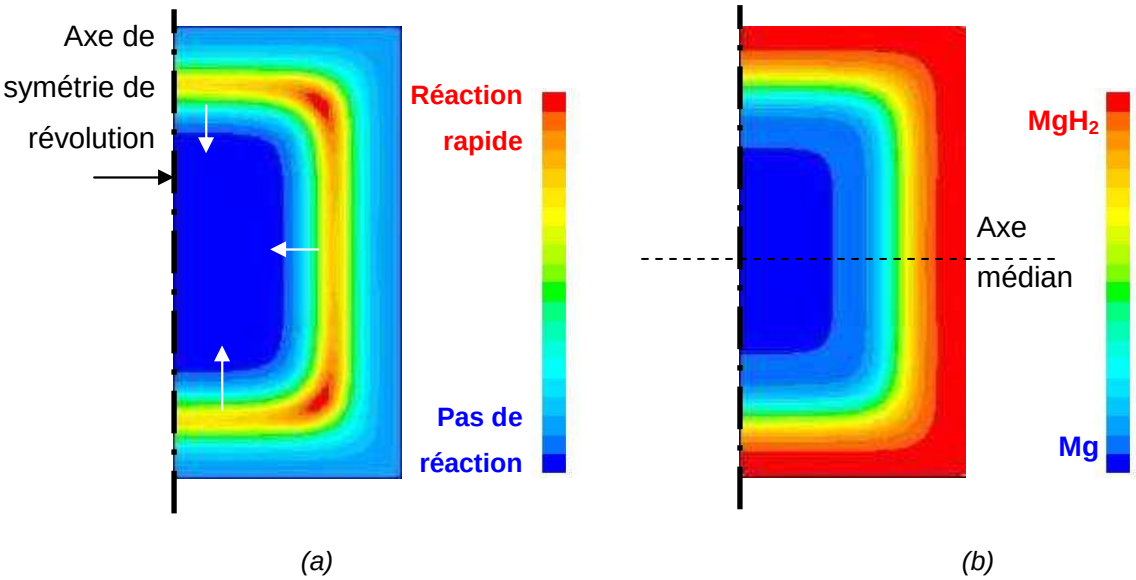


Figure 5.14. Cartographie à l'instant t = 2150 s des vitesses d'hydruration (a), et du taux d'hydruration (b) au cours d'un chargement en hydrogène d'un réservoir refroidi par ses parois latérales.

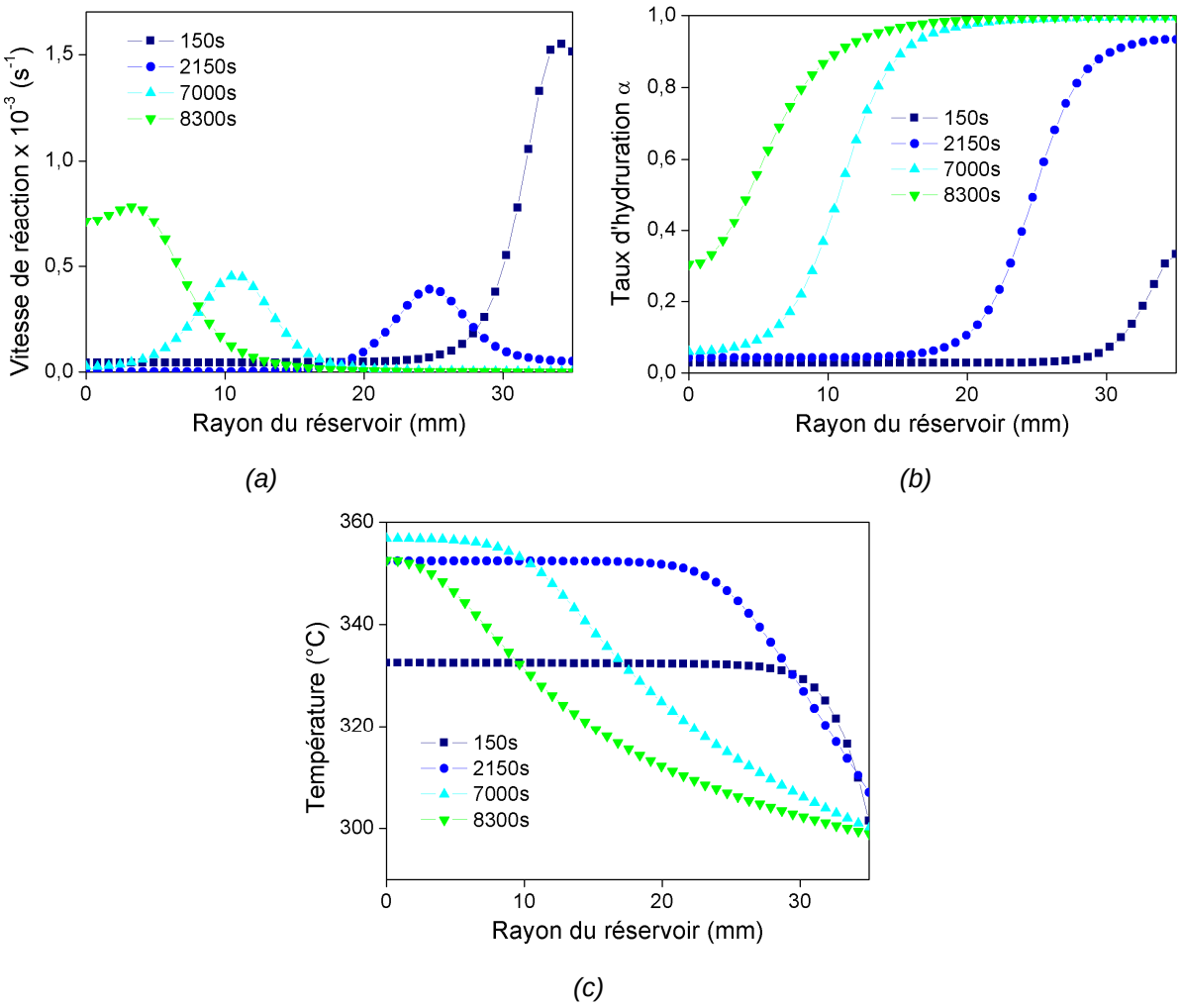


Figure 5.15. Evolution spatiale et temporelle des vitesses d'hydruration (a), du taux d'hydruration (b), et des températures (c) sur l'axe médian du réservoir lors d'un chargement à 300℃ et 0,77 MPa.

Les figures 5.15 a, b et c présentent les vitesses de réaction, le taux d'hydruration et les températures calculées à différents instants sur l'axe médian du réservoir. La figure 5.15a montre que la réaction est localisée dans le lit de poudre et confirme l'existence d'un front de réaction d'environ 10 mm d'épaisseur se propageant depuis les zones périphériques du réservoir jusqu'au centre. A un instant donné, la vitesse d'hydruration maximum ou l'activité du front de réaction dépend du flux de chaleur diffusé vers l'extérieur du réservoir. Logiquement, cette activité est plus importante dans les zones périphériques puisque la distance de diffusion de la chaleur de réaction est faible (150 s). Cependant, après l'atteinte d'un minimum (2150 s) l'activité du front augmente à nouveau en se rapprochant du centre. En effet, même si la distance de diffusion augmente, le volume de poudre en réaction diminue à mesure que le front se rapproche du centre. La quantité de chaleur à évacuer étant moins importante, la diffusion de cette chaleur est plus rapide et le front est plus actif au centre qu'à un rayon intermédiaire.

Le déplacement du front de réaction s'accompagne d'un front d'hydruration (figure 5.15 b) se propageant depuis la périphérie jusqu'au centre du lit de poudre. Le taux d'hydruration est quasiment nul avant le passage du front d'hydruration et maximal après le passage du front.

La figure 5.15 c montre que la température dans les zones non atteintes par le front d'hydruration est homogène spatialement et égal à la température d'équilibre correspondant à la pression en hydrogène dans le réservoir. Il n'y a pas de flux de chaleur dans ces zones. En revanche, dans les zones totalement hydrurées, la diffusion radiale de la chaleur de réaction issue du front crée un gradient de température négatif (cf. annexe 3).

5.4.2.5. Etude paramétrique

La précision avec laquelle un paramètre intervenant dans la simulation est déterminé expérimentalement doit dépendre de son influence sur le système modélisé. Afin de déterminer les données thermiques et chimiques qui doivent être connues avec précision dans les prochaines études, l'influence de différents paramètres sur le résultat de la simulation a été testée.

La section précédente a mis en évidence que les cinétiques de réaction ne modifient que très peu l'évolution du volume absorbé et le temps de chargement. En revanche l'évolution des températures du lit de poudre est plus affectée par le choix des coefficients k de cinétique.

Une simulation a été réalisée en modifiant la valeur de la capacité calorifique de la poudre considérée constante au cours de la charge. La figure 5.16 compare des simulations où les capacités calorifiques du solide sont respectivement Cp = 1545 J/kg/K et Cp_1 = 1000 J/kg/K. Quasiment aucune différence n'est observable. Cela est en accord avec le fait que les variations de l'énergie thermique du système sont faibles devant la chaleur de réaction. Ce paramètre n'a donc que très peu d'importance. On peut remarquer que ce paramètre est absent de l'équation 5.35 qui définie le temps de réaction d'un réservoir. En particulier, il n'est pas nécessaire de tenir compte du changement de capacité thermique dû au changement du métal en hydrure (sauf pour ce qui est de la différence entre ΔH et ΔH°- voir eq. 5.4 et 5.5).

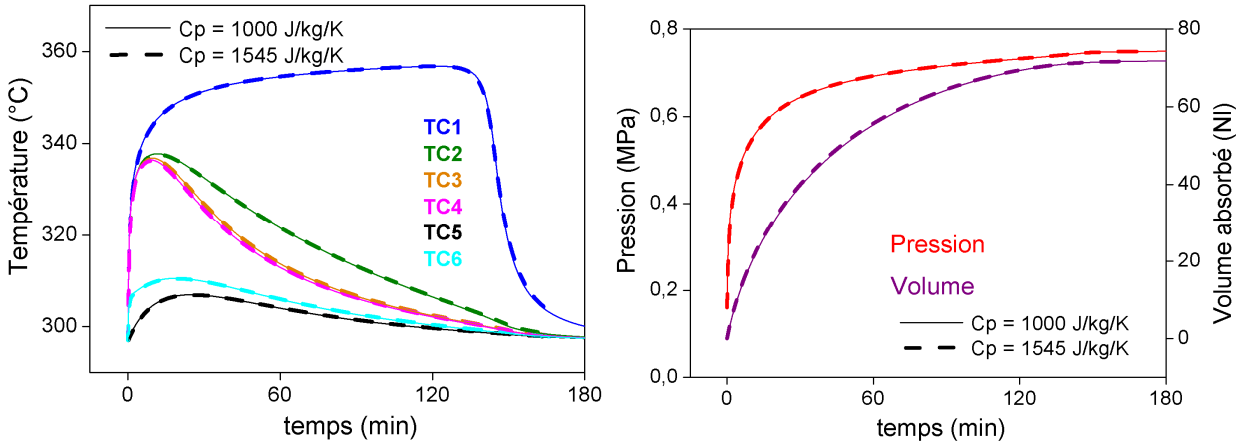


Figure 5.16. Influence de la capacité calorifique du matériau sur le chargement simulé

L'influence de la conductivité des poudres a été testée. La figure 5.17 présente les simulations effectuées avec des conductivités thermiques effectives différentes. Des mesures indirectes réalisées au chapitre 2 ont montré que λ = 0,48 W/m/K. Une autre valeur a été testée : λ_1 = 0,25 W/m/K. Les deux simulations diffèrent essentiellement par les durées de chargement qui évoluent dans un rapport sensiblement égal à $\frac{\lambda}{\lambda_1}$. La limitation du chargement par la diffusion thermique donne une importance toute particulière à ce paramètre qui doit être mesuré avec une grande précision. Actuellement, les mesures indirectes de λ ont été réalisées sans contrôle précis du taux d'hydruration ni de la température et de la pression. La conception d'un appareil de mesure de conductivité thermique dans lequel la pression d'hydrogène, la température, la porosité et le degré d'hydruration de la poudre sont contrôlés, semble indispensable pour améliorer la précision de la simulation.

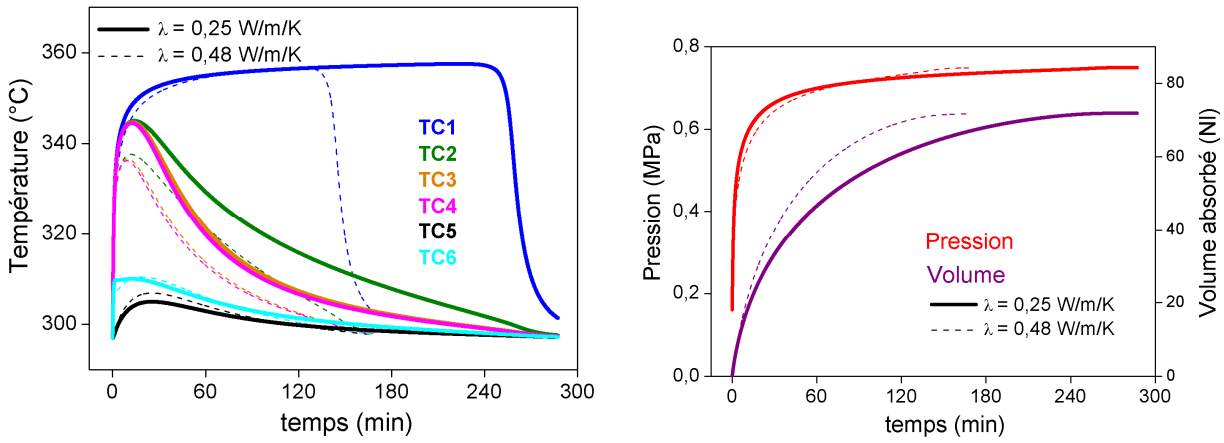


Figure 5.17. Influence de la conductivité thermique de l'hydrure sur le chargement simulé

L'énergie libérée par la réaction conditionne également le temps de réaction. En effet, la réaction ne s'arrête que lorsque l'intégralité de cette chaleur a été évacuée du réservoir. La

figure 5.18 montre deux chargements simulés avec pour seule différence la valeur de l'énergie de réaction (la pression d'équilibre étant la même). Dans un cas ΔH = 75000 J/mol, dans l'autre ΔH_1= 60000 J/mol. D'après cette figure, la durée du chargement semble effectivement être proportionnelle à l'énergie de réaction comme le prévoit l'équation 5.35. Il est donc nécessaire de confirmer la valeur de ΔH par une mesure directe par DSC.

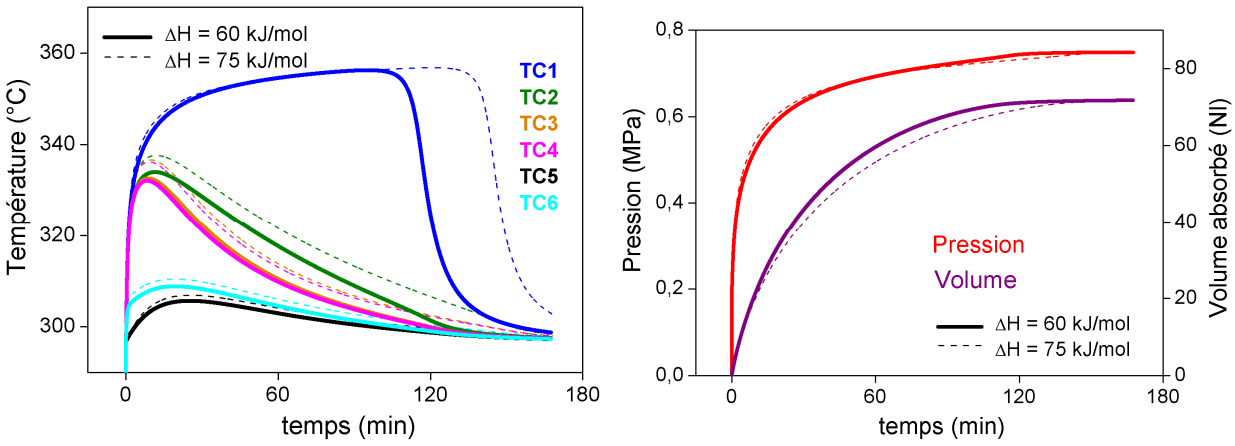


Figure 5.18. Influence de l'énergie de réaction d'hydruration sur le chargement simulé

5.4.2.6. Modification des conditions de chargement

Le chargement du réservoir initié à une température de 150 ℃ sous 0,75 MPa a été simulé. Cette simulation est comparée au chargement expérimental correspondant en figure 5.19.

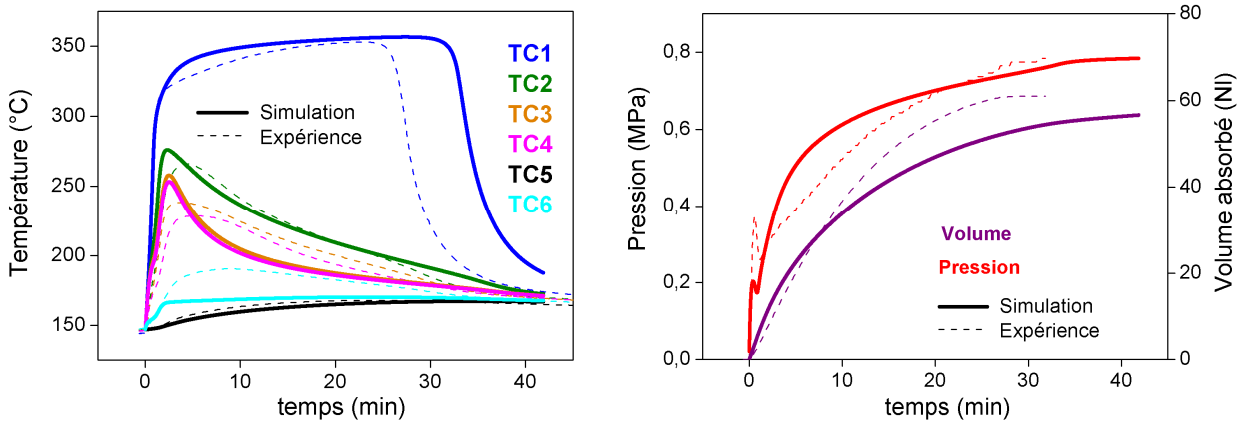


Figure 5.19. Températures, pression et volume absorbé expérimentaux et calculés pour un chargement à 150℃ et 0,75 MPa.

Le chargement est très rapide dans ce cas puisque la différence entre la température d'équilibre (au centre) et la température de paroi est grande et améliore les transferts thermiques.

La simulation surestime le temps de chargement, d'autant plus que le volume absorbé est légèrement sous-estimé. Le modèle numérique est ici mis en défaut : l'évolution des températures les plus basses est trop brutale (TC3, 4, 6). Les lois de cinétique utilisées ne sont pas exactes dans les domaines de basse température (T < 250 °C).

La figure 5.20 montre la répartition du taux d'hydruration calculé en fin de réaction. Les températures proches des parois étant basses, les cinétiques à ces endroits sont très faibles. Ces zones de poudre n'ont pas le temps de s'hydrurer totalement. Le centre du lit de poudre n'est également pas totalement hydruré : dans une géométrie cylindrique, le flux de chaleur extrait depuis le centre est en effet plus important que le flux extrait depuis les zones intermédiaires (bien qu'intervenant seulement après). Cela est visible sur la figure 5.15 a : l'intensité du front de réaction est plus importante au centre du réservoir car le volume de poudre qui réagi est moindre lorsque le front est proche du centre. La diffusion de la chaleur vers l'extérieur est alors trop importante et ne permet pas à la température de monter suffisamment rapidement pour que l'hydruration soit totale. Ce phénomène d'hydruration partielle de la poudre en fin de chargement intervient également expérimentalement, puisque seulement 60 Nl ont été absorbés par le réservoir, ce qui correspond à un taux d'hydruration moyen de la poudre de 4,3 %m. d'hydrogène.

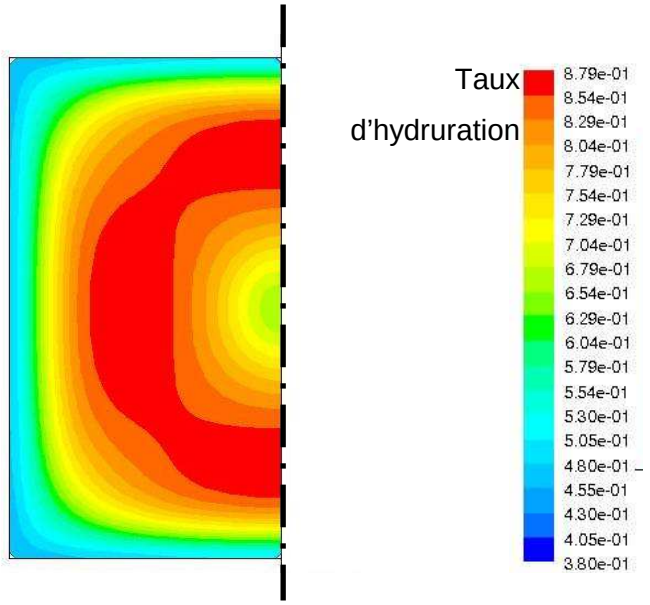


Figure 5.20. Répartition spatiale du taux d'hydruration en fin de chargement à 150°C et 0,75 MPa (1 = MgH_2, 0 = Mg).

5.4.2.7. Simulation d'un déchargement

Un déchargement en hydrogène du réservoir à une température initiale de 340 ℃ et 0,1 MPa est simulé en utilisant le même maillage que précédemment et les paramètres définis en annexe 2.

Les profils de température, pression et volume désorbé sont comparés avec le déchargement expérimental en figure 5.21.

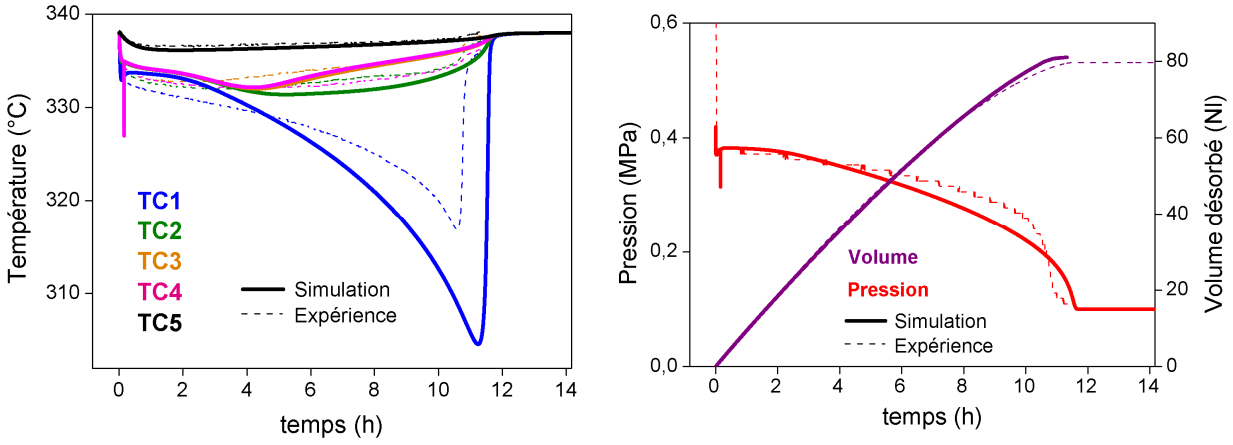


Figure 5.21. Températures, pression et volume désorbé mesurés expérimentalement et calculés pour un déchargement à 340℃ et 0,1 MPa.

Le temps de réaction simulé est très proche du temps réel de déchargement. Si la simulation respecte correctement les évolutions de la pression et du volume absorbé, le profil de la température centrale n'est pas fidèle à l'expérience. Cette différence peut provenir des variations de la conductivité thermique avec la pression d'hydrogène ou bien des imprécisions sur les cinétiques de désorption dans les conditions de température et de pression proche de l'équilibre. La figure 5.22 compare l'évolution calculée de la température centrale avec des cinétiques de désorption deux et dix fois plus lentes.

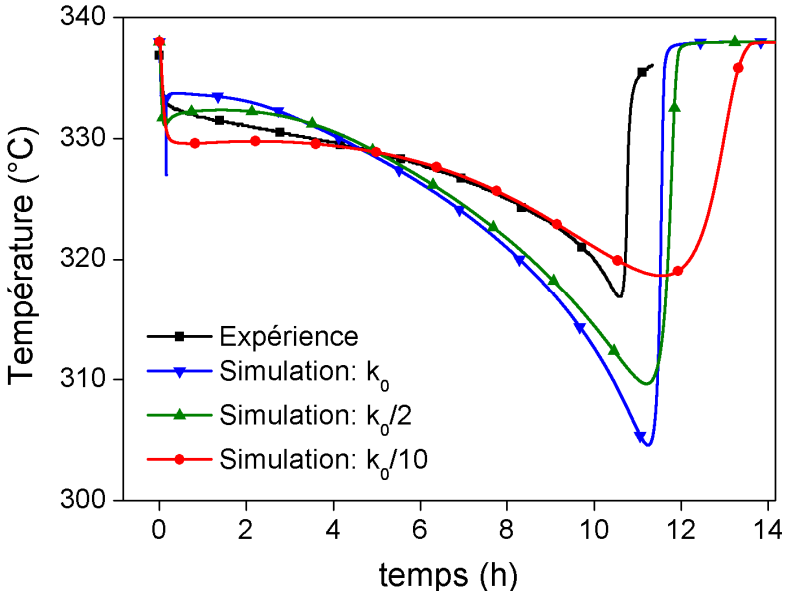


Figure 5.22. Température centrale expérimentale et simulée lors d'un déchargement à 340℃ et 0,1 MPa avec différentes cinétiques de désorption.

Des cinétiques plus lentes réduisent quelque peu l'écart des profils expérimentaux et simulés en augmentant toutefois légèrement le temps de déchargement.

5.4.2.8. Synthèse

La simulation permet de décrire et d'expliquer l'évolution du volume absorbé et de la pression dans le réservoir réel. Les profils de température calculés sont également fidèles aux profils expérimentaux pourvu que les cinétiques du matériau soient très bien définies. Bien que la thermique soit le phénomène limitant dans le processus de chargement et de déchargement, les lois de cinétiques ont une influence notable sur les profils de température. Les lois de cinétiques doivent donc être mesurées plus précisément au voisinage de l'équilibre réactionnel. Enfin, la rétrodiffusion de l'air dans l'évacuation d'hydrogène doit être évitée car elle semble provoquer une dégradation des cinétiques d'absorption et de désorption.

5.4.3. Configuration du réservoir à disques d'hydrure de magnésium compacté

5.4.3.1. Importance de l'écoulement

La configuration du réservoir contenant des disques de matériau compacté à 1 t/cm^2 avec 5 %m. de GNE a été décrite en section 4.2.3.3. Il ne semble pas possible de négliger a priori les effets de l'écoulement lors de la sorption de l'hydrogène. En effet le matériau compacté qui constitue les disques possède une porosité réduite et, d'après les mesures de perméabilité réalisées au chapitre 3, des gradients de pression importants sont susceptibles d'apparaitre, modifiant le chargement ou le déchargement du réservoir. L'importance de ces gradients de pression peut toutefois être évaluée dans un premier temps par le critère N proposé en section 5.3. En utilisant les données de l'annexe 1 et les définitions des longueurs caractéristiques de diffusion du gaz et de la chaleur dans les disques (figure 5.23), il est possible d'appliquer ce critère puisque Pe ≈ 0,05 <1 et C = 440 >>1. Le résultat N = 0,024 <<1 indique que l'écoulement peut finalement être négligé sans affecter le comportement du réservoir de façon notable.

On valide la pertinence du critère « N<<1 » grâce à la modélisation du réservoir avec et sans écoulement. Dans le second cas, la zone d'hydrogène entourant les disques est alors considérée comme solide. Ces simulations sont effectuées avec le maillage en figure 5.23 (les paramètres de simulations ne sont pas ceux de la section suivante) pour un chargement à 300 °C et 0,8 MPa. Dans le cas où l'écoulement est considéré, l'entrée d'hydrogène se fait à la température de régulation du four.

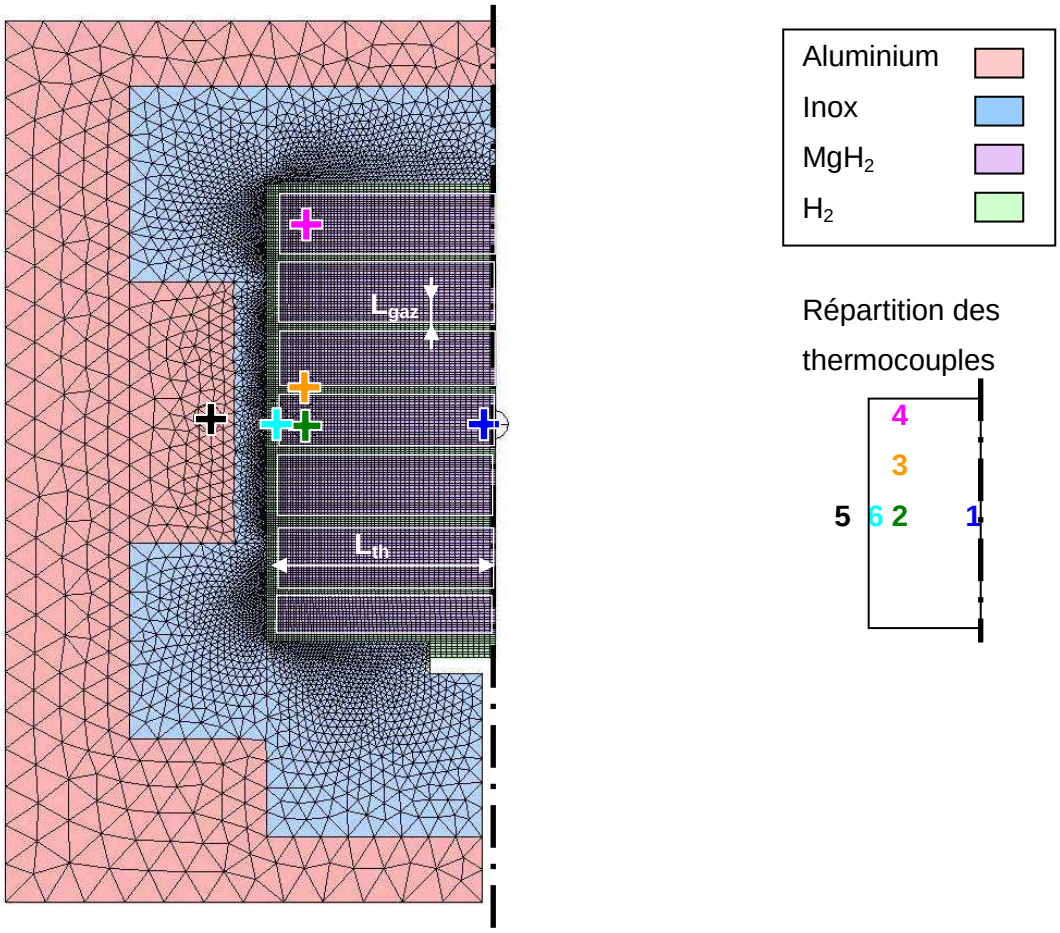


Figure 5.23. Maillage utilisé pour la modélisation du réservoir à disques d'hydrure de magnésium compacté.

La figure 5.24 compare l'évolution des températures, pression et volume absorbé en négligeant ou pas l'écoulement. Aucune différence n'est perceptible entre les deux chargements. L'écoulement fluide peut effectivement être négligé dans ce cas, ce qui confirme les conclusions du critère N >>1.

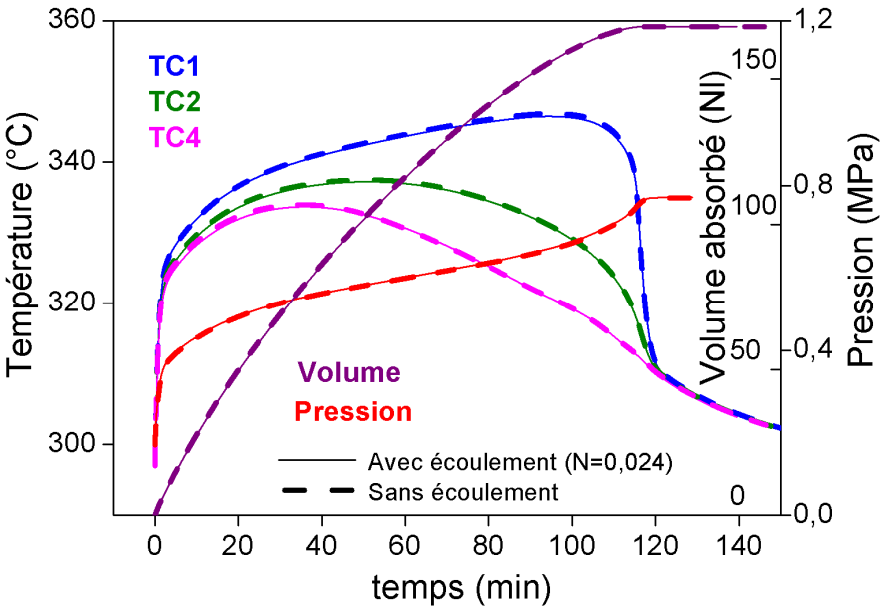


Figure 5.24. Simulation du chargement du réservoir Hystory « disques » avec et sans écoulement.

Afin de confronter ce critère à un cas où l'écoulement n'est pas négligeable, la perméabilité K est diminuée d'un facteur 10. Le nombre adimensionnel N est alors égal à 0,24. L'erreur commise sur la vitesse de réaction ne doit plus être négligeable. La comparaison des simulations avec ces deux différentes perméabilités confirme ce résultat (figure 5.25). Des différences sont observables notamment au niveau de l'évolution de la température centrale du réservoir. L'écoulement n'est donc plus négligeable avec une telle perméabilité, ce qui confirme la pertinence du critère « N<<1 ».

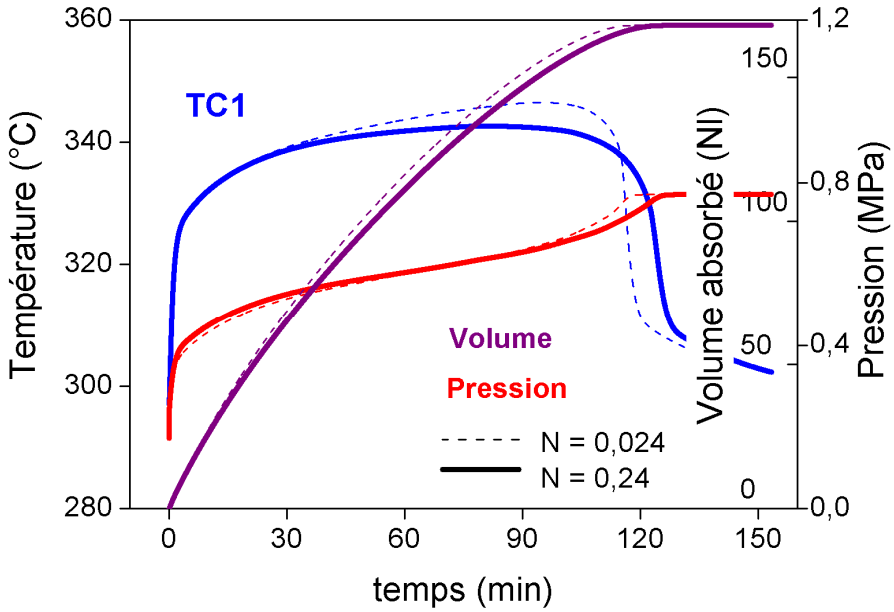


Figure 5.25. Chargement simulé avec différentes valeurs de N.

5.4.3.2. Comparaison à l'expérience

Une simulation sans écoulement est réalisée avec les paramètres mesurés au chapitre 2 et reportés en annexe 2 et comparée au chargement réel à 300 ℃ et 0,8 MPa.

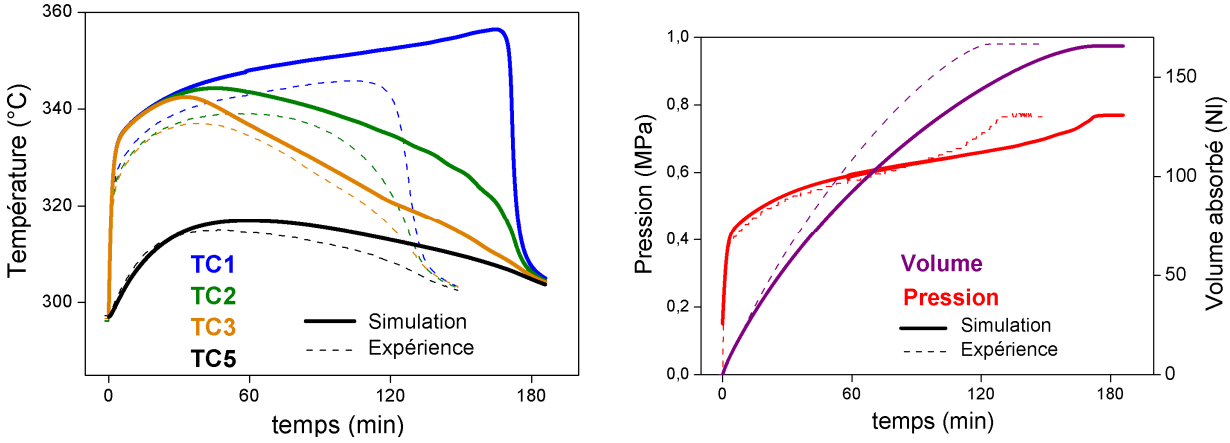


Figure 5.26. Températures, pression et volume absorbé expérimentaux et calculés pour un chargement à 300℃ et 0,8 MPa.

Les profils numériques sont très éloignés des profils expérimentaux de températures, pression et volume absorbé (figure 5.26). Afin de comprendre la cause de ces différences, une étude paramétrique a été menée. Le résultat permet d'affirmer que les conductivités thermiques effectives radiale (4,2 W/m/K) et axiale (1 W/m/K) mesurées à l'air ambiant sur des disques de matériau compacté (cf. 3.3.2) sont deux fois plus petites que les conductivités des disques présents dans le réservoir. Cette différence pourrait provenir de l'influence du rayonnement dans les transferts de chaleur. Ce point reste à étudier ultérieurement.

La figure 5.27 présente le chargement simulé en utilisant respectivement 8 et 2 W/m/K pour les conductivités radiale et axiale

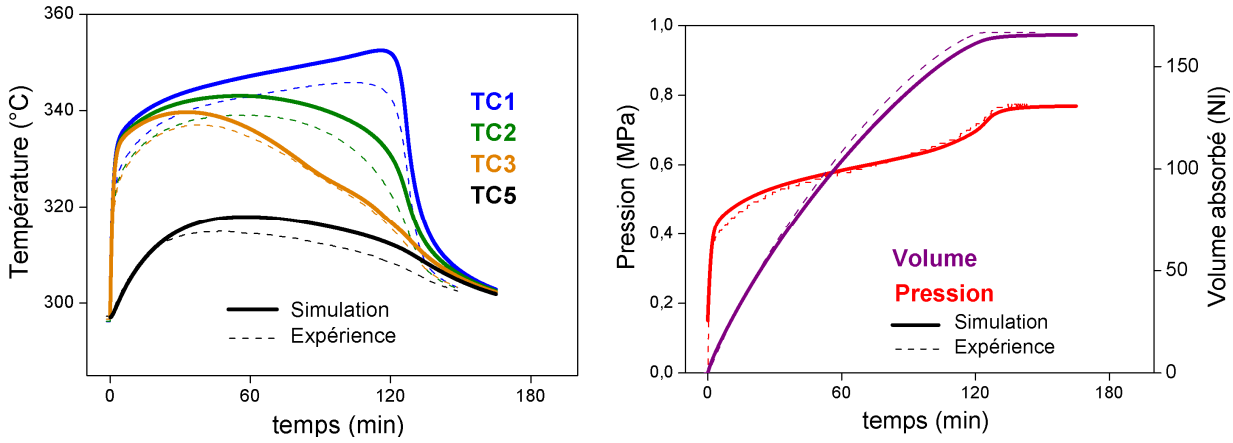


Figure 5.27. Chargement du réservoir à disques de matériau compacté à 300℃ et 0,8 MPa en modifiant la conductivité thermique et le coefficient de cinétique.

La sous-estimation des conductivités thermiques axiale et radiale du matériau provient certainement des conditions dans lesquelles les mesures de ces conductivités ont été faites. Les disques testés n'avaient jamais été cyclés, or un cyclage ou une exposition à des températures élevées contribue au frittage des poudres ce qui peut favoriser la conductivité thermique. D'autre part, ces disques ont été exposés à l'air, une couche d'oxyde isolante est présente à la surface des grains, ce qui peut diminuer la conductivité thermique. De plus, les mesures ont été faites sous air et à pression atmosphérique ; l'air est un fluide dix fois moins conducteur de la chaleur que l'hydrogène.

Les différences observées figure 5.27 sur les profils de température simulés et expérimentaux consistent en un décalage de 5 ℃ vers le bas des températures pour l'expérience. Ce décalage a été observé sur chaque chargement dans cette configuration expérimentale de réservoir et a même augmenté avec le nombre de chargements effectués. Ce phénomène a été décrit en section 4.2.4.2 : au démontage du réservoir, les disques d'hydrure occupaient tout le volume interne. Les disques se sont dilatés dans le réservoir expérimental à mesure de son utilisation ce qui empêchait la diffusion du gaz autour des disques et engendrerait une différence entre la pression mesurée et la pression dans le reste du réservoir qui serait alors plus basse. Cela implique également une baisse de la température d'équilibre du matériau et par conséquent explique le décalage en température entre les chargements simulés et expérimentaux.

Mis à part les problèmes de mesure de conductivité thermique et les imprécisions sur les cinétiques au voisinage de l'équilibre, le modèle numérique permet de simuler de façon relativement précise le comportement du réservoir à disques d'hydrure compacté.

5.4.4. Configuration du réservoir à disques de matériau compacté et échangeur à ailettes de cuivre

Cette configuration du réservoir Hystory, décrite en section 4.2.3.4, comprend des disques d'hydrure de magnésium activé et compacté à 1 t/cm^2 avec 5 %m. de GNE disposés dans un échangeur à ailettes de cuivre refroidi par un tube central. Le tout est modélisé grâce au maillage suivant (figure 5.28).

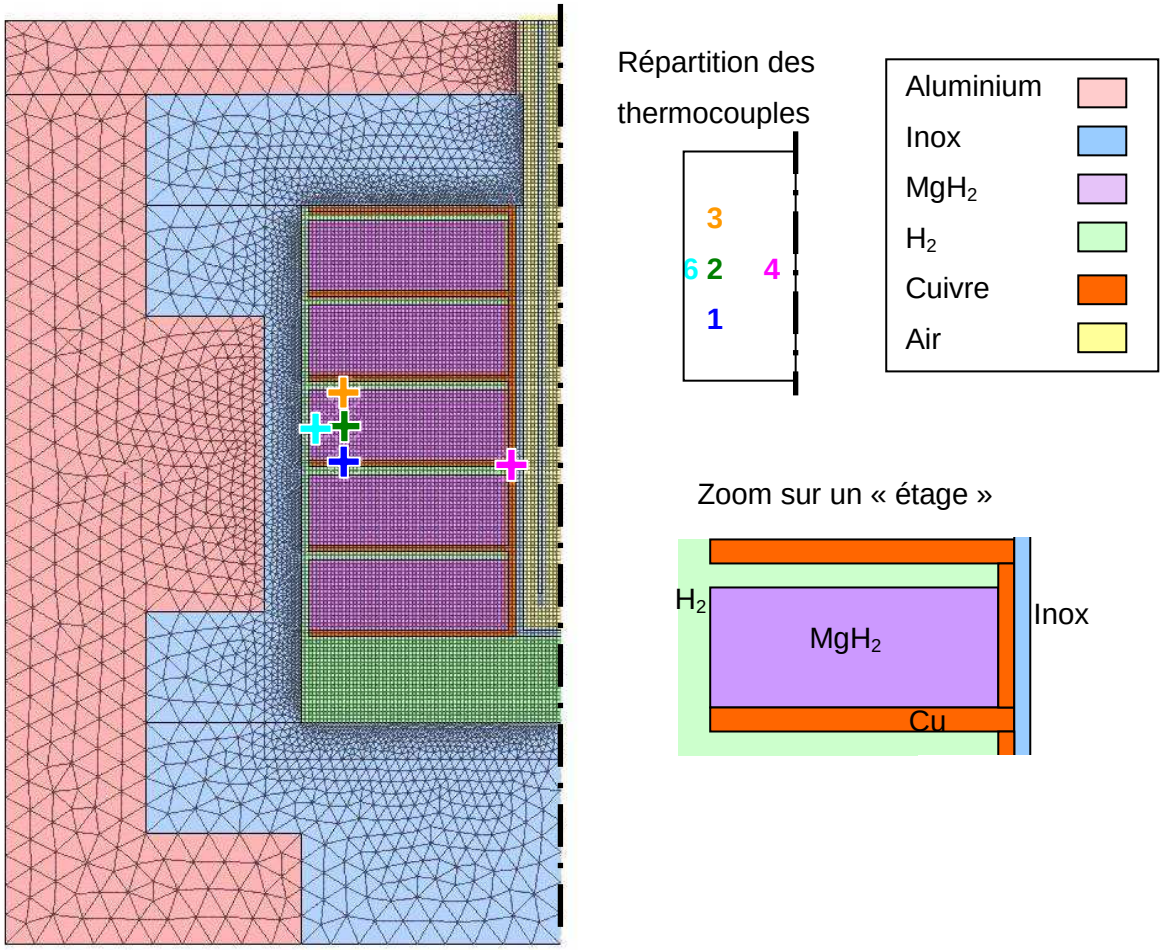


Figure 5.28. Maillage utilisé pour modéliser le réservoir à échangeur à ailettes.

Les paramètres de simulation sont reportés en annexe 2 en prenant toutefois 8 et 2 W/m/K pour les conductivités thermiques radiale et axiale. Les cinétiques sont réduites d'un facteur quatre. En effet des précautions supplémentaires ont été prises pour éviter la rétrodiffusion d'air dans le réservoir, mais les disques étaient tout de même dilatés au démontage. Les disques sont supposés être en contact parfait avec une seule ailette et le tube central. Un espace est laissé au gaz entre les disques d'hydrure et leur ailette supérieure.

Un premier chargement à été réalisé à 300 ℃ et 1,1 MPa sans aucun débit d'air comprimé dans le tube central. Ce chargement est simulé et comparé à l'expérience (figure 5.29).

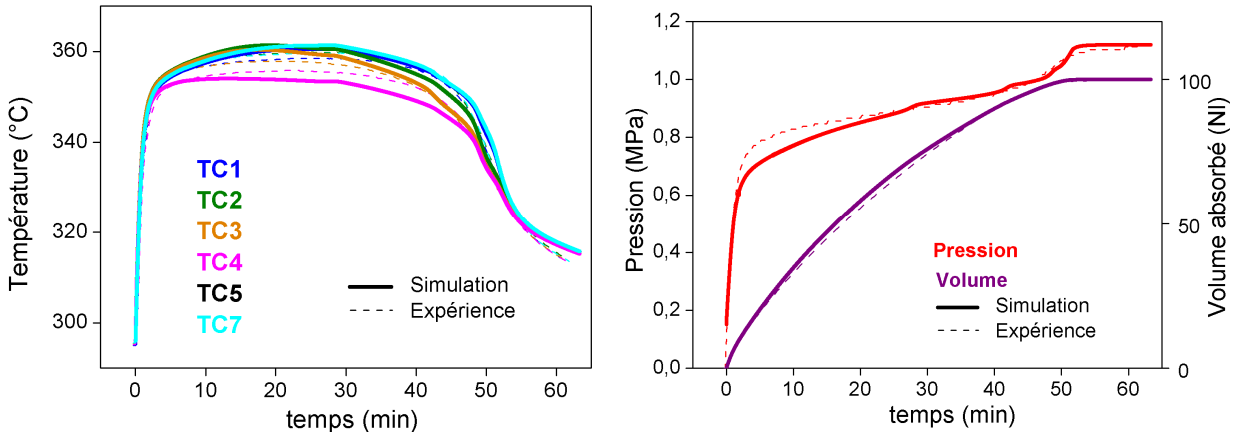


Figure 5.29. Températures, pression et volume absorbé mesurés expérimentalement et calculés pour un chargement à 300℃ et 1,1 MPa.

La simulation est assez fidèle à la réalité. Le temps de réaction est bien représenté ainsi que l'évolution des températures, très homogène, grâce aux transferts de chaleur facilités par l'échangeur en cuivre

Un deuxième chargement dans les mêmes conditions a été simulé avec un débit de 4,8 Nl/min d'air dans le tube refroidisseur central. Il est comparé au chargement expérimental correspondant en figure 5.30. La simulation représente ici parfaitement le réservoir réel.

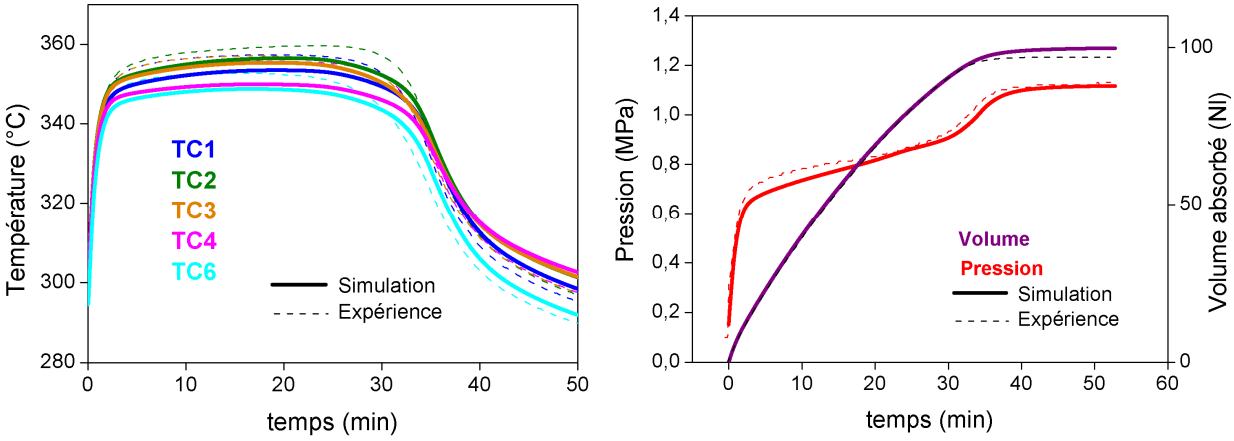


Figure 5.30. Températures, pression et volume absorbé expérimentaux et calculés pour un chargement à 300℃ 1,1 MPa et 4,8 Nl/min d'air comprimé.

Enfin un déchargement à 330 ℃ et 0,1 MPa a été simulé et comparé à l'expérience (figure 5.31). Là encore, le processus de déchargement est plutôt bien représenté.

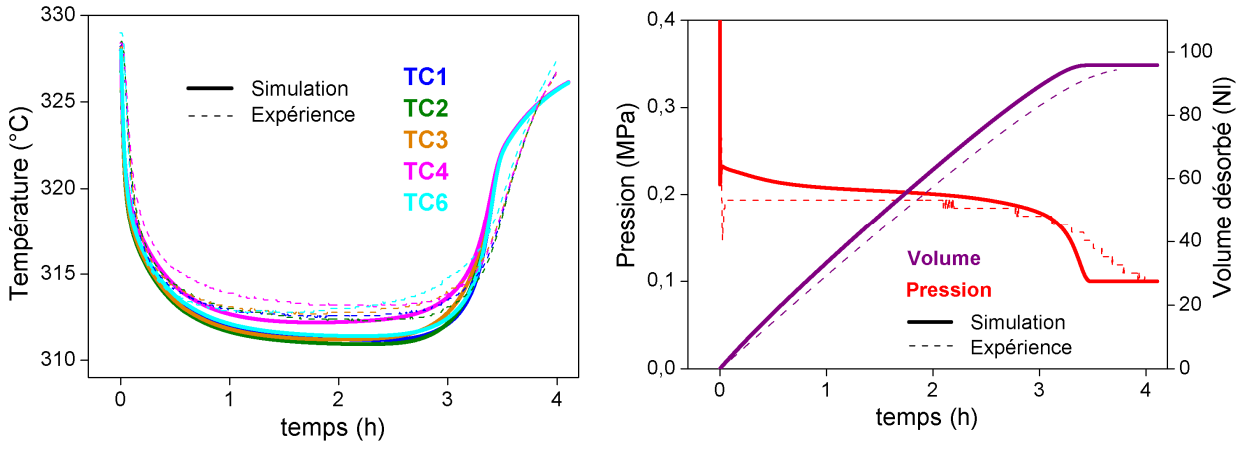


Figure 5.31. Températures, pression et volume absorbé expérimentaux et calculés pour un déchargement à 330℃ et 0,1 MPa.

L'adaptation du modèle réalisé grâce à la comparaison à l'expérience dans diverses configurations permet de simuler correctement le comportement du réservoir à ailettes et disques d'hydrure compacté. En particulier les simulations confirment que les cinétiques sont inférieures dans le réservoir à celles mesurées sur de petits échantillons de poudre et que la conductivité thermique dans le réservoir est deux fois celle mesurée sous air à pression atmosphérique sur des disques de poudre n'ayant jamais été cyclés.

5.5. Simulation du réservoir Nesshy

Le réservoir Nesshy a été conçu pour pouvoir stocker 10 fois plus d'hydrogène que le premier prototype de réservoir étudié précédemment, c'est-à-dire 1200 Nl. Sa conception interne est très proche de la dernière configuration du réservoir Hystory, c'est-à-dire qu'il utilise des disques d'hydrure de magnésium activé compacté à 1 t/cm^2 avec 5 %m. de GNE de 10 mm d'épaisseur et un échangeur à ailettes de cuivre (épaisseur des ailettes = 0,8 mm). Les seules différences sont le diamètre des disques (100 mm) et la présence d'un chauffage interne. Trois résistances chauffantes disposées sur toute la hauteur du réservoir fournissent l'énergie nécessaire à la désorption de l'hydrogène. A cause de ces éléments chauffants, le réservoir n'a plus de symétrie de révolution. Sa modélisation doit se faire en trois dimensions.

5.5.1. Modélisation

5.5.1.1. Géométrie

Le logiciel Fluent est capable de gérer une géométrie 3D. Cet outil est donc conservé. Le modèle mathématique ne diffère pas de celui utilisé pour le réservoir Hystory. Le calcul du nombre N = 0,01 permet de négliger les effets de l'écoulement fluide sur la simulation.

La hauteur du réservoir Nesshy est quatre fois supérieure à son diamètre. Il est donc possible, en exceptant les effets des extrémités, de considérer une invariance par translation selon l'axe du réservoir. Ainsi le comportement thermique d'un seul élément disque + ailette serait représentatif de l'ensemble de tous les éléments du réservoir. Le domaine étudié se limitera donc à un disque et une ailette. Bien que le contact des disques avec leurs ailettes supérieure et inférieure soit différent expérimentalement, la modélisation portera seulement sur la demi-épaisseur d'un disque et de son ailette inférieure.

Le domaine de matériau maillé pour l'étude numérique peut être encore réduit à 1/12ème d'un disque en tenant compte des plans de symétrie axiaux engendrés par la disposition des résistances (figure 5.32). Cela permet de diminuer notablement les temps de calcul.

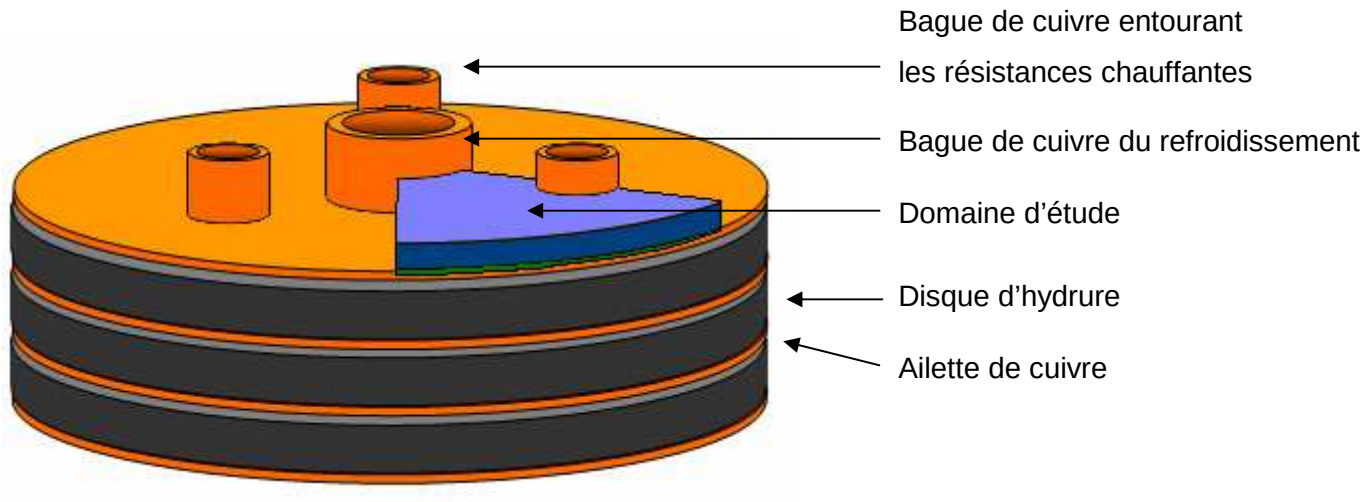


Figure 5.32. Domaine du réservoir Nesshy étudié numériquement.

Le maillage (figure 5.33) en prismes et hexaèdres prend en compte les bagues de cuivre, une demi-épaisseur de disque et d'ailette, la paroi d'inox et l'espace de circulation du gaz entre le disque et la paroi.

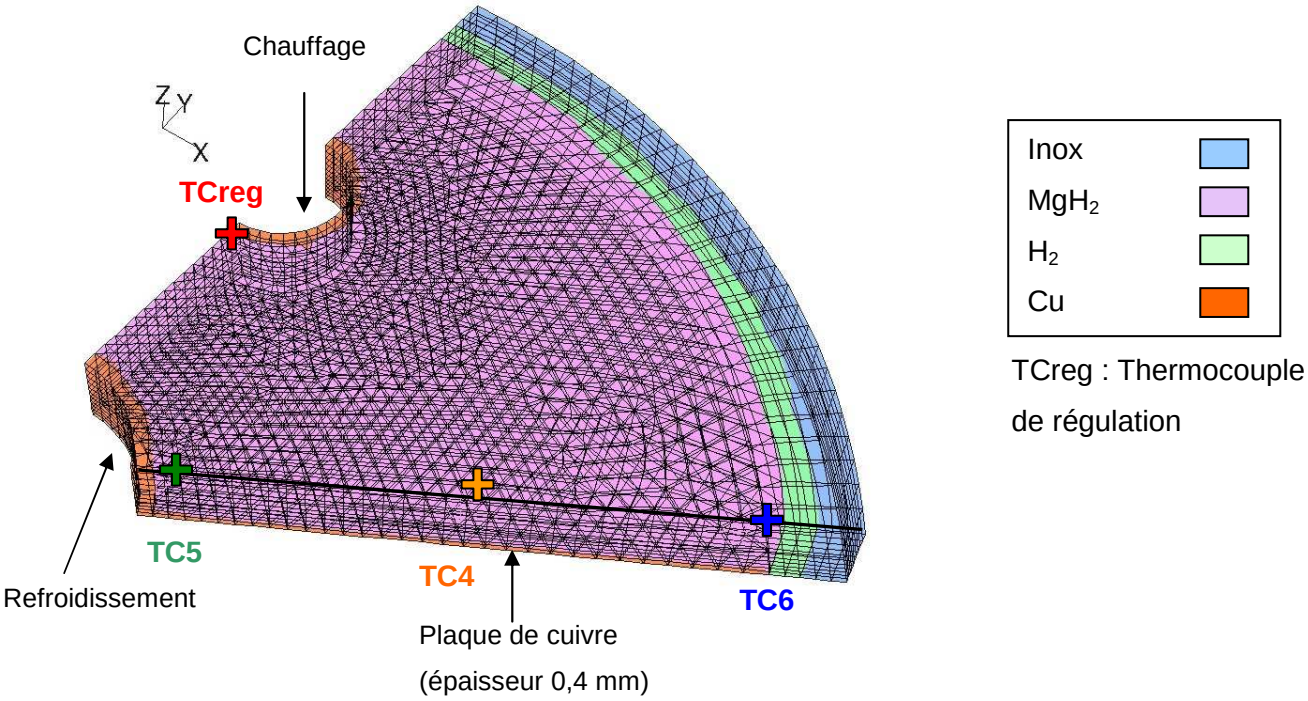


Figure 5.33. Maillage utilisé pour modéliser le comportement du réservoir Nesshy.

5.5.1.2. Conditions aux limites

Le réservoir est isolé thermiquement de l'extérieur par une épaisseur de laine minérale. Cette isolation n'est pas parfaite : le réservoir est soumis à des pertes par conduction puis convection sur son pourtour. La densité de flux sortant $\varphi = h(T_{ext} - T_{\infty}) = \frac{\lambda_{iso}}{e_{iso}}(T - T_{ext})$ est calculée à partir de la température aux limites de la paroi d'inox du réservoir (T).

e_{iso} : épaisseur de l'isolant
h : coefficient d'échange avec l'air
T : température aux limites
T_{ext} : Température externe
$T\infty$: Température de l'air ambiant
λ_{iso} : conductivité thermique de l'isolant

Lors d'un déchargement expérimental, les résistances chauffantes délivrent leur puissance maximale tout au long de la désorption. Le flux transmis au matériau est alors constant sur la surface interne des bagues de cuivre.

5.5.2. Résultats numériques

Le déchargement du réservoir a été simulé à une température de 350 ℃ et 0,12 MPa avec les paramètres reportés à l'annexe 2. Etant données les faibles pertes de charge induites par l'échappement d'hydrogène et le filtre poral, la pression interne est considérée constante tout au long de ce déchargement. L'évolution numérique des températures en différents points du domaine modélisé est comparé à l'évolution expérimentale des températures dans un disque situé à mi-hauteur du réservoir afin d'éviter les effets de bord. Les quantités expérimentales et numériques d'hydrogène libéré sont également comparées en figure 5.34.

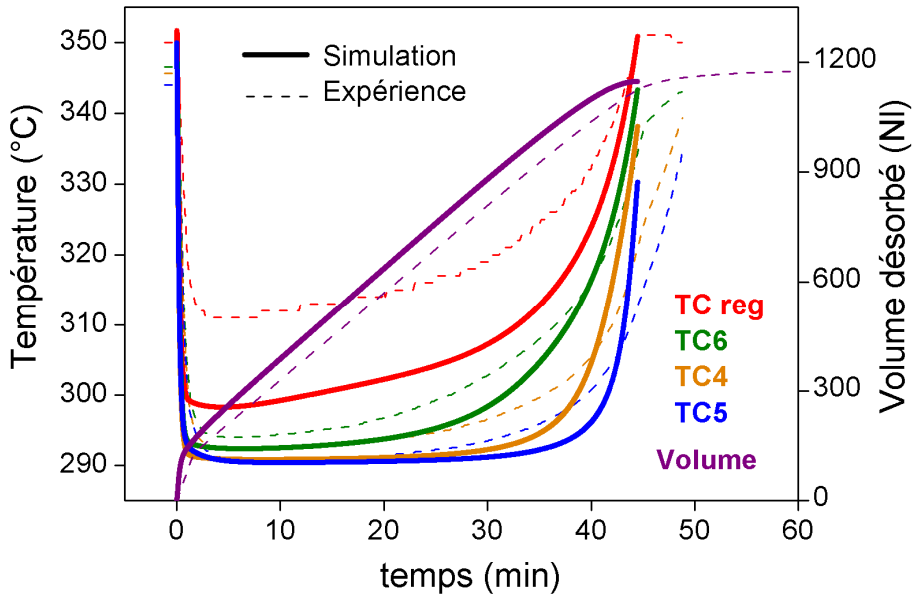


Figure 5.34. Evolutions expérimentales et numériques du volume d'hydrogène libéré et des températures dans un disque situé à mi-hauteur du réservoir en désorption.

Compte tenu des simplifications de géométrie du modèle numérique, la concordance entre la simulation et l'expérience est satisfaisante. La température calculée à l'emplacement du thermocouple de régulation est sous-estimée de 10 ℃. Cela peut provenir de l'inhomogénéité du chauffage expérimental des trois résistances électriques, c'est-à-dire que la température de la résistance enregistrée est supérieure à celle des deux autres. Le temps de déchargement dépend uniquement de la puissance dissipée par ces résistances. Il est bien représenté ici.

La figure 5.35 présente la distribution spatiale des taux et des vitesses d'hydruration après 25 minutes. Un front de réaction est observable. Il mesure environ 15 mm et se déplace depuis la résistance vers les parties les moins chauffées.

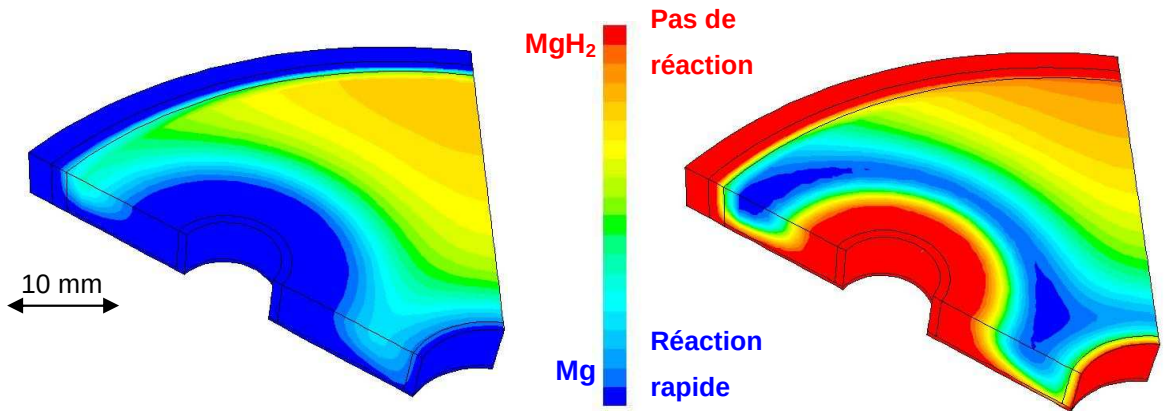


Figure 5.35. Répartitions spatiales calculées des taux d'hydruration et de la vitesse d'hydruration dans un disque.

L'effet de la plaque de cuivre est notable. En facilitant la diffusion de la chaleur, elle contribue fortement à la réaction des zones éloignées des résistances. En effet, un second front de réaction se déplace depuis l'ailette et perpendiculairement à celle-ci. Alors que le premier front d'hydruration n'a pas encore atteint ces zones, la vitesse de réaction n'y est pas nulle contrairement au cas du réservoir « poudre » Hystory (cf. figure 5.14). Deux fronts se déplacent donc dans des directions différentes améliorant ainsi l'homogénéité de la réaction dans le disque de matériau compacté.

5.5.3. Synthèse

La géométrie complexe du réservoir Nesshy nous a contraint à utiliser un modèle en trois dimensions. Afin d'obtenir des temps de calcul raisonnables, la géométrie du réservoir est largement simplifiée. Malgré cela, les résultats de la simulation numérique en désorption sont comparables aux résultats expérimentaux.

Lors de l'absorption d'hydrogène, le réservoir est refroidi par la circulation d'air comprimé dans le doigt de gant central. Le débit d'air n'a pas été mesuré lors des expérimentations. Sans la valeur de la vitesse de l'air dans le refroidisseur, il n'a pas été possible de modéliser numériquement la phase d'absorption du réservoir Nesshy.

Le modèle numérique développé pour une géométrie de réservoir 2D est également applicable pour une géométrie 3D. Il représente de façon satisfaisante la réalité du fonctionnement du réservoir Nesshy malgré une géométrie très simplifiée.

5.6. Conclusions

L'étude numérique de réservoirs à hydrure de magnésium activé a été menée grâce au logiciel Fluent. Le modèle numérique développé avec ce logiciel prend en compte les aspects chimiques, thermodynamiques, thermiques et fluides du comportement de ces réservoirs. Des outils analytiques ont été développés afin de simplifier le modèle notamment en ce qui concerne la mécanique des fluides.

La simulation du comportement de réservoirs présentant différents volumes internes, géométries, systèmes d'échange thermique et mises en forme du matériau de stockage, a permis :

- de vérifier que la diffusion de la chaleur de réaction dans le réservoir limite le chargement et le déchargement en hydrogène dans la plupart des cas,
- de caractériser la sensibilité du chargement et du déchargement à certains paramètres thermiques et chimiques,
- de confirmer la présence d'un front de réaction lors du chargement et du déchargement du réservoir,
- d'estimer in-situ la conductivité thermique de l'hydrure mis sous forme de disques compactés,
- d'acquérir une compréhension globale du fonctionnement de ce type de réservoirs pour concevoir des échangeurs thermiques efficaces et améliorer les performances de ces réservoirs.

La modélisation numérique apparait indispensable à la poursuite de l'étude de réservoirs à hydrure de magnésium activé. La détermination de la conductivité thermique des matériaux en fonction de la température, de la pression d'hydrogène, et du taux d'hydruration s'avère indispensable. La connaissance de l'évolution de ce paramètre en fonction du cyclage des matériaux et la détermination plus précise des lois de cinétiques au voisinage de l'équilibre restent également à étudier afin de permettre d'améliorer la modélisation du comportement des réservoirs. D'autre part, il est nécessaire à présent de caractériser la contribution des transferts radiatifs dans le matériau. En complément de la modélisation numérique, l'étude analytique de ces réservoirs peut être également très utile pour dimensionner rapidement des réservoirs efficaces de plus grandes capacités. Enfin des études concernant l'optimisation du chargement et du déchargement en fonction du débit d'air comprimé ou de la pression d'hydrogène imposée [KiK 06] peuvent également contribuer à diminuer les temps de réaction.

6. Conclusions et perspectives

Jusqu'à présent, les études concernant l'hydrure de magnésium n'avait pas donné lieu au développement de réservoirs prototypes : d'une part à cause des températures d'absorption et de désorption jugées trop élevées, d'autre part à cause de la difficulté de se procurer en quantité suffisante des poudres d'hydrure de magnésium activé présentant des cinétiques de réaction rapides.

Grâce à une collaboration étroite entre la société MCP-Technologie et notre laboratoire, de l'hydrure de magnésium activé est maintenant produit par lots de quelques kilogrammes.

Deux réservoirs à hydrure de magnésium activé ont été étudiés expérimentalement et numériquement. Le magnésium, préalablement hydruré, est co-broyé dans un broyeur à billes avec des additifs (métaux de transition) en faible proportion. Ce procédé d'élaboration s'avère particulièrement efficace et les cinétiques mesurées sur des échantillons de quelques milligrammes sont très grandes (de l'ordre de quelques minutes pour atteindre un taux d'hydruration de 6 %m. d'hydrogène).

La modélisation numérique du comportement d'un réservoir d'hydrure de magnésium suppose d'introduire dans le code de calcul des paramètres tels que les lois de cinétique et la conductivité thermique. Ces paramètres sont extrinsèques et dépendent fortement des conditions d'élaboration et de mise en forme de l'hydrure. Les matériaux élaborés par MCP-T ont donc été caractérisés au cours de cette thèse. Un effort particulier a été apporté à la détermination des lois de cinétiques. Les lois sont généralement étudiées dans les conditions de température et de pression favorables à la réaction. Pour rendre compte du comportement « réel » des réservoirs, nous avons au contraire étudié ces lois au voisinage immédiat de la courbe d'équilibre PCT.

La conductivité thermique de la poudre d'hydrure de magnésium activé augmente avec la pression d'hydrogène, mais reste faible pour permettre une gestion correcte d'un réservoir de MgH_2. L'introduction de graphite naturel expansé et le développement d'un procédé de compaction uniaxiale ont permis d'augmenter considérablement la conductivité thermique radiale sans pour autant réduire de manière significative la capacité massique de stockage de l'hydrogène. Le matériau alors solide et non pulvérulent peut être manipulé et transporté plus facilement en minimisant les risques liés à son caractère pyrophorique, ce qui est particulièrement important dans la mesure où une production de masse est envisagée. Le problème de « gonflement » des disques observé dans le réservoir au fur et à mesure des cycles a d'abord été attribué à un problème de contamination par l'oxygène ou l'humidité. Des

résultats plus récents montrent que le problème est plus complexe, et qu'il demande à être quantifié en fonction des conditions expérimentales avant d'être compris et si possible résolu.

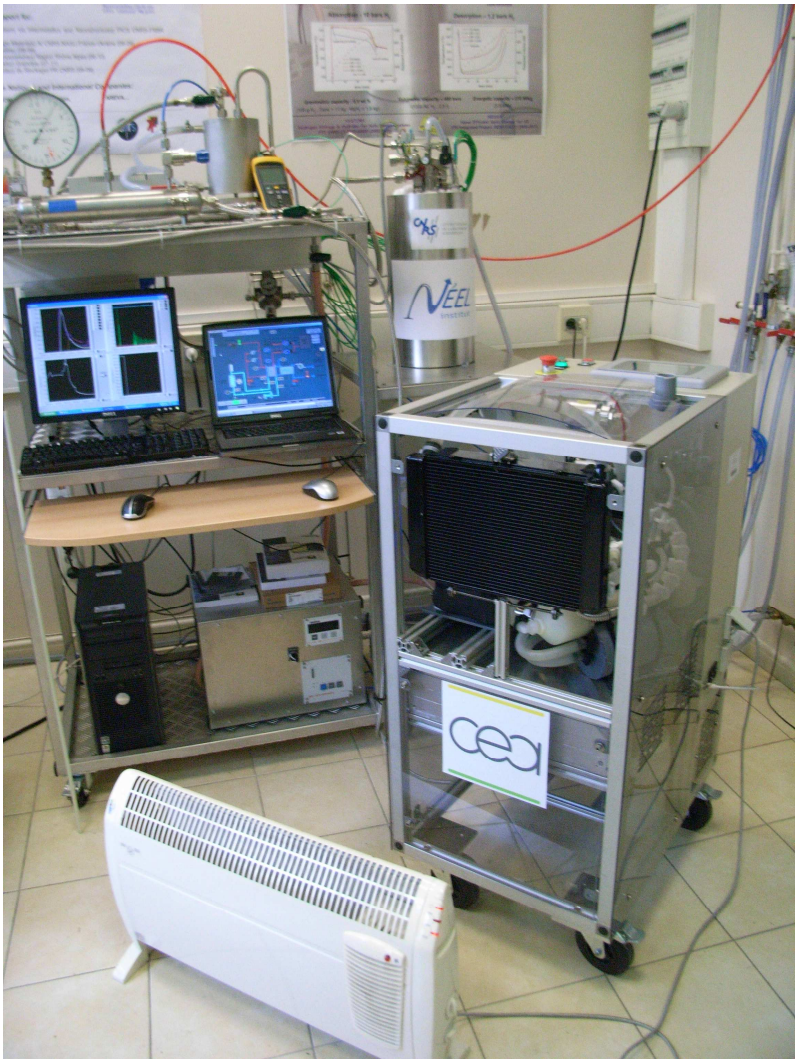
Un premier prototype de réservoir contenant de la poudre d'hydrure de magnésium activé, avait été conçu et réalisé préalablement à la thèse, dans le cadre du projet européen Hystory. Nous l'avons testé dans différentes conditions expérimentales. L'absorption et la désorption d'hydrogène par le réservoir sont limitées par le transfert de la chaleur de réaction. En effet la chaleur libérée ou consommée par la réaction tend à rapprocher la température du matériau de la température d'équilibre, annulant ainsi la vitesse de réaction. Seule l'évacuation ou l'apport de chaleur au matériau peut permettre à la réaction de se poursuivre. Le contrôle du chargement et du déchargement en hydrogène est dépendant de la capacité du matériau à être refroidi ou réchauffé rapidement. Le développement de disques d'hydrure compacté avec du Graphite Naturel Expansé et d'un échangeur thermique adapté ont permis de réduire considérablement les temps de chargement du réservoir. Un chargement de 90 Nl d'hydrogène a ainsi pu être effectué en seulement 10 minutes. Un second réservoir d'une capacité dix fois plus importante a été conçu et réalisé dans le cadre du projet Européen Nesshy. Ses performances sont conformes aux attentes avec des disques d'hydrure compacté à 1 t/cm^2 avec 5 %m. de GNE. Le chargement est réalisé en moins de 45 minutes. Le volume d'hydrogène absorbé est de 1200 Nl soit 105 g d'hydrogène. La densité volumique est équivalente à un stockage d'hydrogène sous pression à 480 bars. La densité énergétique du système est égale à 200 Wh/kg ce qui est supérieur à la densité d'un accumulateur électrique.

La modélisation numérique du comportement du réservoir à hydrure de magnésium a été réalisée pour plusieurs géométries de réservoir, et aussi bien avec des poudres libres que des disques d'hydrure compacté. Les simulations numériques de chargements et de déchargements ont été comparées à l'expérience. Dans la plupart des cas, le modèle numérique reproduit fidèlement le comportement réel des réservoirs. Les désaccords qui subsistent entre le modèle et l'expérimentation ont mis en lumière la nécessité de déterminer plus précisément, et dans les conditions réelles de fonctionnement certains paramètres tels que la conductivité thermique, et les lois de cinétiques au voisinage de la courbe d'équilibre réactionnel. Ce code de calcul sera utilisé pour concevoir des réservoirs de plus grandes dimensions, plus performants en termes de capacité de stockage et d'échange thermique. Des outils analytiques développés en complément du modèle numérique constituent également une aide précieuse.

La réalisation de réservoirs d'hydrure de magnésium est envisageable pour le stockage de quantité importante d'hydrogène. L'augmentation du rendement de stockage constitue la prochaine étape : actuellement, l'énergie dissipée lors de l'absorption d'hydrogène est perdue. La récupération de cette énergie dans un matériau à changement de phase doit permettre de

fournir l'énergie nécessaire à la désorption sans apport extérieur d'énergie. Le bilan énergétique de stockage serait ainsi très proche de 100 %. Il est également possible de récupérer la chaleur dissipée par une pile à combustible ou un moteur thermique pour la fournir au réservoir en phase de désorption.

L'utilisation de cette technologie à grande échelle pour le stockage tampon d'énergie intermittente est particulièrement prometteuse. Deux brevets relatifs au travail exposé sont en cours de dépôt. La société MCPHy-Energy a été récemment créée avec pour vocation de développer la production à grande échelle d'hydrure métallique et la conception de réservoirs adaptés à des applications ciblées.



Très récemment, le réservoir d'hydrure de magnésium NESSHy a été utilisé pour alimenter une pile à combustible PEM (démonstrateur EPICEA). Le système a fonctionné durant 44 minutes en alimentant un radiateur consommant 1400 W. Le volume d'hydrogène consommé par la pile étant de 900 Nl.

Bibliographie

[ALD 02] K. Aldas, M.D. Mat, Y. Kaplan, A three-dimensional mathematical model for absorption in a metal hydride bed, Int. J. Hydrogen Energy **27** (2002) 1049-1056

[ALP 05] Rapport ALPHEA 2005, D. Eyler, M. Junker, E. Breysse-Carbeuf, C. Lebouin, , Etat de l'art des systèmes de stockage d'hydrogène

[ASK 03] F. Askri, A. Jemni, S. Ben Nasrallah, Study of two-dimensional and dynamic heat and mass transfer in a metal-hydrogen reactor, Int. J. Hydrogen Energy **28** (2003) 537-557

[AVR 39] M. Avrami, J. Chem. Phys. **7** (1939) 1103

[BAL 97] R. Balasubramaniam, Hysteresis in metal-hydrogen systems, J. Alloys Comp. **253-254** (1997) 203-206

[BLO 97] J. Bloch, M. H. Mintz, Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation – a rewiew, J. Alloys Comp. **253-254** (1997) 529-541

[BLO 00] J. Bloch, The kinetics of a moving metal hydride layer, J. Alloys Comp. **312 (1-2)** (2000) 135-153

[BOS 76] O. Boser, Hydrogen sorption in $LaNi_5$, J. Less Common Metals **46 (1)** (1976) 91-99

[BOT 06] M. Botzung, S. Chaudourne, C Perret, M. Latroche, A. Percheron-Guegan, P. Marty, Hydrogen storage using metal hydrides in a stationary cogeneration system WHEC 16 / 13-16 Juin 2006 – Lyon France.

[BOT 08] M. Botzung, S. Chaudourne, O. Gillia, C. Perret, M. Latroche, A. Percheron-Guegan, Ph. Marty, Simulation and experimental validation of a hydrogen storage tank with metal hydrides, Int. J. Hydrogen Energy **33 (1)** (2008) 98-104

[BOU 02] S. Bouaricha, J. Huot, D. Guay, R. Schulz, Reactivity during cycling of nanocrystalline Mg-based hydrogen storage compounds, Int. J. Hydrogen Energy **27 (9)** (2002) 909-913

[BUC 82] H. Buchner, R. Povel, The Daimler-Benz hydride vehicle project. Int. J. Hydrogen Energy **7 (3)** (1982) 259-266

[CHA 04] J. Charbonnier, P. de Rango, D. Fruchart, S. Miraglia, L. Pontonnier, S. Rivoirard, N. Skryabina, P. Vulliet, Hydrogenation of transition element additives (Ti, V) during ball milling of magnesium hydride, J. Alloys Comp. **383 (1-2)** (2004) 205-208

[CHA 05] J. Charbonnier, P. de Rango, D. Fruchart, S. Miraglia, N. Skryabina, J. Huot, B. Hauback, M. Pitt, S. Rivoirard, Structural analysis of activated $Mg(Nb)H_2$, J. Alloys Comp. **404-406** (2005) 541-544

[CHA 06] J. Charbonnier, Etude de deux types d'hydrures métalliques pour le stockage réversible de grandes quantités d'hydrogène, Thèse de Université Joseph Fourier, Grenoble (2006)

[CHO 90] H. Choi, A.F. Mills, Heat and mass transfer in metal hydride beds for heat pump applications, Int. J. Heat and Mass Transfer **33 (6)** (1990) 1281-1288

[DAL 04] S. Dal Toè, S. Lo Russo, A. Maddalena, G. Principi, A. Saber, S. Sartori, T. Spataru, Hydrogen desorption from magnesium hydride–graphite nanocomposites produced by ball milling, Materials Science and Engineering B **108 (1-2)** (2004) 24-27

[DEH 00] Z. Dehouche, R. Djaozandry, J. Huot, S. Boily, J. Goyette, T. K. Bose, R. Schulz, Influence of cycling on the thermodynamic and structure properties of nanocrystalline magnesium based hydride, J. Alloys Comp. **305** (2000) 264 271

[DEH 03] Z. Dehouche, J. Goyette, T. K. Bose, R. Schulz, Moisture effect on hydrogen storage properties of nanostructured MgH_2–V–Ti composite, Int. J. Hydrogen Energy **28** (2003) 983-988

[DEM 05] A. Demircan, M. Demiralp, Y. Kaplan, M.D. Mat, T.N. Veziroglu, Experimental and theoretical analysis of hydrogen absorption in $LaNi_5$ reactors, Int. J. Hydrogen Energy **30** (2005)1437-1446

[DIL 97] A. C. Dillion, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, Nature **386** (1997) 377

[GOP 95] M.R. Gopal, S.S. Murthy, Studies on heat and mass transfer in metal hydride bed, Int. J. Hydrogen Energy **20 (11)** (1995) 911-917

[GUV 04] M. Güvendiren, E. Baybörü, T. Öztürk, Effects of additives on mechanical milling and hydrogenation of magnesium powders, International Journal of Hydrogen Energy **29 (5)** (2004) 491-496

[HAH 98] E. Hahne, J. Kallweit, Thermal conductivity of metal hydride materials for storage of hydrogen: Experimental investigation, Int. J. Hydrogen Energy **23 (2)** (1998) 107-114

[HAN 98] J. H. Han, K. W Cho, K. H. Lee, H. Kim, Porous graphite matrix for chemical heat pumps, Carbon **36 (12)** (1998) 1801-1810

[HUO 99] J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride, J. Alloys Comp. **293-295** (1999) 495-500

[HUO 02] J. Huot, J. F. Pelletier, G. Liang, M. Sutton, R. Schulz, Structure of nanocomposite metal hydrides, J. Alloys Comp. **330-332** (2002) 727-731

[HUO 03] J. Huot, M. L. Tremblay, R. Schulz, Synthesis of nanocrystalline hydrogen storage materials, J. Alloys Comp. **356-357** (2003) 603-607

[JAN 27] W. Jander, Z. Anorg, Allgem. Chem. **163** (1927) 1-6

[JEM 95] A. Jemni, S. Ben Nasrallah, Study of two-dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal-hydrogen reactor, Int. J. Hydrogen Energy **20 (1)** (1995) 43-52

[JEM 99] A. Jemni, S. Ben Nasrallah, J. Lamloumi, Experimental and theoretical study of a metal-hydrogen reactor, Int. J. Hydrogen Energy **24** (1999) 631-644

[KAP 98] J. Kapischke, J. Hapke, Measurement of effective thermal conductivity of a Mg-MgH_2 packed bed with oscillating heating, Experimental Thermal and Fluid Science **17** (1998) 347-355

[KAW 81] M.Kawamura, S.Ono, Y.Mizuno, Stress induced in metal hydrogen powder bed by hydriding reaction, Metal-Hydrogen Systems conference Miami Beach Florida USA (1981)

[KIK 06] E S. Kikkinides, M C. Georgiadis, A K. Stubos, On the optimisation of hydrogen storage in metal hydride beds, Int. J. Hydrogen Energy **31** (2006) 737-751

[KIM 01] K. J. Kim, B. Montoya, A. Razani, K. H. Lee, Metal hydride compacts of improved thermal conductivity, Int. J. Hydrogen Energy, **26 (6)** (2001) 609-613

[KLE 04] H. P. Klein, M. Groll, Heat transfer characteristics of expanded graphite matrices in metal hydride beds, Int. J. Hydrogen Energy **29 (14)** (2004) 1503-1511

[KLO 95] W. Klose, V. Stuke, Investigation of the thermodynamic equilibrium in the hydrogen-magnesium-magnesium hydride system, Int. J. Hydrogen Energy **20 (4)** (1995) 309-316

[KUZ 95] A.V. Kuznetsov, K.Vafai, Analytical comparison and criteria for heat and mass transfer models in metal hydride packed beds, Int. J. Heat and Mass Transfer **38 (15)** (1995) 2873-2884

[LAT 04] M. Latroche, Structural and thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage, J. Physics and Chemistry of solids **65 (2-3)** (2004) 517-522

[LI 04] Q. Li, K. C. Chou, Q. Lin, L. J. Jiang, F. Zhan, Hydrogen absorption and desorption kinetics of Ag–Mg–Ni alloys, Int. J. Hydrogen Energy **29 (8)** (2004) 843-849

[LIA 99] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH_2–V nanocomposite, J. Alloys Comp. **291 (1-2)** (1999) 295-299

[LIA 00] G. Liang, J. Huot, S. Boily, R. Schulz, Hydrogen desorption kinetics of a mechanically milled MgH_2+5at.%V nanocomposite, J. Alloys Comp. **305 (1-2)** (2000) 239-245

[MAR 06] P. Marty, J-F. Fourmigue, P. de Rango, D. Fruchart, J. Charbonnier, Numerical simulation of heat and mass transfer during the absorption of hydrogen in a magnesium hydride, Energy Conversion and Management **47** (2006) 3632-3643

[MAS 90] Thaddeus B. Massalski, ASM International, Binary Alloy Phase Diagrams vol.2 (1990) 2033-2037

[MAT 01] M.D. Mat, Y. Kaplan, Numerical study of hydrogen absorption in an La-Ni_5 hydride reactor, Int. J. Hydrogen Energy **26** (2001) 957-963

[MOR 05] D. Mori, N. Haraikawa, N. Kobayashi, H. Kubo, K. Toh, M. Tsuzuki, T. Shinozawa, T. Matsunaga, Material Research Society, High-Pressure Metal Hydride Tank for Fuel Cell Vehicles, Symposium GG from the 2005 MRS Spring Meeting

[NAK 00] T. Nakagawa, A. Inomata, H. Aoki, T. Miura, Numerical analysis of heat and mass transfer characteristics in the metal hydride bed, Int. J. Hydrogen Energy **25** (2000) 339-350

[NAS 97] S. Ben Nasrallah, A. Jemni, Heat and mass transfer models in metal-hydrogen reactor, Int. J. Hydrogen Energy **22 (1)** (1997) 67-76

[NIST] National Institute of Standards and Technology, webbook.nist.gov/chemistry, 2005

[OEL 01] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials, J. Alloys Comp. **315 (1-2)** (2001) 237-242

[PAR 82] C. N. Park, J. Y. Lee, A study on the kinetics of hydriding of the $LaNi_5$ system, J. Less Common Metals **83 (1)** (1982) 39-48

[PED 83] A.S. Perdersen, J. Kjoller, B. Larsen, B. Vigeholm, Magnesium for hydrogen storage, Int. J. Hydrogen Energy **8 (3)** (1983) 205

[PON 91] M. Pons, Thèse (Décembre 1991) Université Paris VI, Transferts de chaleur dans la poudre de $LaNi_5$ et leur couplage avec la réaction d'hydruration

[PY 01] X. Py, R. Olivès, S. Mauran, Paraffin/porous-graphit-matrix composite as a high and constant power thermal storal material, Int. J. Heat Mass Transfer **44 (2001)** 2727-2737

[PY 06] X. Py, V. Goetz, R. Olivès, Matériaux carbonés pour la gestion thermique des procédés, Carbone et Energie (mars-avril 2006) 295-296

[RIV 03] S. Rivoirard, P. de Rango, D. Fruchart, J. Charbonnier, D. Vempaire, Catalytic effect of additives on the hydrogen absorption properties of nano-crystalline $MgH_2(X)$ composites, J. Alloys Comp. **356-357** (2003) 622-625

[RAN 07] P. de Rango, A. Chaise, J. Charbonnier, D. Fruchart, M. Jehan, P. Marty, S. Miraglia, S. Rivoirard, N. Skryabina, Nanostructured magnesium hydride for pilot tank development, J. Alloys Comp. **446-447** (2007) 52-57

[ROD 03] A. Rodríguez Sánchez, H. P. Klein, M. Groll, Expanded graphite as heat transfer matrix in metal hydride beds, Int. J. Hydrogen Energy **28 (5)** (2003) 515-527

[RON 99] M. Ron, The normalized pressure dependence method for the evaluation of kinetic rates of metal hydride formation/decomposition, J. Alloys Comp. **283 (1-2)** (1999) 178-191

[TAI 03] J. Taine, J-P. Petit, Transferts thermiques, Mécanique des fluides anisothermes, Dunod Université; 2003.

[ZID 04] M. Zidoune, M. H. Grosjean, L. Roué, J. Huot, R. Schulz, Comparative study on the corrosion behavior of milled and unmilled magnesium by electrochemical impedance spectroscopy, Corrosion Science **46 (12)** (2004) 3041-3055

[6T-MIC] 6T-MIC INGENIERIES, www.6t -mic.com

ANNEXE 1

Calcul des nombres adimensionnels C et N

$$C = \frac{\Delta H^2}{RT^2} \cdot \frac{L_{th}^2 \cdot (1-\varepsilon) \cdot wt \cdot \rho_m}{\lambda \cdot M} \cdot k_0 \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \qquad N = \frac{\lambda \cdot M \cdot L_{gaz}^2 \cdot \mu}{P_{in} \cdot \frac{\Delta H^2}{RT_{eq}^2} \cdot \rho_g \cdot K \cdot L_{th}^2}$$

Configuration	**« poudre »**		**« disques et disques + ailettes »**	
ΔH	-75000	(J/mol.K)	-75000	(J/mol.K)
R	8,314	(J/mol.K)	8,314	(J/mol.K)
T	600	(K)	600	(K)
L_{th}	0,035	(m)	0,035	(m)
L_{gaz}	0,070	(m)	0,005	(m)
ε	0,77		0,44	
wt	0,058		0,058	
ρ_m	1945	(kg/m^3)	1945	(kg/m^3)
λ	0,48	(W/m.K)	8	(W/m.K)
M	0,002	(kg/mol H_2)	0,002	(kg/mol H_2)
k_0	10^{10}	(s^{-1})	10^{10}	(s^{-1})
Ea	130000	(J/mol)	130000	(J/mol)
μ	$9,8.10^{-6}$	(Pa.s)	$9,8.10^{-6}$	(Pa.s)
P_{in}	0,77	(MPa)	0,8	(MPa)
T_{eq}	630	(K)	630	(K)
ρ_g	0,3	(kg/m^3)	0,3	(kg/m^3)
K	$5,75.10^{-14}$	(m^2)	$3,22.10^{-16}$	(m^2)

C	3000	440
N	$1,66.10^{-3}$	0,024

ANNEXE 2

Paramètres de simulation par défaut

abs : paramètres pour l'absorption

des : paramètres pour la désorption

Configuration	Hystory « poudre »	Hystory « disques » « disques + ailettes »	Nesshy
Cp_m	1545 (J/kg/K)	1545 (J/kg/K)	1545 (J/kg/K)
ΔH_{abs}	-75000 (J/molH_2)	-75000 (J/molH_2)	
ΔH_{des}	-75500 (J/molH_2)	-75500 (J/molH_2)	-75500 (J/molH_2)
ΔS_{abs}	-135,6 (J/K/molH_2)	-135,6 (J/K/molH_2)	
ΔS_{des}	-135,6 (J/K/molH_2)	-135,6 (J/K/molH_2)	-135,6 (J/K/molH_2)
ε	0,77	0,44	0,44
$E_{a\ abs}$	130000 (J/molH_2)	130000 (J/molH_2)	
$E_{a\ des}$	41000 (J/molH_2)	41000 (J/molH_2)	34000 (J/molH_2)
$k_{01\ abs}$	10^{10} (s^{-1})	10^{10} (s^{-1})	
$k_{02\ abs}$	$4,3.10^{9}$ (s^{-1})	$4,3.10^{9}$ (s^{-1})	
$k_{0\ des}$	10 (s^{-1})	10 (s^{-1})	11,2 (s^{-1})
$K_{radiale}$	$5,75.10^{-14}$ (m^2)	$1,6.10^{-15}$ (m^2)	$1,6.10^{-15}$ (m^2)
K_{axiale}	$5,75.10^{-14}$ (m^2)	$3,22.10^{-16}$ (m^2)	$3,22.10^{-16}$ (m^2)
$\lambda_{radiale}$	0,48 (W/m/K)	4,2 (W/m/K)	8 (W/m/K)
λ_{axiale}	0,48 (W/m/K)	1 (W/m/K)	2 (W/m/K)
ρ_m	1945 (kg/m^3)	1945 (kg/m^3)	1945 (kg/m^3)
wt	0,058	0,058	0,06

-La chaleur spécifique est une valeur moyenne issue de la littérature [NIST]

-La perméabilité est calculée à partir de la formule d'Ergun (Fluent User's guide : 7.19-15) (pour le modèle avec flux)

-La conductivité thermique est issue de la mesure in situ présentée au chapitre 2.

-La densité et la porosité sont des valeurs moyennes calculées à partir de données issues de la littérature [NIST] [KAP 98].

ANNEXE 3

Front de réaction

La réaction de sorption de l'hydrogène dans un lit de poudre d'hydrure prend toujours la forme d'un front se déplaçant des zones qui fournissent ou évacuent la chaleur vers les zones éloignées des sources de chaleur. Ce front possède une vitesse V_f et une dimension caractéristique ou épaisseur qui sera nommée δ. L'objectif de cette annexe est de proposer une approche analytique de la vitesse et de l'épaisseur du front d'hydruration.

Les raisonnements seront faits en prenant l'absorption en exemple. Les calculs en désorption s'effectuant de manière similaire.

Vitesse de propagation du front

Considérons un système cartésien monodimensionnel infini (figure A4.1). Un front de réaction, à l'abscisse X, se propage dans un lit de poudre d'hydrure, initialement à la température T_{eq}, grâce à une densité de flux de chaleur φ imposé constante extraite de ce front.

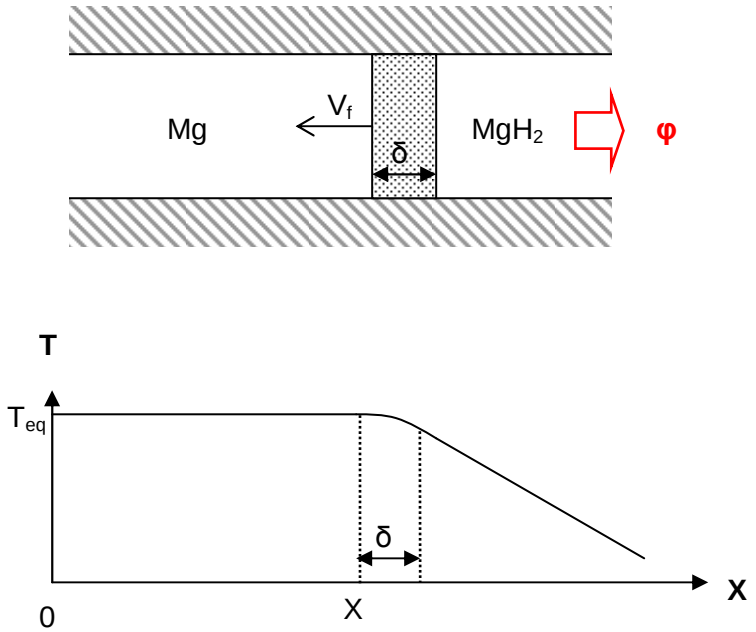


Figure A4.1. Géométrie 1D cartésienne du système étudié et profil spatial de la température.

Durant un instant dt, la chaleur générée par l'avancée de dX du front de réaction est évacuée par conduction dans la partie déjà hydrurée du domaine ($\varphi = -\lambda \frac{dT}{dX}$).

$$\varphi \cdot dt = dX \cdot \rho_m \cdot wt \cdot (1-\varepsilon) \cdot \frac{\Delta H}{M}$$

La vitesse absolue du front de réaction est constante et égale à :

$$\boxed{V_f = \frac{\varphi \cdot M}{\rho_m \cdot wt \cdot (1-\varepsilon) \cdot \Delta H}}$$

Epaisseur du front de réaction

La loi de cinétique de réaction est simplifiée. Elle est du type :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \cdot (1-\alpha) \cdot (\frac{P}{P_{eq}(T)} - 1) \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

On se place dans le référentiel du front de réaction centré sur le début de ce front. Dans ce nouveau référentiel, l'équation de cinétique de l'hydrure s'écrit :

$$\frac{d\alpha}{dx} \cdot V_f = k_0 \cdot (1-\alpha) \cdot (\frac{P}{P_{eq}(T)} - 1) \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

Hypothèse 1 : Au sein du front de réaction, T est très proche de T_{eq}.

Donc au premier ordre et en utilisant la loi de Van't Hoff :

$$\frac{P}{P_{eq}(T)} - 1 = \frac{\Delta H}{R \cdot T_{eq}^2} \cdot (T_{eq} - T) \quad \text{et} \quad e^{-\frac{Ea}{RT}} = e^{-\frac{Ea}{R \cdot T_{eq}}}$$

La loi de cinétique devient :

$$\frac{d\alpha}{dx} = (1-\alpha) \cdot (T_{eq} - T) \cdot \frac{\Delta H \cdot k_0}{R \cdot V_f \cdot T_{eq}^2} \cdot e^{-\frac{Ea}{RT_{eq}}}$$

Hypothèse 2 : Le profil de température (figure A4.2) dans le front de réaction peut être décrit par l'équation : $T = Teq - a \cdot x^2$.

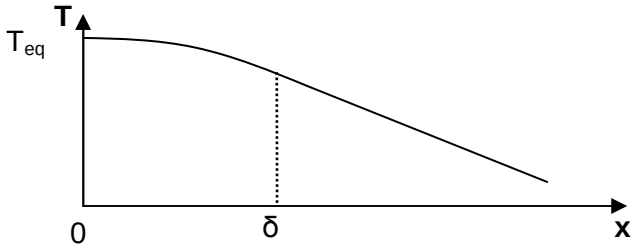


Figure A4.2. Profil spatial de la température dans le référentiel du front de réaction.

Lorsque x > δ, aucune réaction n'a lieu. La loi de Fourier peut être appliquée : $\varphi = -\lambda \frac{dT}{dx}$.

La continuité du flux impose qu'à l'abscisse δ : $-\lambda \frac{dT}{dx} = \lambda \cdot 2 \cdot a \cdot \delta = \varphi$.

Le coefficient a vaut donc $\frac{\varphi}{2 \cdot \lambda \cdot \delta}$

Alors la loi de cinétique au sein du front devient :

$$\frac{d\alpha}{dx} = (1-\alpha) \cdot (a \cdot x^2) \cdot b$$

avec $b = \frac{\Delta H \cdot k_0 \cdot V_f}{R \cdot T_{eq}^2} \cdot e^{-\frac{Ea}{RT_{eq}}}$

En intégrant l'équation différentielle $\frac{d\alpha}{(1-\alpha)} = a \cdot b \cdot x^2 \cdot dx$, on obtient :

$\ln(1-\alpha) = \frac{a \cdot b}{3} \cdot x^3 + c$ c = 0 car α = 0 lorsque x = 0

$$\alpha = e^{-\frac{a \cdot b}{3} \cdot x^3}$$

α est alors tracé en fonction de $(\frac{a \cdot b}{3})^{\frac{1}{3}} \cdot x$ (figure A4.3).

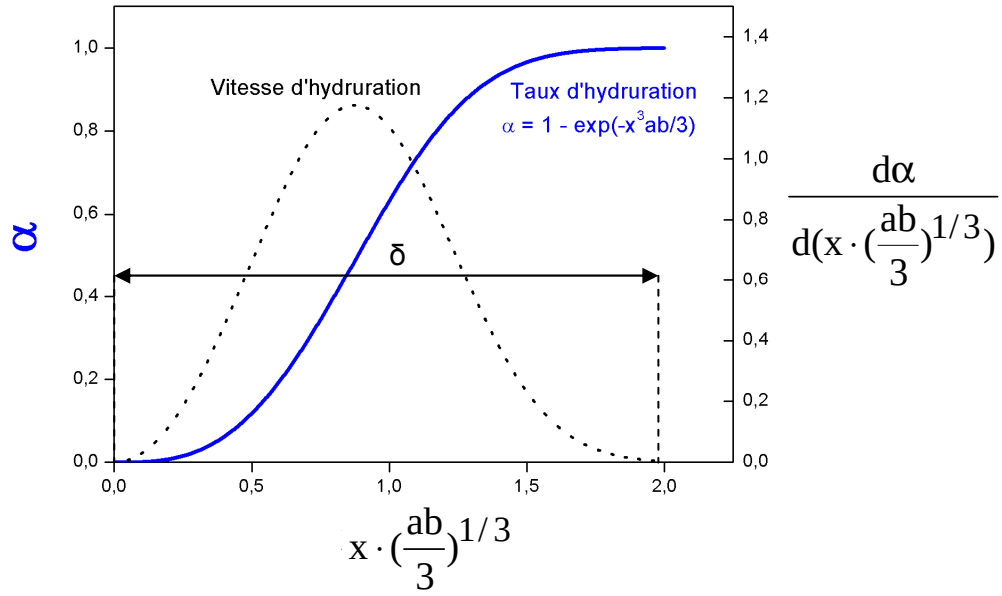


Figure A4.3. Profils du taux d'hydruration et de la vitesse d'hydruration en fonction de x(ab/3)$^{1/3}$.*

La largeur δ peut être évaluée à $\delta = 2 \cdot (\frac{3}{a \cdot b})^{\frac{1}{3}}$

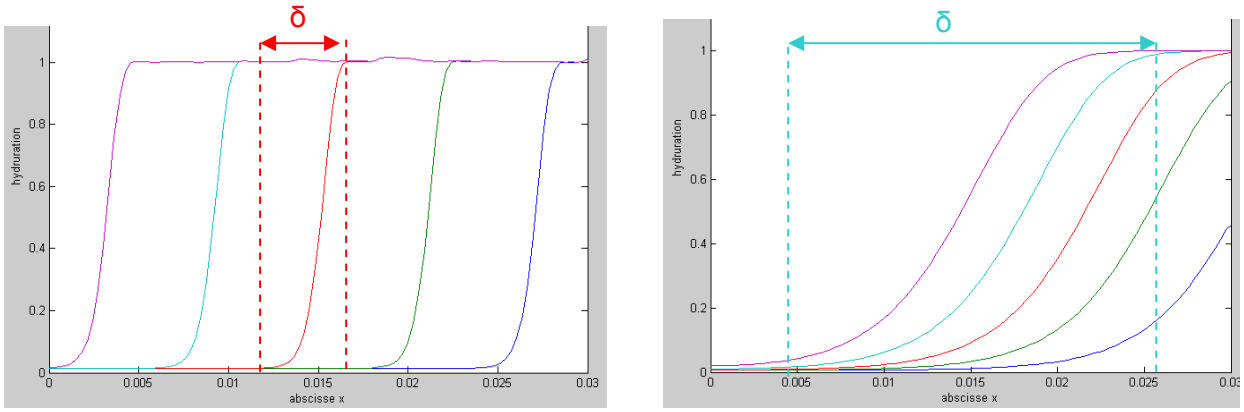
En développant, l'épaisseur du front de réaction est :

$$\boxed{\delta = \sqrt{\frac{48 \cdot \lambda \cdot R \cdot T_{eq}^2 \cdot M}{\Delta H^2 \cdot wt \cdot \rho_m \cdot (1-\varepsilon) \cdot k_0 \cdot e^{-\frac{Ea}{R \cdot T_{eq}}}}}}$$

Avec les paramètres de l'annexe 3 et T_{eq} = 630 K, en configurations « poudre » (k_o = 4,3.10^9), et « disques» (k_o = 4,3.10^8), le calcul de l'épaisseur du front d'hydruration dans ces deux cas donne : δ_{poudre} = 3,8 mm, $\delta_{disques}$ = 22,8 mm. Cette première valeur est cohérente avec l'épaisseur du front dans le réservoir Hystory (cf .5.4.2.4).

<u>Validation par simulation numérique</u>

Le modèle numérique sans écoulement présenté sous Fluent est programmé sous Matlab. La géométrie est cartésienne 1D et la longueur du domaine est de 30 mm. Le taux d'hydruration est représenté en fonction de l'abscisse x (m) pour les deux cas à différents instants du chargement en hydrogène (figure A4.4). Quel que soit la densité de flux φ évacuée, la largeur du front, se déplaçant vers la gauche, est la même pour un cas donné (δ_{poudre} ≈ 4 mm, $\delta_{disques}$ ≈ 22 mm. Cette largeur est très bien évaluée par le calcul analytique de δ.



(a) *(b)*

Figure A4.4. Profils spatiaux, calculés par à Matlab, du taux d'hydruration à différents instants d'un chargement avec les paramètres « poudre » (a), et « disques » (b).

D'après l'expression analytique de δ, la largeur du front de réaction est issue de la compétition entre la cinétique de libération de chaleur par la réaction et l'évacuation de cette chaleur par le lit de poudre (λ). Une cinétique lente ou une forte conductivité thermique élargissent le front. Des cinétiques rapides et de faibles conductivités rendent ce front plus étroit. Si la taille du front est très supérieure à la longueur caractéristique thermique du réservoir, toute la poudre réagit en même temps.

<u>Vérification de l'hypothèse n°3 du chapitre 5 (cf 5 .3.1.1.)</u>

Il est possible à présent de comparer δ à L_{th}. afin de valider l'hypothèse n°3 du chapitre 5 : « Si C >> 1 alors la réaction a lieu sous la forme d'un front».

Supposons C >> 1, alors d'après l'équation 5.29

$$L_{th} >> \sqrt{\frac{\lambda \cdot M \cdot RT^2}{\Delta H^2 \cdot (1-\varepsilon) \cdot wt \cdot \rho_m \cdot k_0 \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}}}}$$

D'après la définition de δ,

$$L_{th} >> \frac{\delta}{\sqrt{48}} \approx \frac{\delta}{7}$$

L'épaisseur du front de réaction est alors au moins équivalente à L_{th}.

Autrement dit, la thermique limite la réaction de sorption de l'hydrogène dans un réservoir dès qu'un front de réaction est observable dans un réservoir.