

Phénomènes thermiques lors du stockage d'hydrogène dans des matériaux réversibles

Ph. Marty
LEGI, Grenoble

en collaboration avec :

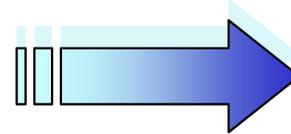
- **K. Hassouni, LIMHP, Villetaneuse**
- **P. De Rango, D. Fruchart, Lab. de Cristallographie, Grenoble**
- **M. Latroche, LCMTR Thiais**
- **S. Chaudourne, CEA-Grenoble**

Quelques données sur l'utilisation de H₂ pour une PEMFC en automobile

Standards DOE:

- Autonomie : 500 km
- Densité volumique : 63 kg.m⁻³
- Densité massique : 6.5 wt %

Rendement de pile : 50 %



5 kg de H₂ nécessaires



remplissage
< 5 minutes

5 kg de H₂

Compression
Dans un volume de 100 l.

→ 700 bar

Liquéfaction

Réformage

Stockage réversible

Matériaux candidats

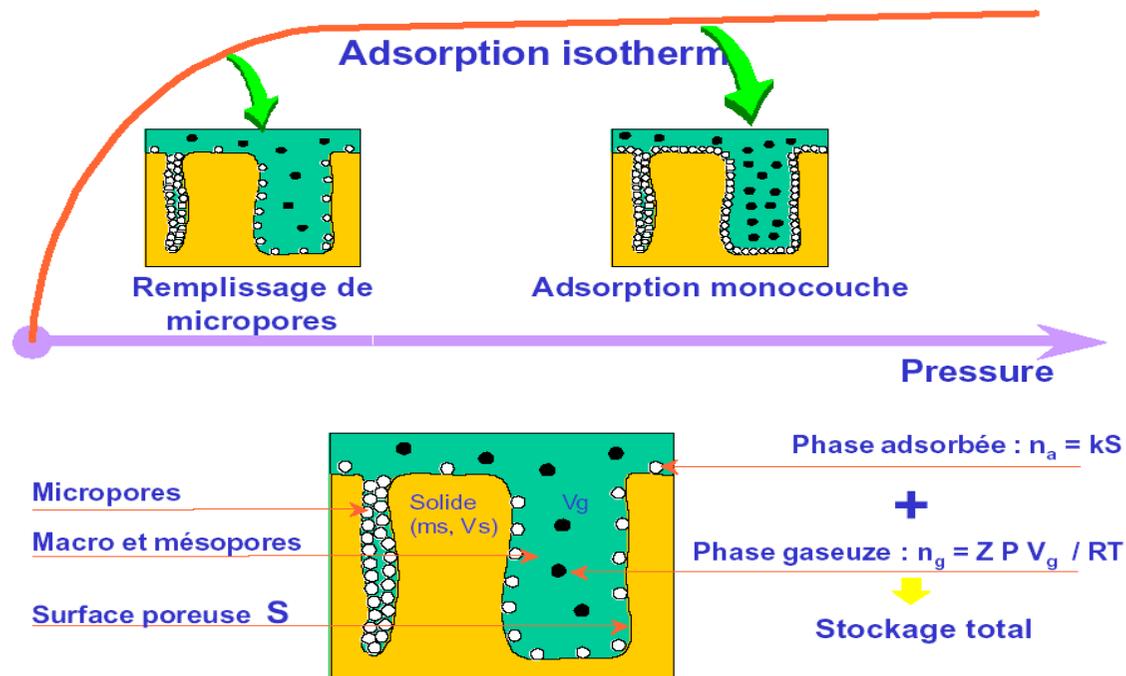
- ◆ Matériaux carbonés : stockage par adsorption
- ◆ Hydrures métalliques : stockage par absorption

Présente étude

Les matériaux carbonés en adsorption surcritique ($T > T_c = 33,2 \text{ K}$ pour H_2)

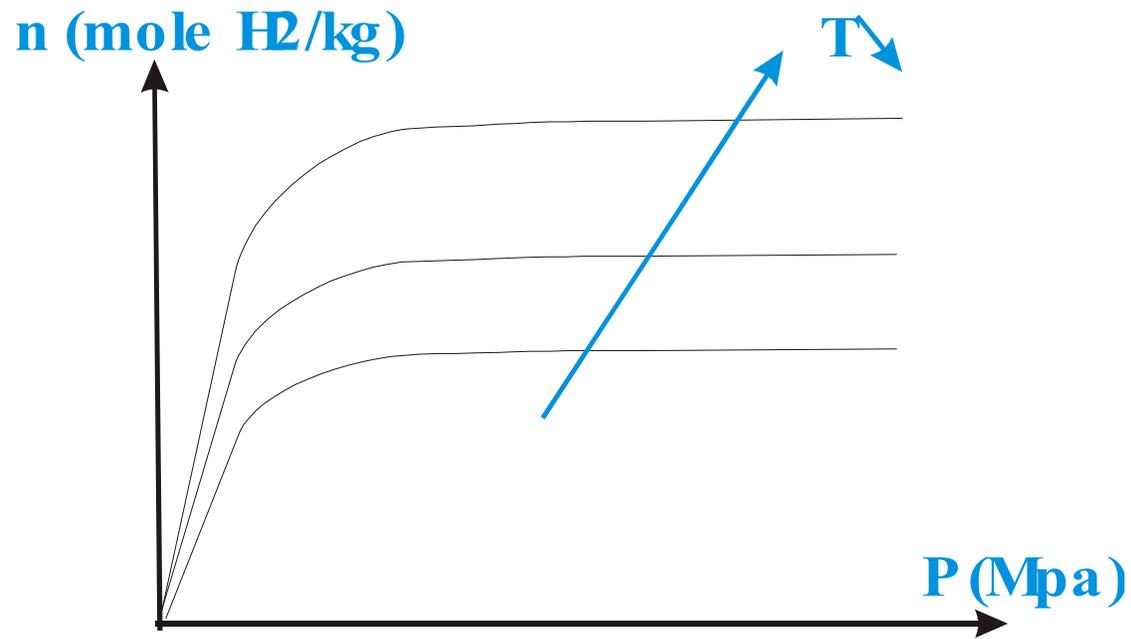
Régime dit de “*remplissage de pore*” :

Essentiellement une monocouche située près de la surface (faible adsorption multicouche)



Influence de P et T

Isothermes d'adsorption



Modèle d'adsorption

modèle de Dubinin-Astakhov
étendu aux conditions supercritiques

$$n = n_o(T) \cdot \exp\left(-\left(\frac{RT}{E(T)} \ln \frac{P_{\text{lim}}}{P}\right)\right) \quad \Rightarrow \quad n = F(T, P)$$

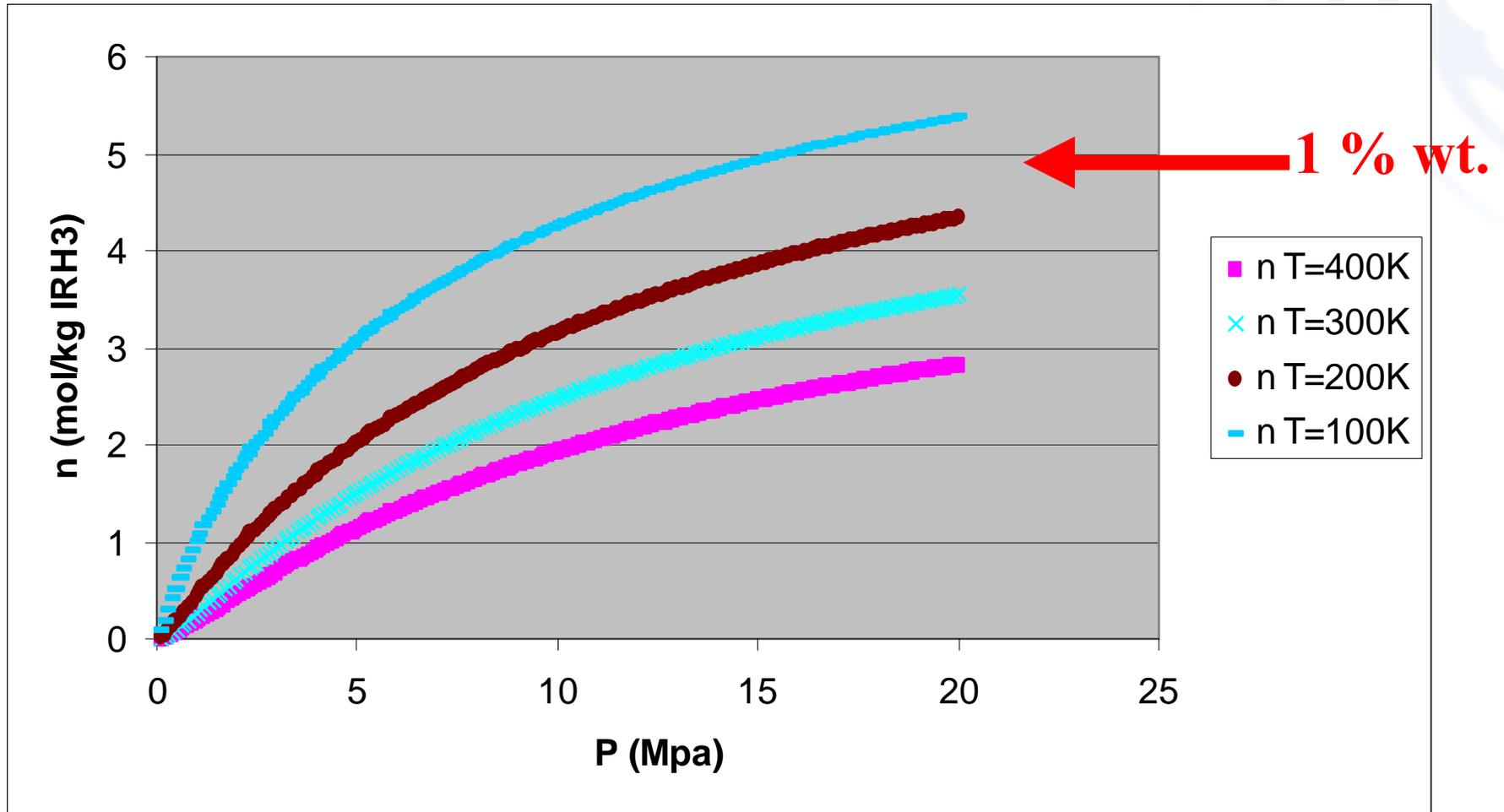
$$n_o(T) = -0.0088T + 7.3235$$

$$E(T) = 18.828T + 772.92$$

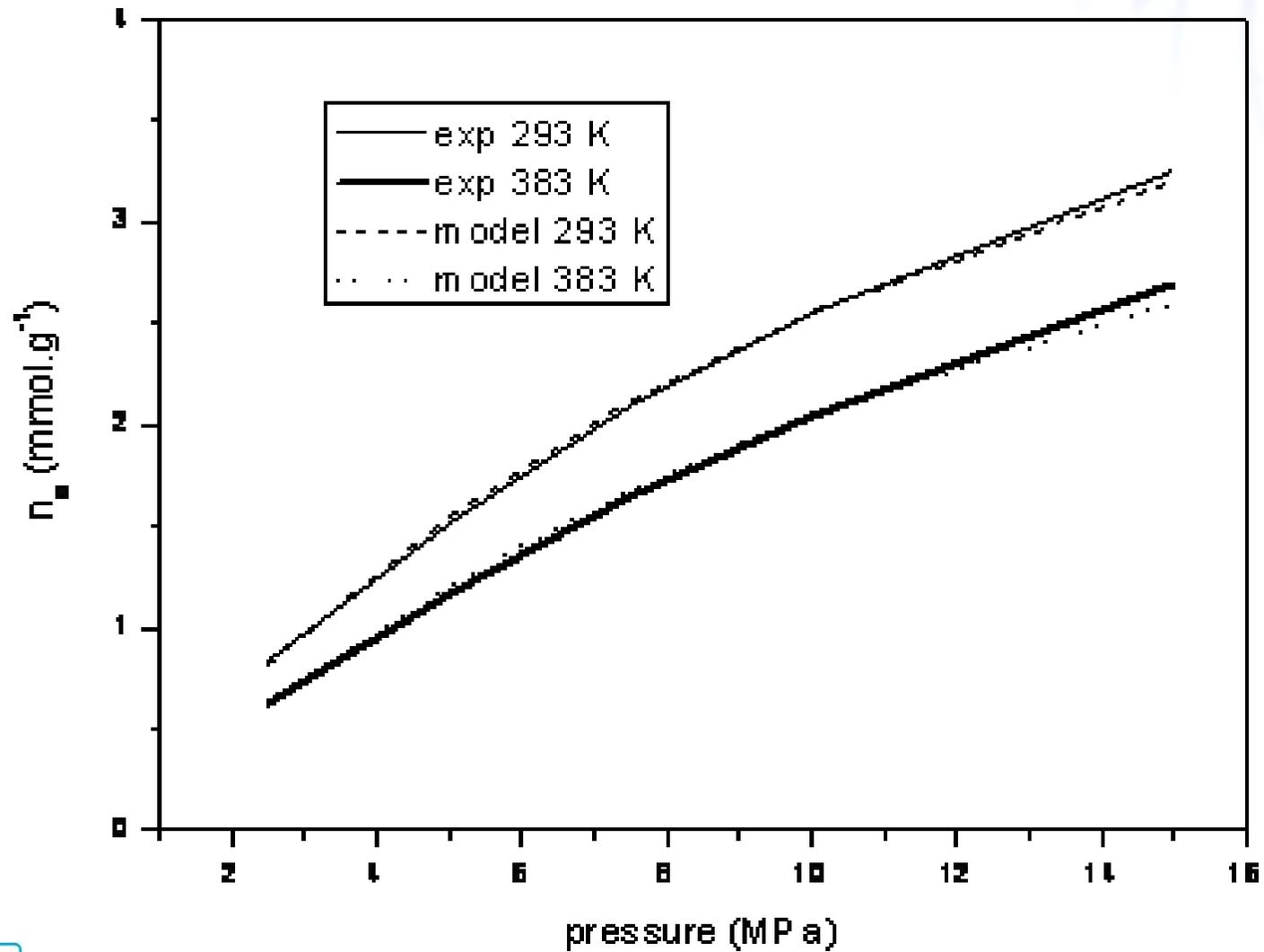
$$P_{\text{lim}} = 77,7 \text{ MPa}$$

Charbon IRH3

produit par “*Institut de Recherche sur l’Hydrogène*” (<http://irh.uqtr.ca>)



Validation expérimentale du modèle DA



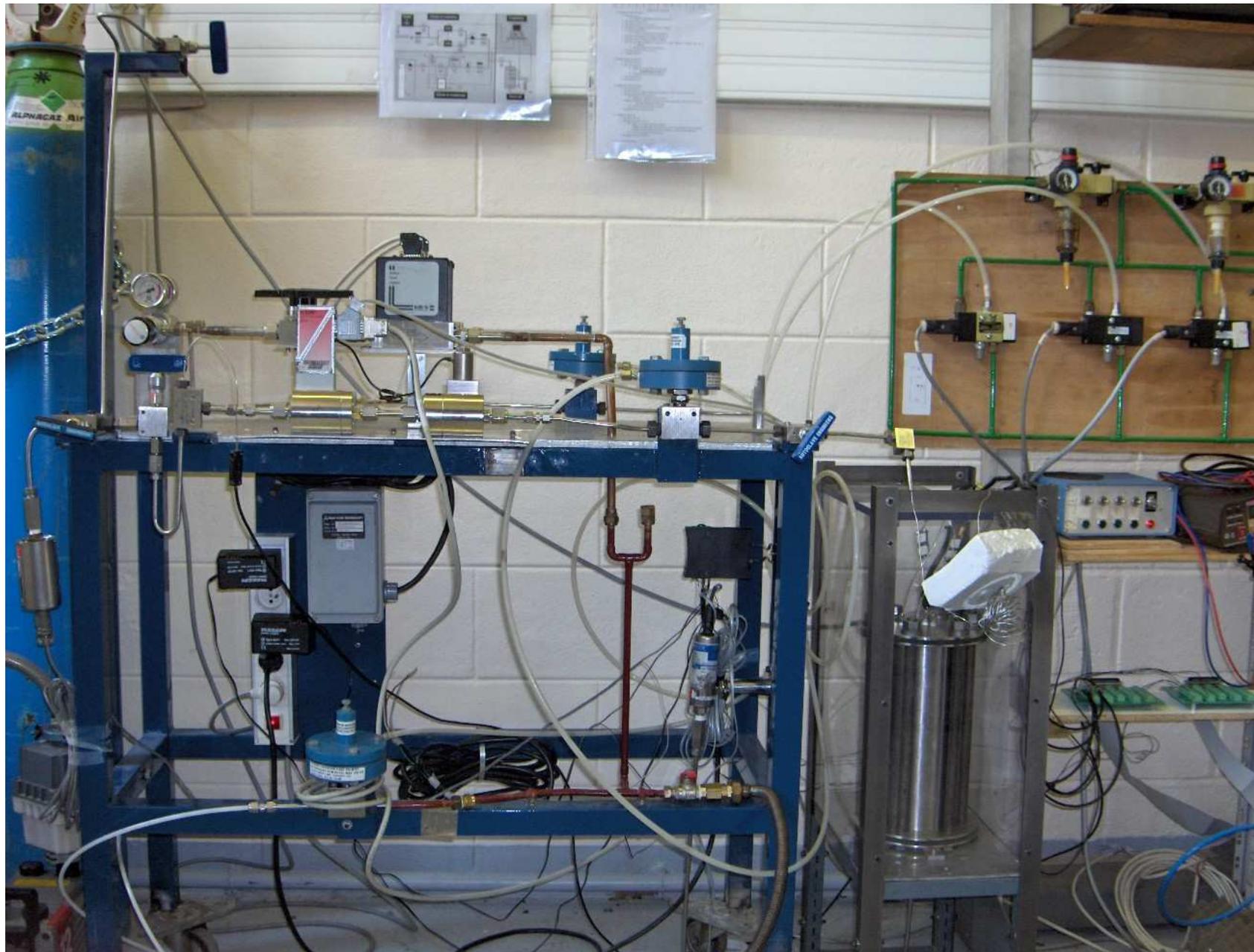
Cinétique d'adsorption :

Infiniment rapide devant les transferts de masse et surtout de chaleur

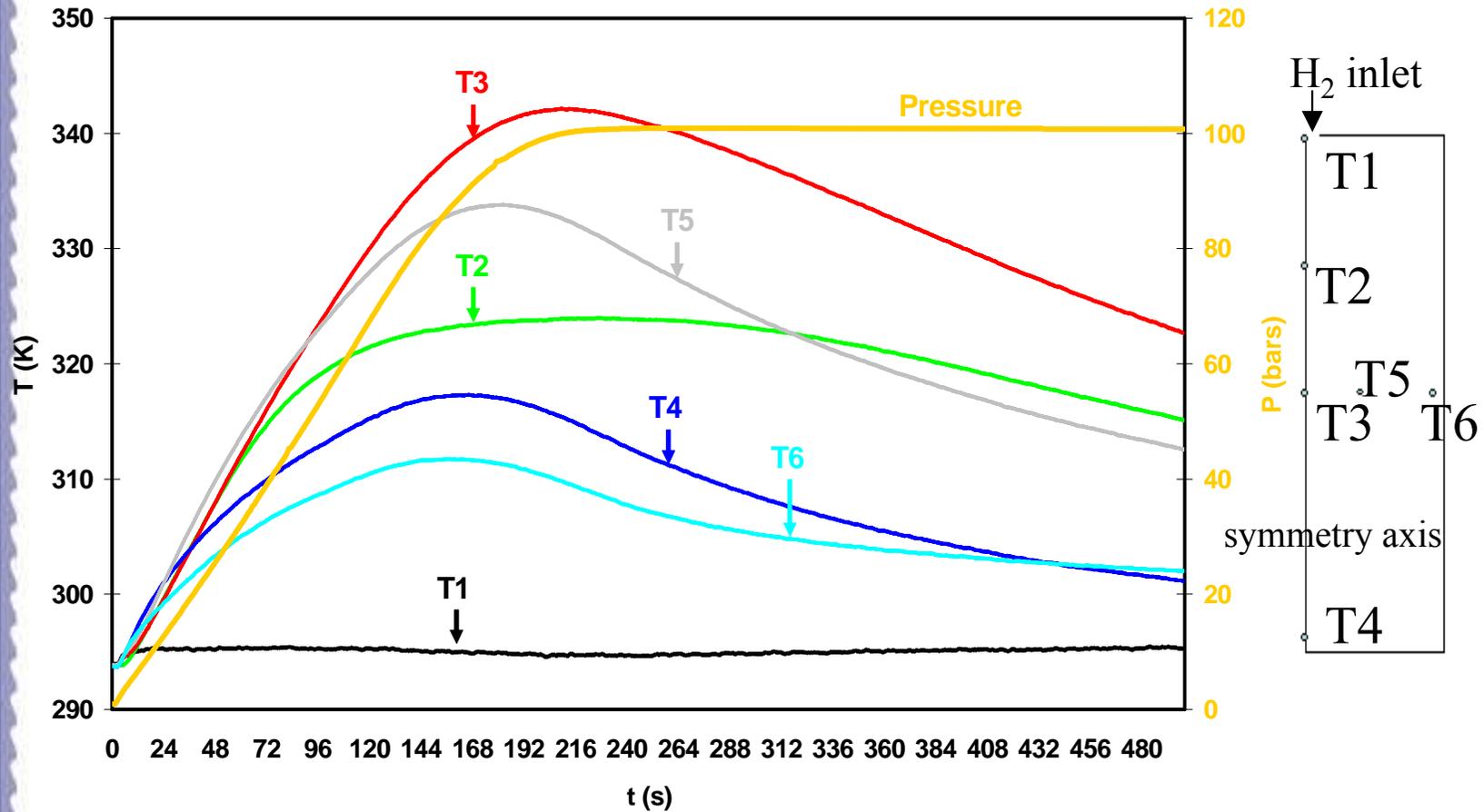
Caractéristiques du charbon IRH3

	Surface équivalente (m ² /g)	% pores (d<6 nm)	Volume poreux total (ml/g)	Cp (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	Densité (kg/m ³)
IRH3	2616	29	1.656	725	1990

Installation du LIMHP



Mesures de température



- 6 Thermocouples
- Temps de remplissage: 250 s

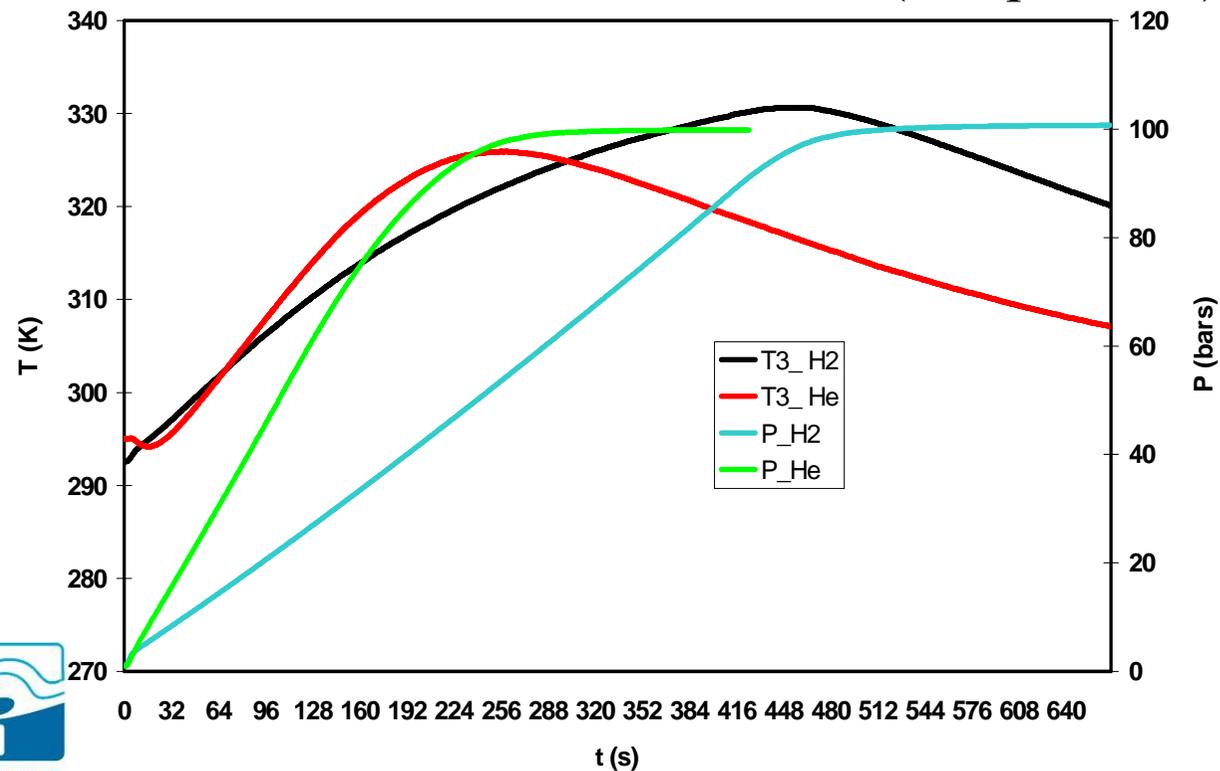
Importance de la compression sur l'échauffement

2 expériences en IRH3 :

- H₂
- He (adsorption négligeable)

H₂ (adsorption + compression)

He (compression)



Modélisation numérique

Continuité

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \text{div}(\rho_g \vec{V}) = S_m$$

$$S_m = -M_{H_2} \rho_s \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial n}{\partial t}$$

Qdm *Navier Stokes compressible* + $\vec{\nabla} P_{\text{poreux}}$

$$\vec{\nabla} P_{\text{poreux}} = -\frac{\mu}{K} \vec{V}$$

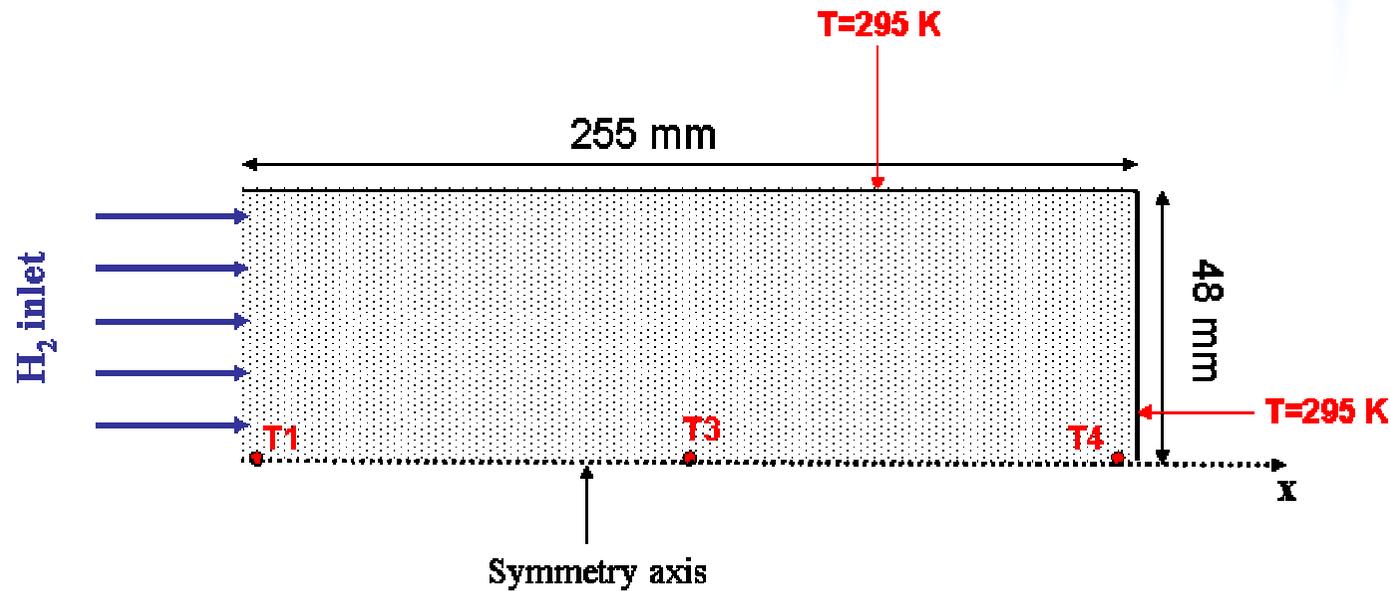
Température $\rho C_P \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho C_P)_g \vec{V} \cdot \vec{\nabla} T = \lambda \nabla^2 T + S_T$

$$S_T = \Delta H \cdot S_m$$

$$\rho C_P = \varepsilon (\rho C_P)_g + (1-\varepsilon) (\rho C_P)_s$$

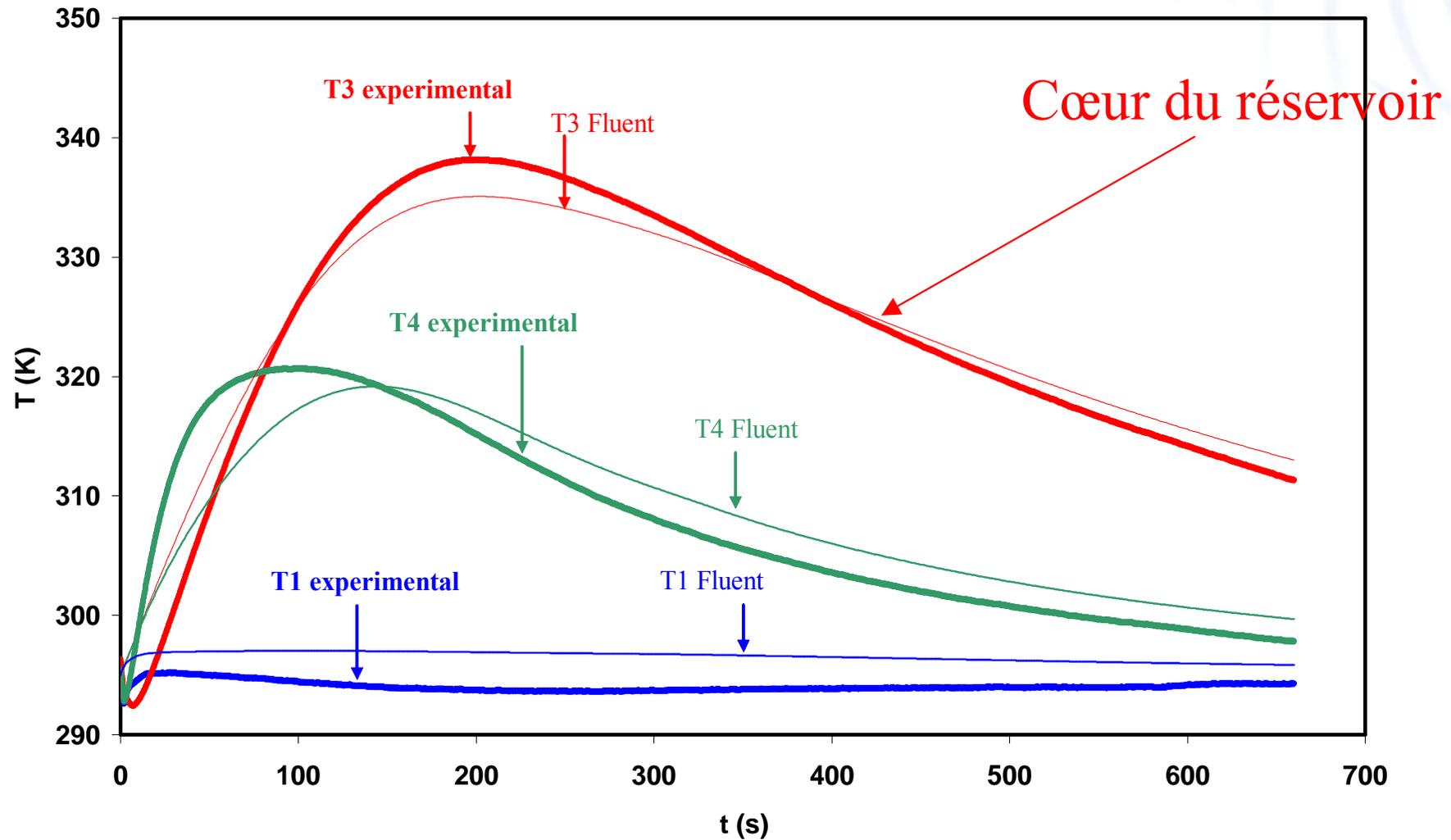
$$\lambda_{\text{eff}} = \varepsilon \lambda_g + (1-\varepsilon) \lambda_s$$

Conditions aux limites

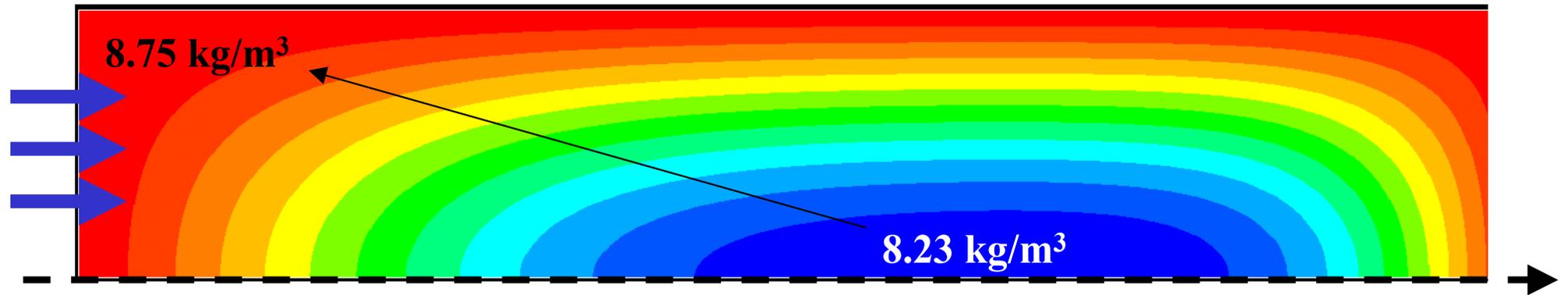


- parois isothermes (fluide de refroidissement)
- Débit de masse imposé en entrée en $f(t)$

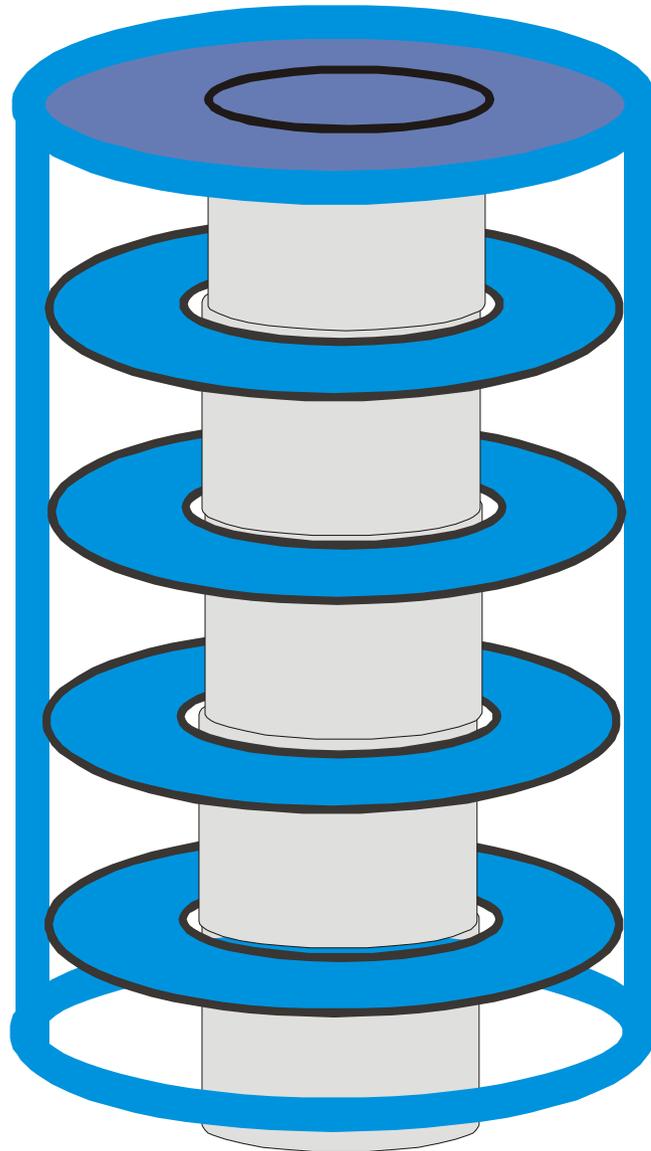
Comparaison numérique-expérience



Contours de densité en fin de chargement



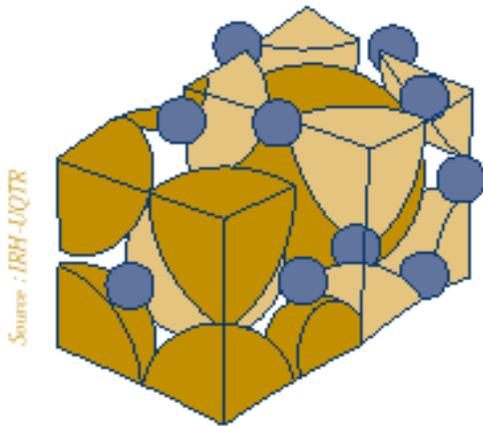
Optimisation en cours: réservoir cylindrique refroidi par ailettes circulaires



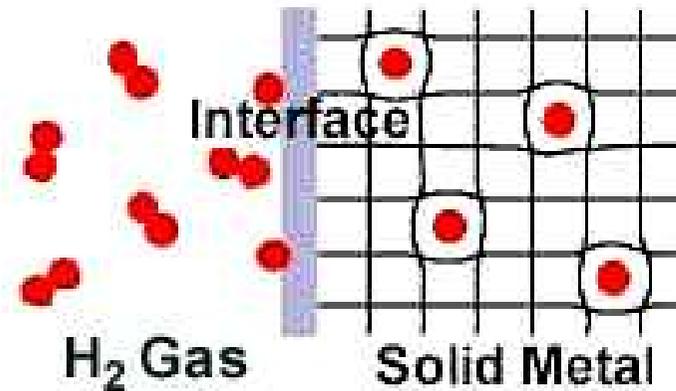
Etude de l'influence:

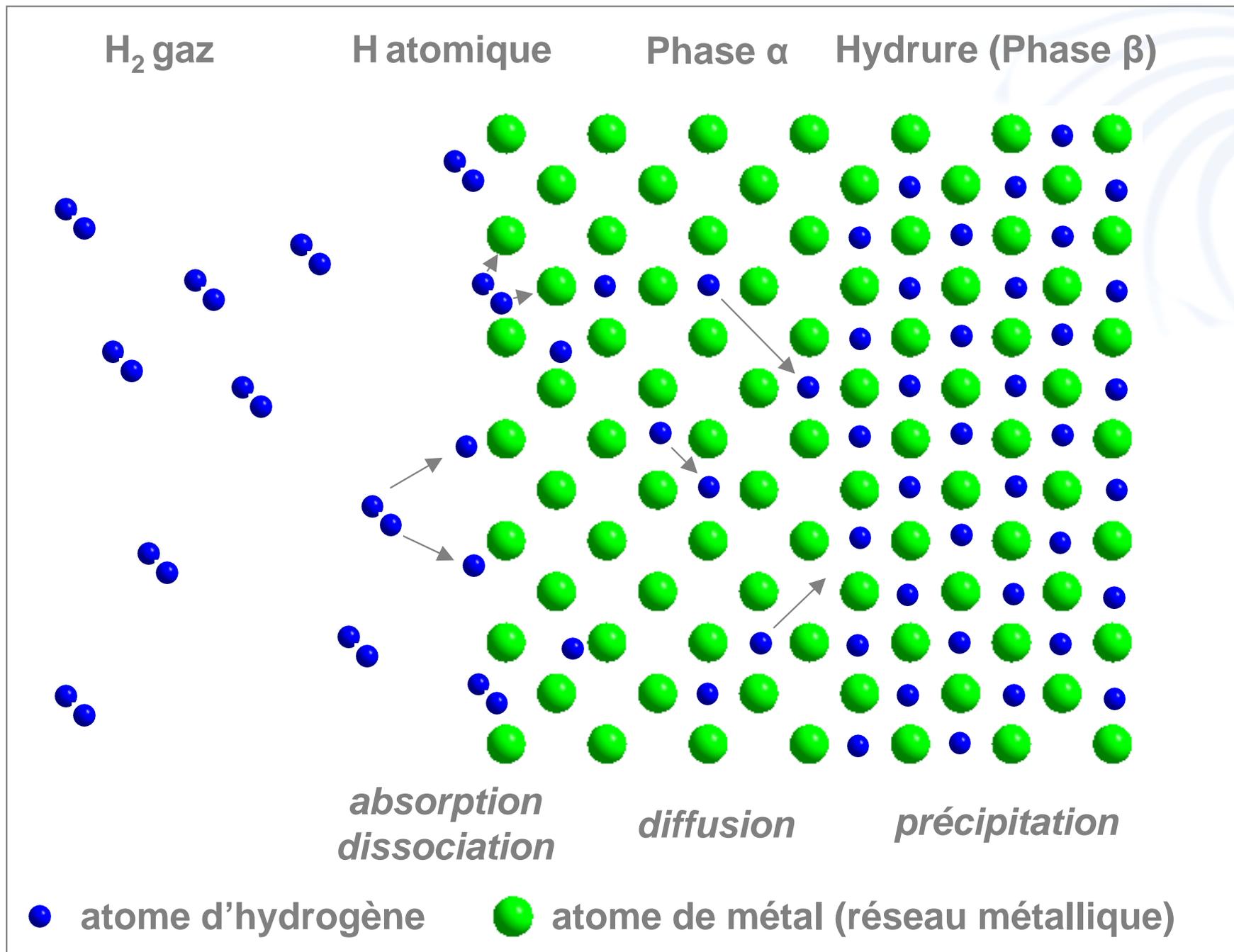
- du rapport d'aspect
- de l'épaisseur d'ailette
- de sa conductivité
- etc ...

L'absorption dans les hydrures métalliques

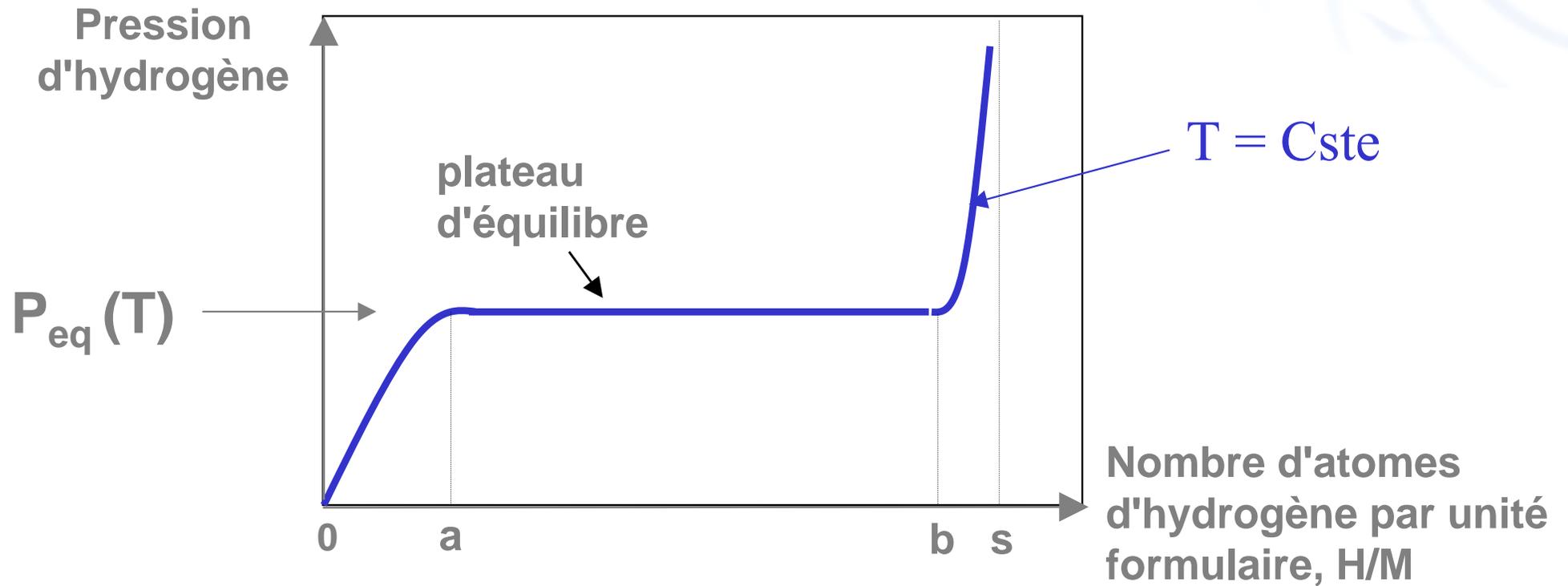


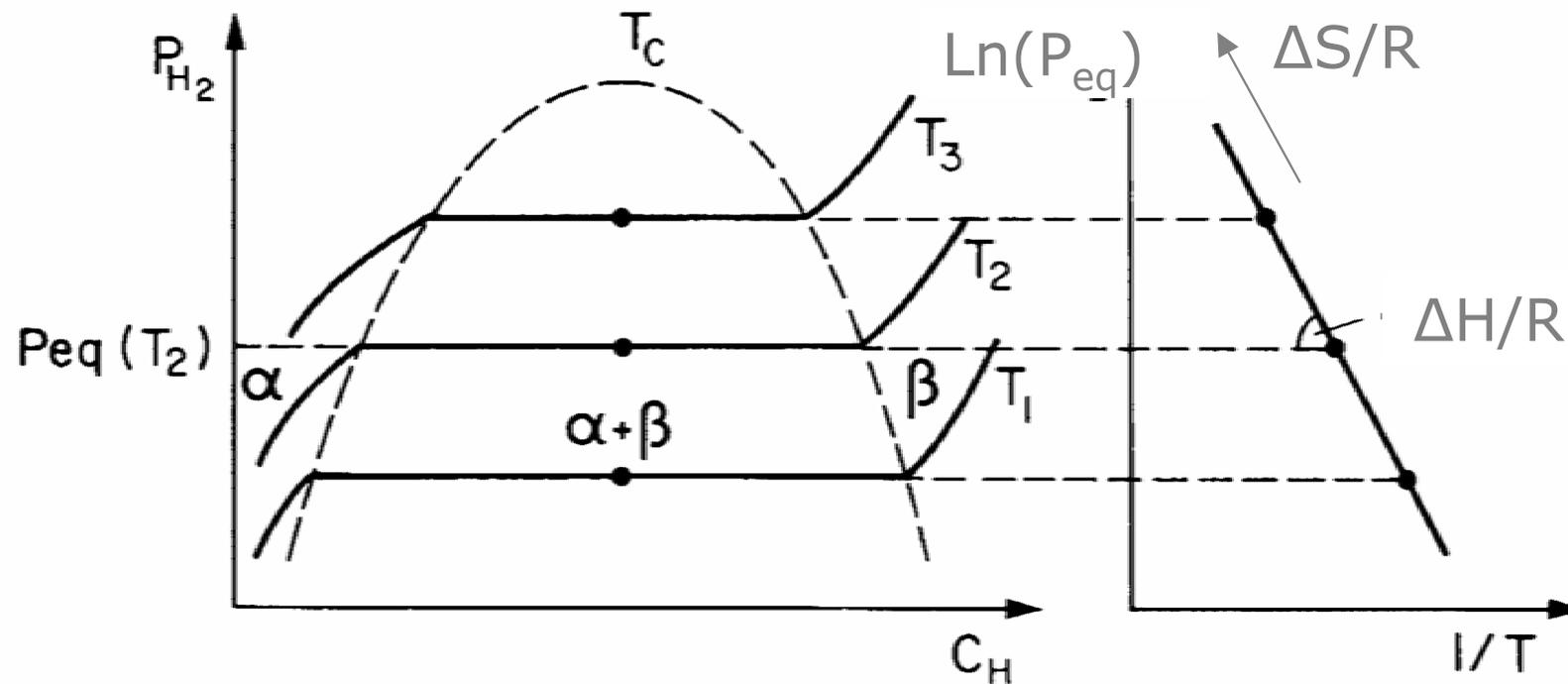
- Atome d'hydrogène
- Atome de magnésium
- Atome de nickel





Thermodynamique – diagramme PCT





$$\ln(P_{eq}/P_0) = \Delta H/RT - \Delta S/R$$

A C_H et T donnés:

Si $P > P_{eq} \rightarrow$ ABSORPTION

Si $P < P_{eq} \rightarrow$ DESORPTION

Etude de 2 types de matériaux :

Magnésium (*Grenoble Lab. de Cristallographie*)

Performance théorique: $\frac{2}{24+2} = 7.7\%$

Performance pratique : environ 5 %

LaNi₅ modifié (*Thiais, LCMTR & CEA-Grenoble*):

Performance pratique : environ 1 %

Ordres de grandeur de la chaleur libérée

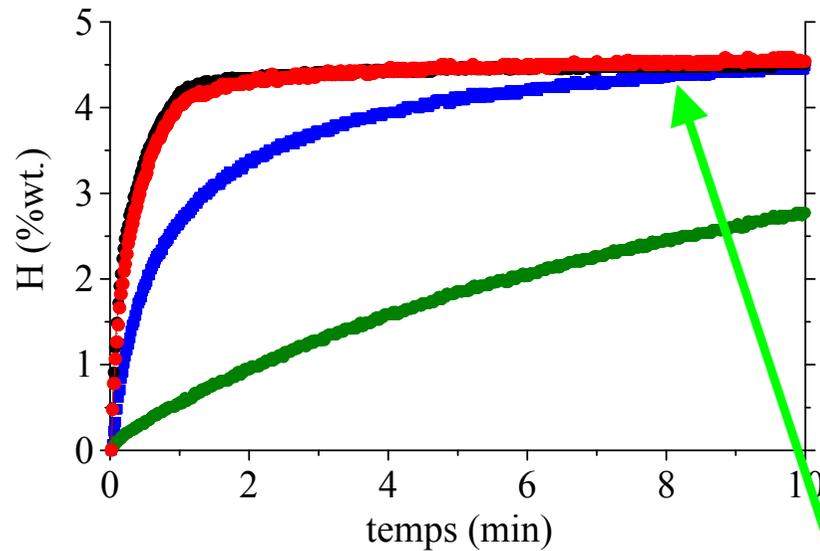
Enthalpie d'absorption de H_2 dans $LaNi_5$: approx. 10^7 J /kg
À comparer au PCI de H_2 : 10^8 J /kg

Puissance correspondante à l'absorption de 5 kg de H_2 en 500 s:
100 KW

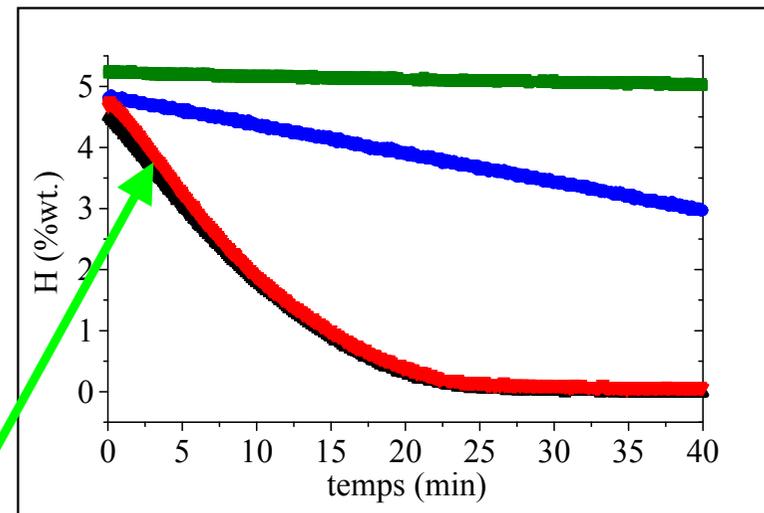
Cinétique d'absorption

Mesure de la masse absorbée en $f(t)$ sur un échantillon de 500 mg. maintenu à P et T constants

Cas du Magnésium :



10 bar 240 °C

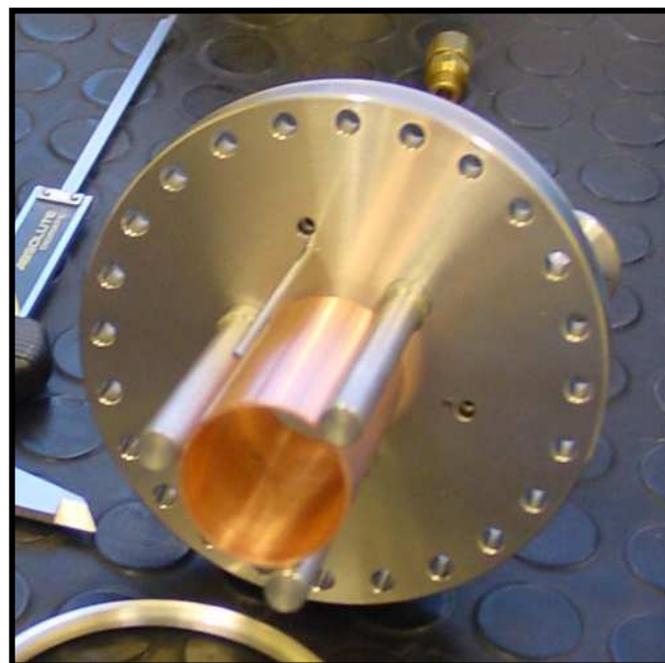
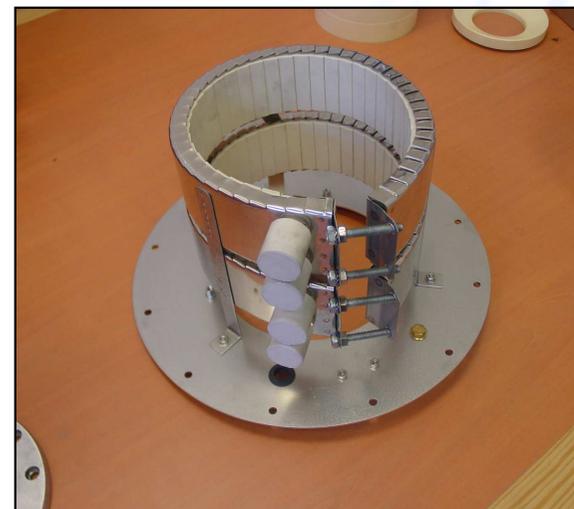


0,1 bar 240 °C

Broyages différents
selon les courbes

Expérience du CRETA

160gr de Mg = 8gr de H₂



Modélisation numérique

Continuité

$$S_m = -M_{H_2} \rho_s \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{dx}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{3k}{2} \frac{(1-x)^{2/3}}{1-(1-x)^{1/3}} \quad k = k_0 \cdot \frac{P - P_{eq}}{P_{eq}} e^{-Ea/R_g T} \quad P_{eq} = 10^5 \exp\left(\frac{\Delta H}{R_g T} - \frac{\Delta S}{R_g}\right)$$

Température

$$S_T = \Delta H \cdot S_m$$

Existence d'un front de réaction

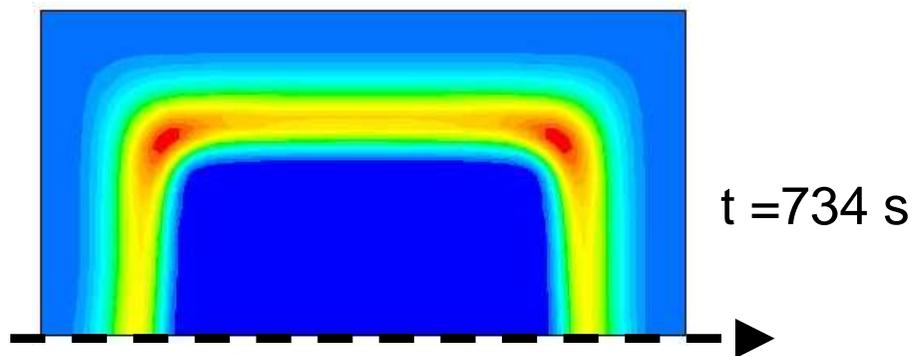
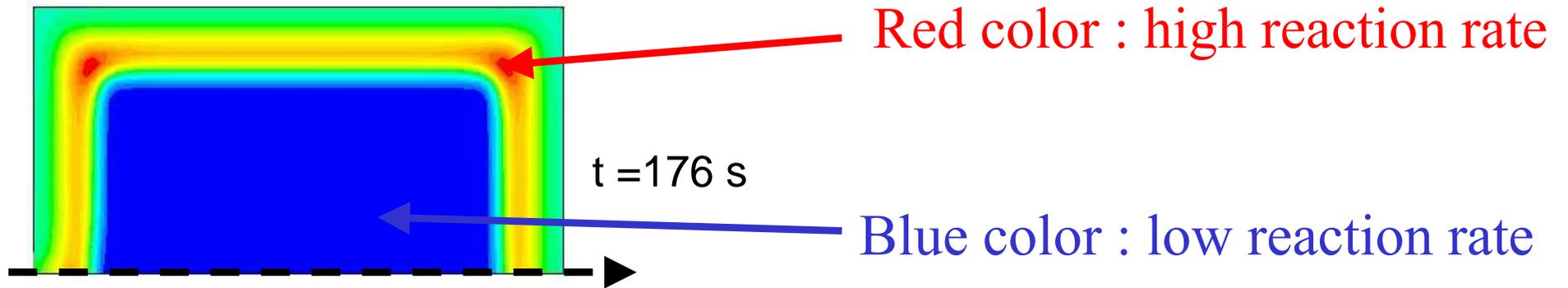
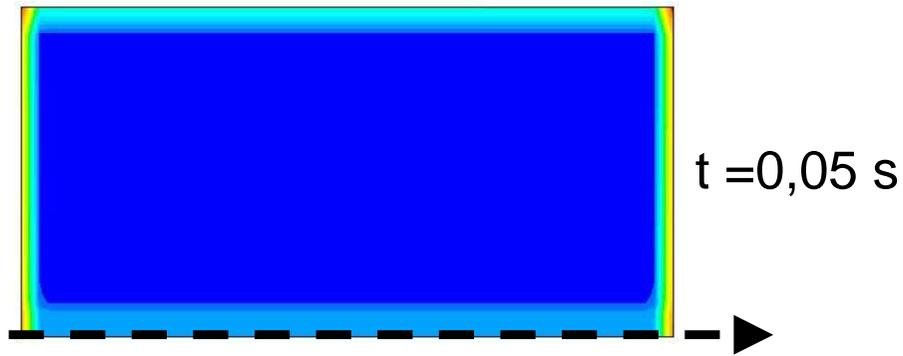
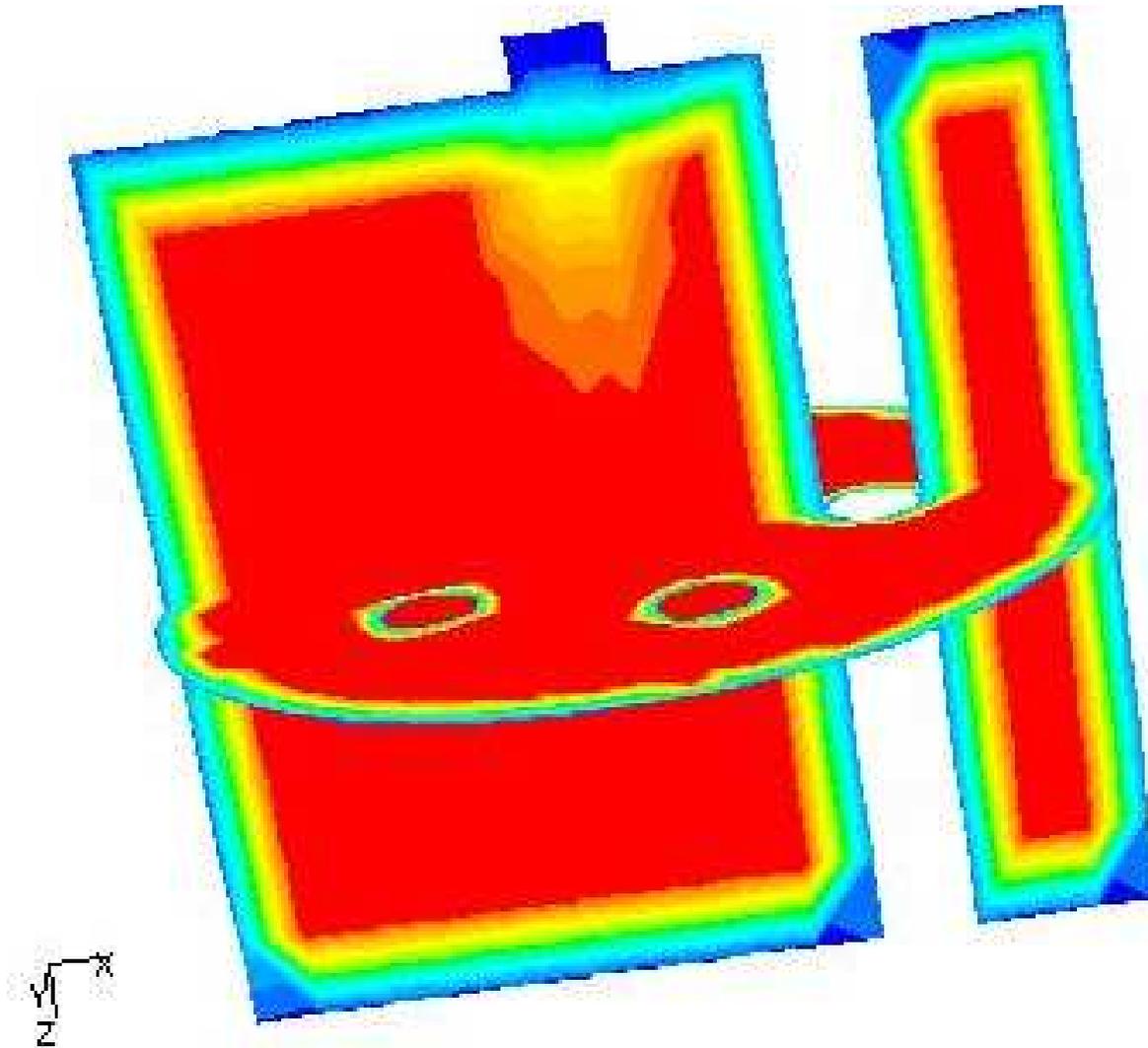
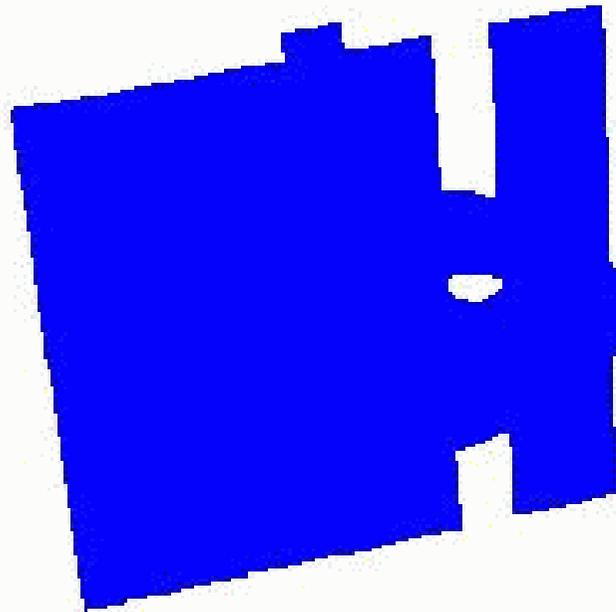
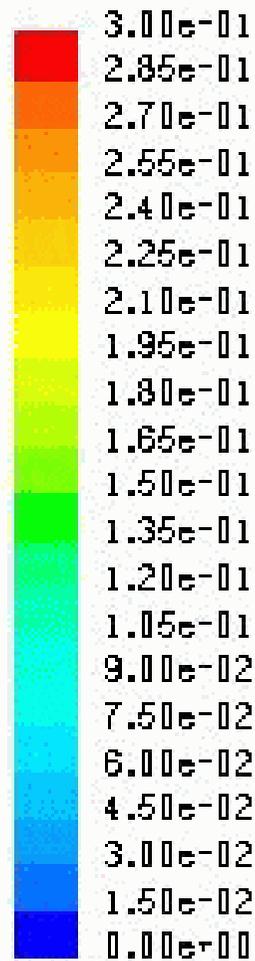


Illustration sur un exemple 3D



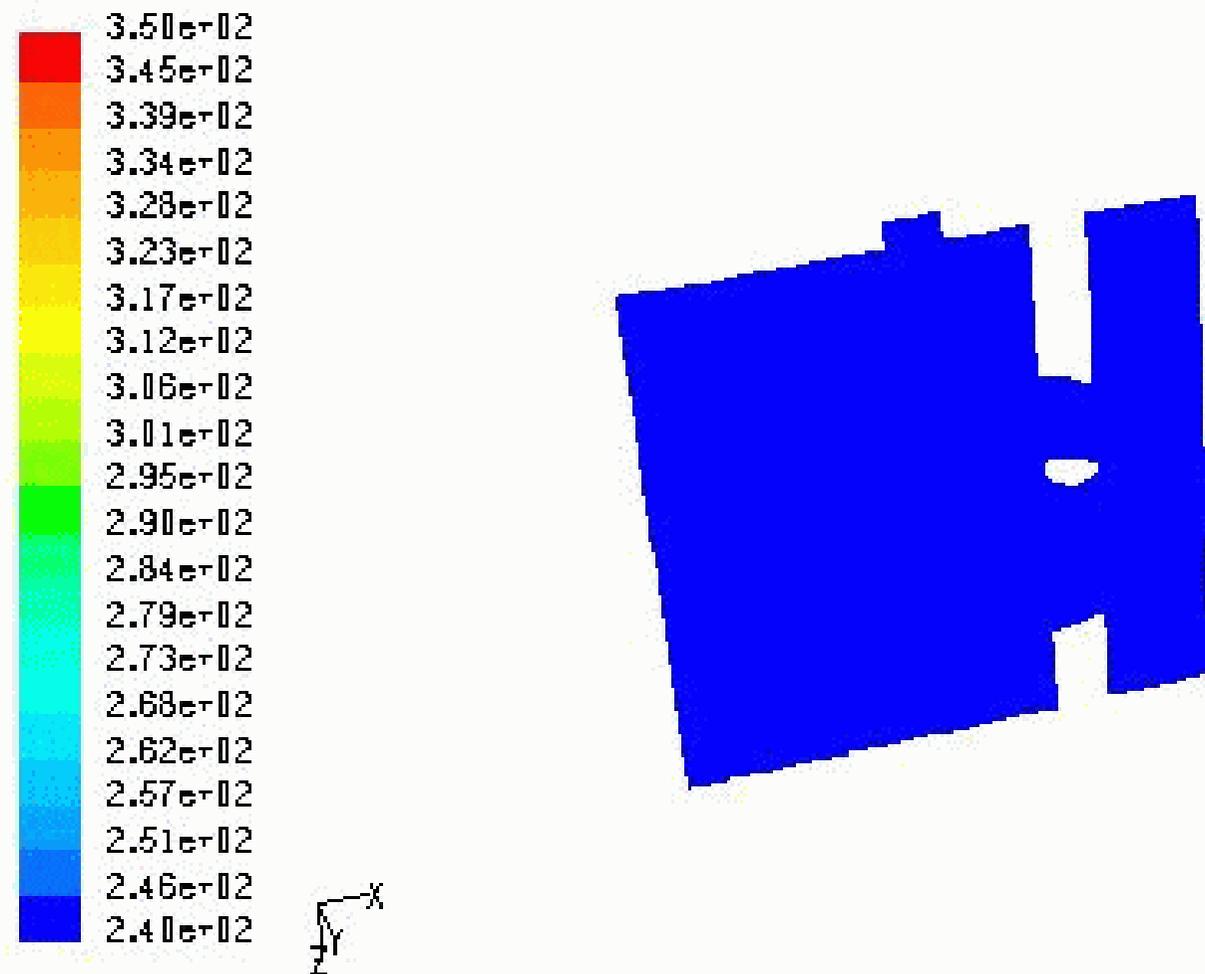
Contours d'hydrogénation



Contours of udm-2 (Time=5.0000e-01)

Feb 27, 2005
FLUENT 6.1 (3d, segregated, spe2, lam, unsteady)

Contours de Température

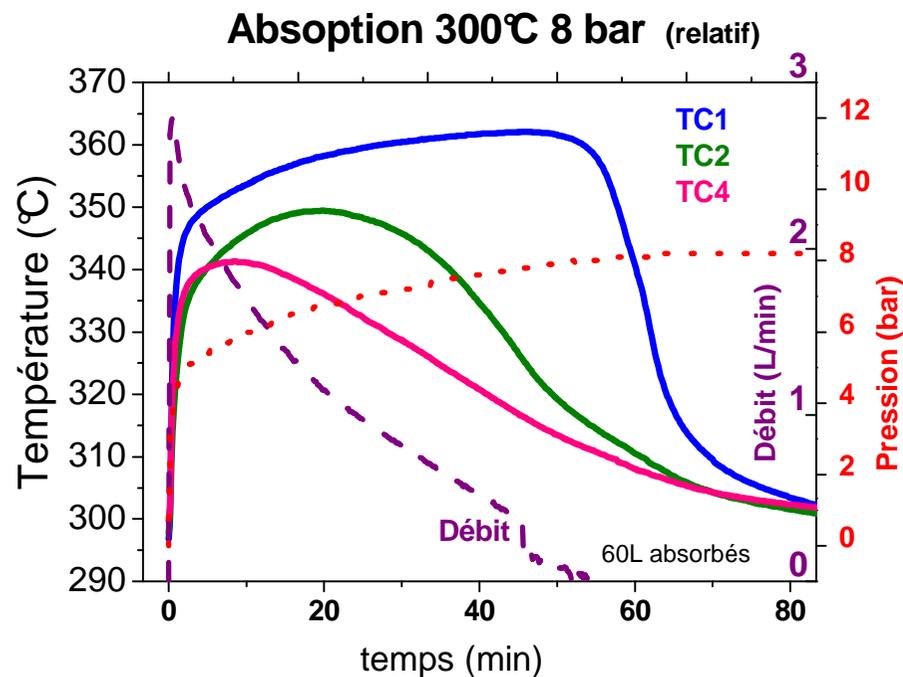


Contours of Static Temperature (K) (Time=5.0000e-01)

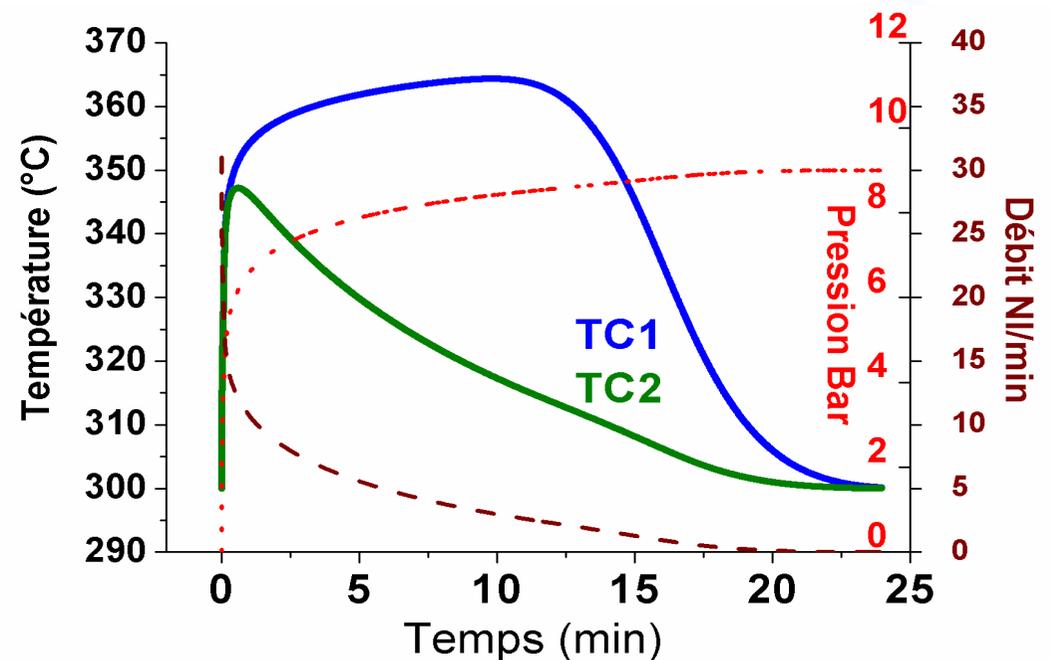
Feb 27, 2005
FLUENT 6.1 (3d, segregated, spe2, lam, unsteady)

Confrontation expérience/calcul sur le Magnésium

Expérimental



Numérique



**La valeur de la cond. Therm. Effective est mal connue
+ résistances de contact (gonflement de la poudre...)**

Expérience du CEA-Grenoble : LaNi_5 *modifié*





Directions à suivre

- connaissance insuffisante de la conductivité thermique :
→ besoin d'expériences
- Besoin d'affiner les lois de cinétique:
→ notamment aux faibles écarts $P - P_{eq}$
- résistance de contact à prendre en compte aux parois :
→ évolution au cours de la réaction inconnue
- diminution du temps CPU :
→ modèles 1D & 2D (Matlab) en cours de développement