

# Réservoir d'hydrure de magnésium couplé à une source externe de chaleur

Baptiste DELHOMME<sup>1\*</sup>, Patricia DE RANGO<sup>1</sup>, Philippe MARTY<sup>2</sup>, Sylvain GARRIER<sup>1</sup>, Salvator MIRAGLIA<sup>1</sup>, Daniel FRUCHART<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut Néel - CRETA, CNRS, 25 avenue des Martyrs, BP 166, 38042 Grenoble cedex,

<sup>2</sup>Laboratoire des Ecoulements Géophysiques et Industriels, Université Joseph Fourier, BP 53, 38041 Grenoble cedex, France

\*(auteur correspondant : [baptiste.delhomme@grenoble.cnrs.fr](mailto:baptiste.delhomme@grenoble.cnrs.fr))

**Résumé** - Un système composé d'un réservoir d'hydrure de magnésium d'une capacité de 0,6 kg d'hydrogène stocké (6,65 Nm<sup>3</sup>) et d'un groupe de régulation de température a été testé afin de simuler le fonctionnement d'un réservoir d'hydrure couplé à une source externe de chaleur via un fluide caloporteur haute température. Des tests de chargement et déchargement du réservoir sont présentés. Ils montrent que cette solution de stockage permet à la fois des temps de chargement rapides et un débit de déchargement suffisant pour alimenter une pile à combustible d'une puissance de 3 kWe.

## Nomenclature

<i>T</i>	température, °C	<i>Indices et exposants</i>
<i>V</i>	débit volumique, <i>Nl.min</i> <sup>-1</sup>	<i>abs</i> absorption
<i>P</i>	pression, MPa	<i>des</i> desorption
<i>Q</i>	capacité énergétique massique, Wh.kg <sup>-1</sup>	<i>eq</i> équilibre
<i>wt</i>	taux massique d'hydrogène stocké, %	

## 1. Introduction

Jusqu'à présent, la solution consistant à alimenter directement en hydrogène des piles à combustible haute température (600 °C - 800 °C) Solid Oxide Fuel Cell ou Molten Carbonate Fuel Cell n'a pas été largement explorée, leur principal avantage étant qu'elles peuvent être alimentées par d'autres combustibles, tels que le gaz naturel ou un syngas de charbon, moins coûteux que l'hydrogène. Néanmoins, dans un contexte où l'hydrogène pourrait être produit à bas coût à partir d'énergies renouvelables (photovoltaïque, éolien), un système reposant sur des piles à combustible alimentées en hydrogène permettrait de palier le problème de l'intermittence des énergies renouvelables, tout en améliorant les performances de ces piles haute température. Des systèmes de ce type seraient particulièrement intéressants, en particulier pour la production d'électricité en site isolé, pour le lissage de la puissance appelée sur le réseau électrique, ou encore comme UPS (Uninterruptible Power Supplies) à haute densité d'énergie. Néanmoins, se pose le problème du stockage de l'hydrogène, à la fois en termes d'encombrement, de sécurité et d'efficacité énergétique. Pour l'instant, les deux modes de stockage de l'hydrogène les plus développés au niveau industriel sont le stockage haute pression (200-700bar) et le stockage cryogénique (20K). Une troisième solution consiste à stocker l'hydrogène sous forme solide dans un hydrure métallique. Le magnésium absorbe l'hydrogène à 10 bar et 370 °C. Un réservoir d'hydrure de magnésium (MgH<sub>2</sub>) permet d'obtenir la même densité volumique que l'hydrogène liquéfié. Le MgH<sub>2</sub> est connu pour avoir une capacité massique de stockage élevée mais des cinétiques de réaction lentes. Des travaux sur l'activation des poudres de MgH<sub>2</sub> ont permis de mettre au point un matériau de stockage optimisé présentant des cinétiques rapides [1].

L'absorption et la désorption de l'hydrogène sont, respectivement, fortement exothermique et endothermique. Des quantités de chaleur importantes doivent donc être échangées au sein d'un matériau qui présente une conductivité thermique faible, de l'ordre de  $0,25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [2]. La compression des poudres d'hydrure de magnésium et l'ajout de Graphite Naturel Expansé (GNE) ont permis d'augmenter de façon importante la conductivité thermique du  $\text{MgH}_2$  [3, 4]. Néanmoins, les échanges de chaleur restent dans la plupart des cas le phénomène limitant la vitesse de remplissage et de déchargement des réservoirs. La réalisation de réservoirs expérimentaux a permis de tester des solutions d'amélioration des échanges thermiques et de valider des travaux de modélisation [5, 6].

Le stockage a un coût énergétique d'environ 20% du PCI de l'hydrogène stocké dans le cas de l'hydrogène comprimé, 30% dans le cas de l'hydrogène liquéfié et 30% dans le cas de l'hydrure de magnésium. L'intérêt des réservoirs d'hydrure est que cette énergie est à apporter sous forme de chaleur, qui peut être récupérée sur les rejets d'un autre système. Dans ce cas, l'intégration thermique du réservoir permet de s'affranchir du coût énergétique de stockage. La bibliographie fait état de plusieurs études de couplage entre des hydrures et des piles fonctionnant à basse température [7, 8]. Par contre, les possibilités de couplage avec des réservoirs d'hydrure fonctionnant à haute température restent encore peu étudiées.

Nous proposons ici l'étude du couplage d'un réservoir d'hydrure de magnésium avec une source externe de chaleur pouvant représenter une pile SOFC ou MCFC. Un dispositif expérimental composé d'un réservoir d'hydrure de magnésium d'une capacité de 0,6 kg d'hydrogène et d'un générateur de chaleur permet de simuler ce couplage.

## **2. Conception du réservoir d'hydrure**

### **2.1. Le matériau de stockage**

L'hydrure est produit par McPhy Energy, par co-broyage de poudre de  $\text{MgH}_2$  et d'un alliage de titane, vanadium et chrome ( $\text{TiV}_{0,8}\text{Cr}_{1,2}$ ). Le mélange de cette poudre avec 10% massique de Graphite Naturel Expansé (GNE) est compacté à  $1 \text{ t}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour former des disques de 138 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur. Ces disques sont percés en leur centre par un trou de 20 mm de diamètre pour permettre la circulation d'hydrogène avec des pertes de charge limitées.

L'absorption d'hydrogène dans le magnésium est fortement exothermique ( $75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}_{\text{H}_2}^{-1}$ ). Quand une pression d'hydrogène est imposée, la température augmente très rapidement jusqu'à la température d'équilibre correspondante. Pour s'écarter de cet état d'équilibre et permettre à la réaction de se poursuivre, la chaleur de réaction doit être extraite du matériau. A l'inverse, la désorption de l'hydrogène est fortement endothermique et de la chaleur doit être fournie au système.

### **2.2. Le réservoir**

Les disques d'hydrure (10,5 kg) sont empilés dans un réservoir cylindrique en acier inoxydable 316L de diamètre intérieur de 140 mm. La mise en place se fait en sac à gants, sous argon, pour ne pas oxyder l'hydrure. La cartouche contenant le matériau est insérée dans une seconde enveloppe cylindrique. Cette double enveloppe permet de faire circuler un fluide caloporteur pour apporter ou extraire la chaleur de réaction. Pour minimiser les pertes de chaleur vers l'ambiante, le réservoir est isolé avec 15 cm de laine de roche.

Le fluide caloporteur utilisé est une huile (MALOTHERM SH) qui peut supporter une température maximale de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Un groupe de régulation thermique permet d'imposer la

température d'huile en entrée du réservoir. Le chauffage est assuré par des thermoplongeurs (puissance maximum 9 kW) et le refroidissement est assuré par un échangeur connecté au réseau d'eau industrielle (puissance maximum 54 kW). Une pompe à entraînement magnétique assure la circulation du fluide caloporteur dans le circuit avec un débit maximum de  $4,8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ .

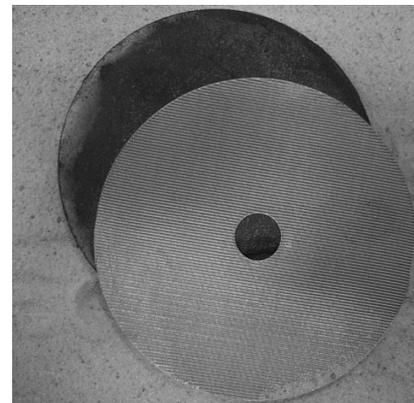
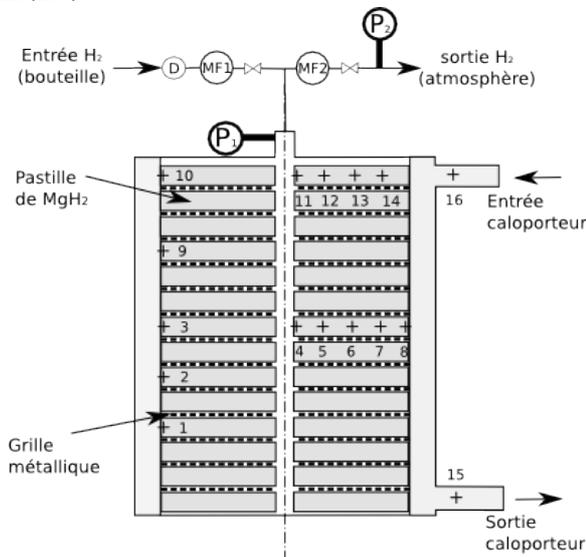


Figure 2: Pastille de  $\text{MgH}_2$  et grille métallique

Pour mesurer les quantités d'hydrogène absorbées et désorbées, des débitmètres massiques thermiques sont utilisés (MF1 et MF2). La pression est mesurée à l'entrée du réservoir (P1) et à la sortie de la ligne de gaz (P2) par des transmetteurs de pression (capteurs capacitifs). Pour mesurer l'évolution des températures 14 thermocouples (TC) de type K ont été disposés dans la cartouche centrale. Deux thermocouples, placés en entrée et en sortie du fluide caloporteur permettent de mesurer la puissance échangée (Figure 1).

Pour favoriser la circulation de l'hydrogène entre les pastilles, une grille en acier inoxydable ASI 304L est disposée entre chaque pastille (Figures 1, 2). Il s'agit de métal tressé dont l'ouverture nominale est de 165 microns et la perméabilité moyenne mesurée pour de l'hydrogène est de  $10^{-10} \text{ m}^2$ . Cette perméabilité est respectivement supérieure aux perméabilités radiale et axiale des pastilles de  $\text{MgH}_2$  de 5 et 6 ordres de grandeur.

### 3. Test du réservoir d'hydrure

#### 3.1. Absorption

Le réservoir est porté à une température initiale de  $240 \text{ }^\circ\text{C}$ . On impose ensuite une pression de  $1,1 \text{ MPa}$  en sortie de bouteille à l'aide d'un détendeur (D). Dès que la pression d'hydrogène augmente, la température de l'hydrure monte rapidement jusqu'à la température d'équilibre correspondant à la pression interne (figure 3). En début de réaction le débit absorbé est environ égal à  $200 \text{ Nl/min}$  et on observe une différence de pression importante entre la sortie du détendeur et l'entrée du réservoir, due aux pertes de charge dans la ligne de gaz (vannes, débitmètre, filtre). Au fur et à mesure que la réaction progresse, le débit et les pertes de charge diminuent, ce qui permet à la pression d'augmenter dans le réservoir et se traduit par une augmentation de la température d'équilibre.

Tant qu'une zone du matériau n'est pas complètement hydrurée elle reste à la température d'équilibre correspondant à la pression locale. Une fois l'hydruration terminée dans cette zone, la température diminue jusqu'à atteindre la température imposée via le fluide caloporteur. On

observe sur la figure 3 que la réaction évolue sous la forme d'un front qui se déplace radialement de la paroi du réservoir vers le centre.

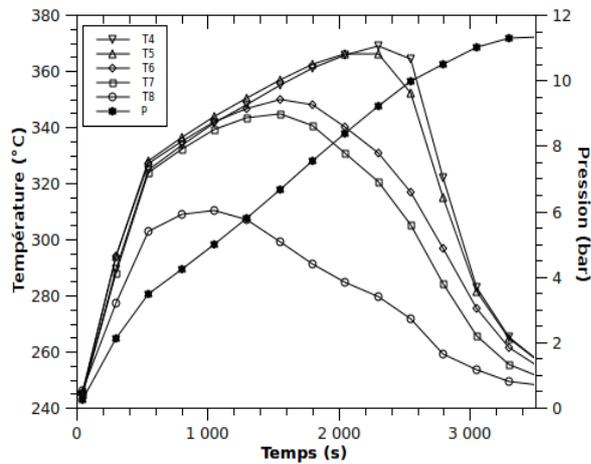


Figure 3: Température et pression du réservoir pendant l'absorption

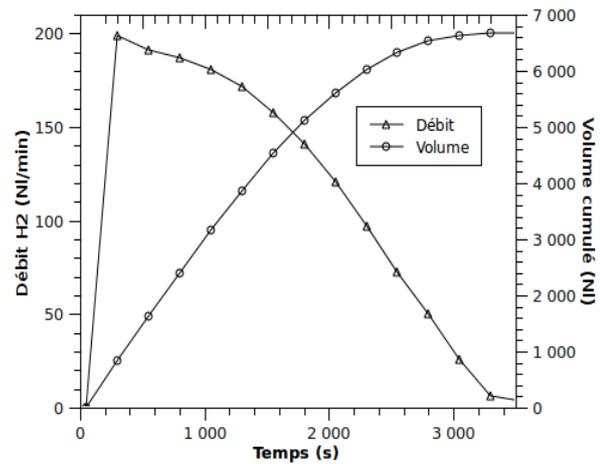


Figure 4 : Débit et volume absorbés

Le TC 4 est placé à proximité du canal central où s'écoule l'hydrogène froid entrant dans le réservoir, ce qui explique qu'il indique une température légèrement inférieure à celle indiquée par le TC 5.

La figure 5 représente l'évolution de la différence de température entre l'entrée (TC 15) et la sortie (TC 16) du fluide caloporteur dans le réservoir. Les pics observés dans le cas de l'absorption sont dus au principe de fonctionnement de la régulation de température du fluide. Cependant, ces pics d'une amplitude moyenne de 4 °C n'influent pas sur la température à l'intérieur du réservoir, ni sur le débit absorbé. La puissance échangée avec le caloporteur augmente rapidement au début du chargement quand la pression d'hydrogène est appliquée puis diminue progressivement en accord avec la courbe de débit d'hydrogène. Dans ces conditions expérimentales, environ 6650 NL d'hydrogène sont absorbés en moins d'une heure (figure 4).

### 3.2. Désorption

Le réservoir est chauffé jusqu'à une température initiale de 340 °C. On impose ensuite une pression d'hydrogène de 0,1 MPa en ouvrant le réservoir vers l'atmosphère. La température chute rapidement dans le réservoir jusqu'à la température d'équilibre correspondant à cette pression (figure 6). Le débit est plus faible que dans le cas de l'absorption car l'écart de température entre le fluide caloporteur et la température d'équilibre est moindre. Pour ces valeurs de débit, les pertes de charge dans la ligne de gaz sont faibles et la pression dans le réservoir est stable et peu différente de la pression atmosphérique.

On observe comme dans le cas de l'absorption que la réaction évolue sous la forme d'un front radiale. On observe également une variation de la température d'équilibre suivant le rayon du réservoir. Ceci peut être dû à la présence d'un gradient de pression radial au sein des composites. Des travaux précédents [10] ont en effet montré que dans certaines conditions, des gradients de pression peuvent apparaître au sein du matériau.

Pour vérifier si l'influence de ces gradients de pression est négligeable, les auteurs ont déterminé un critère. Le calcul de ce critère pour les conditions expérimentales décrites ci-dessus confirme que dans le cas de la désorption, une influence des gradients de pression est attendue.

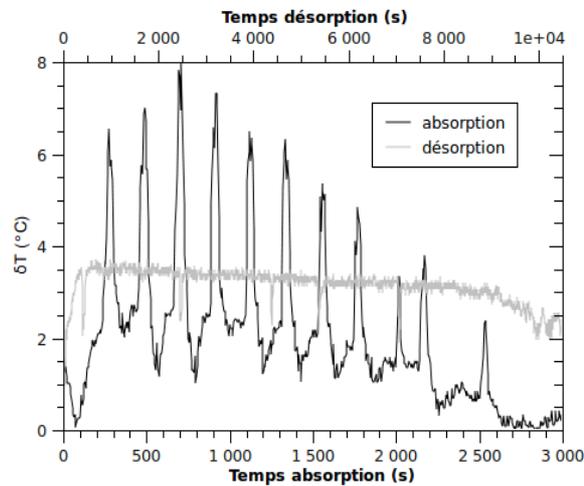


Figure 5: Différence de température entre l'entrée et la sortie du fluide caloporteur

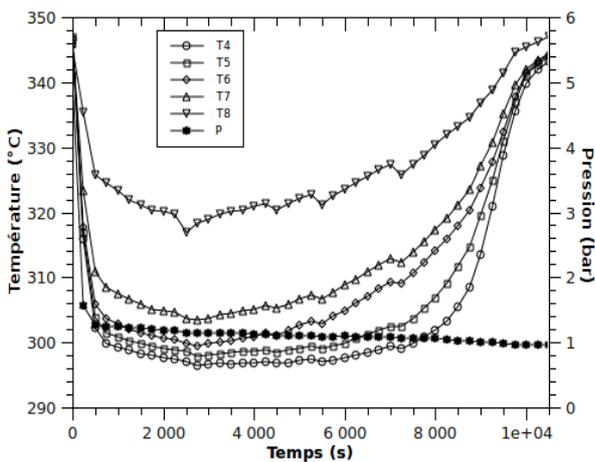


Figure 6 : Température et pression dans le réservoir pendant la désorption

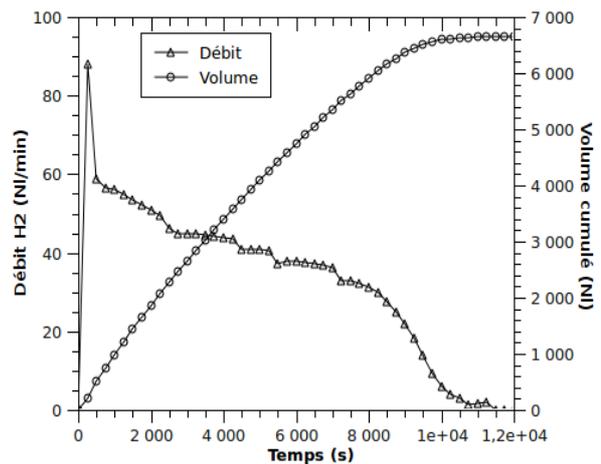


Figure 7 : Débit et volume désorbés

L'écart de température entre l'entrée et la sortie du fluide caloporteur (figure 5) et donc la puissance fournie au système sont constantes. Dans ces conditions, 6650 Nl d'hydrogène ont été désorbés en trois heures (figure 7).

#### 4. Conclusion

Un réservoir d'hydruure de magnésium d'une capacité de stockage de 0,6 kg d'hydrogène ( $6,65 \text{ Nm}^3$ ) a été couplé à un groupe de régulation en température qui permet d'apporter ou d'extraire la chaleur de réaction via un fluide caloporteur. Le fonctionnement d'un réservoir d'hydruure couplé à une source externe de chaleur peut ainsi être étudié.

Le taux massique d'hydrogène stocké dans le système (matériau et réservoir) est de 1,2 %, ce qui correspond à une capacité énergétique de  $400 \text{ Wh.kg}^{-1}$ . Les performances du réservoir sont présentées dans le tableau 1.

	$T_{eq}$	$P_{eq}$	$V_{max}$	wt	Q
	$^{\circ}C$	$MPa$	$Nl.min^{-1}$	%	$Wh.kg^{-1}$
Absorption	370	1	190	1,2	400
Desorption	290	0,1	50		

Tableau 1: Performances du réservoir d'hydrure

Dans les conditions expérimentales choisies  $6,65 \text{ Nm}^3$  sont désorbés en trois heures et absorbés en moins d'une heure. Le débit moyen de  $40 \text{ Nl.min}^{-1}$  obtenu lors du test de déchargement est suffisant pour alimenter une pile à combustible d'une puissance de 3 kWe. Avec le cyclage, un gonflement des pastilles est attendu. Il devrait permettre d'améliorer le contact thermique entre le matériau et la paroi du réservoir et donc de diminuer encore le temps de chargement et de déchargement du réservoir.

## Références

- [1] J. Huot, J-F. Pelletier, G. Liang, M. Sutton, R. Shultz, Structure of nanocomposite metal hydrides, *J. of Alloys and Compounds*, 330 (2002), 727-731.
- [2] J. Kapische, J. Hapke, Measurement of the effective thermal conductivity of a Mg-MgH<sub>2</sub> packed bed with oscillating heating, *Exp. Thermal Fluid Sci.*, 17 (1998), 347-355.
- [3] A. Chaise, P. de Rango, Ph. Marty, D. Fruchart, S. Miraglia, R. Olivès, S. Garrier, Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded graphite, *Int. J. Hyd. Energy*, 34 (2009), 8589-8596.
- [4] C. Pohlmann, L. Rontzsch, S. Kalinichenka, T. Hutsch, B. Kieback, Magnesium alloy-graphite composites with tailored heat conduction properties for hydrogen storage applications, *Int. J. Hyd. Energy*, 35 (2010), 12829-12836.
- [5] A. Chaise, P. de Rango, Ph. Marty, D. Fruchart, Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank, *Int. J. Hyd. Energy*, 35 (2010), 6311-6322.
- [6] S. Garrier, A. Chaise, P. de Rango, Ph. Marty, D. Fruchart, S. Miraglia, MgH<sub>2</sub> intermediate scale tank tests under various experimental conditions, to appear in *Int. J. Hyd. Energy*, (2011).
- [7] T. Forde, J. Eriksen, A.G. Pettersen P.J.S. Vie, O. Ulleberg, Thermal integration of a metal hydride storage unit and a PEM fuel cell stack, *Int. J. Hyd. Energy*, 34 (2009), 6730-6739.
- [8] Z. Jiang, R.A. Douglas, S. Liu, S.A. Gadre, A.D. Ebner, J.A. Ritter, Simulation of a thermally coupled metal-hydride storage and fuel cell system, *J. of Power Sources*, 142 (2005), 92-102.
- [9] A. Khandelwal, F. Agresti, G. Capurso, S. Lo Russo, A. Maddalena, S. Gialanella, G. Principi, Pellets of MgH<sub>2</sub>-based composites as practical material for solid state hydrogen storage, *Int. J. Hyd. Energy*, 35 (2010), 3565-3571.
- [10] A. Chaise, Ph. Marty, P. de Rango, D. Fruchart, A simple criterion for estimating the effect of pressure gradients during absorption in a hydride reactor, to appear in *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 52 (2009), 4564-4572.

## Remerciements

Les auteurs remercient la European Commission DG Research (SES6-2006-518271/NESSHY) et le Cluster Energie Rhones-Alpes pour leur participation au financement de cette étude. Les auteurs remercient également D. de Barros (STIGMA), F. Lahoucine (Concept Soudure) et E. Verloop pour la réalisation du dispositif expérimental.