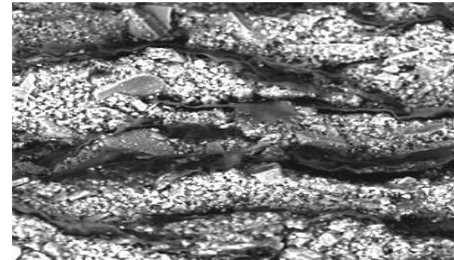
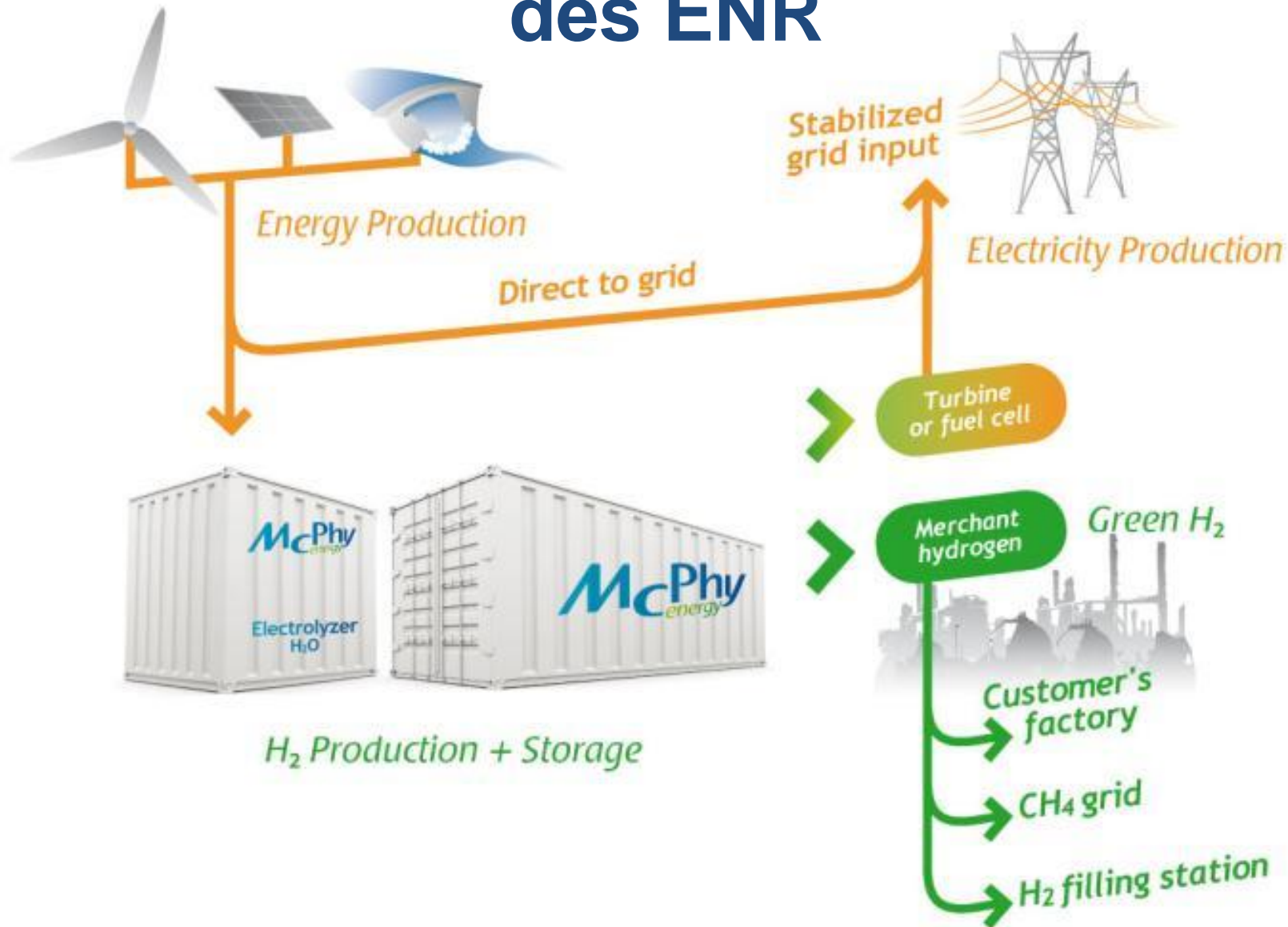


L'hydrostockage de la chaleur au service du stockage de l'hydrogène



*Philippe MARTY, Laboratoire LEGI, Prof. UGA
Patricia de RANGO, Institut Néel, CNRS*

L'hydrogène pour le stockage des ENR



Un réseau d'H2 existe déjà...



Des véhicules H2 existent...



... mais le stockage de H2 reste délicat

Stockage liquide :

$T = -253\text{ °C}$

énergie de liquéfaction = 30 % de l'énergie chimique de H2

Stockage comprimé :

$P > 700\text{ bar}$ pour une voiture: difficulté technique et d'acceptabilité

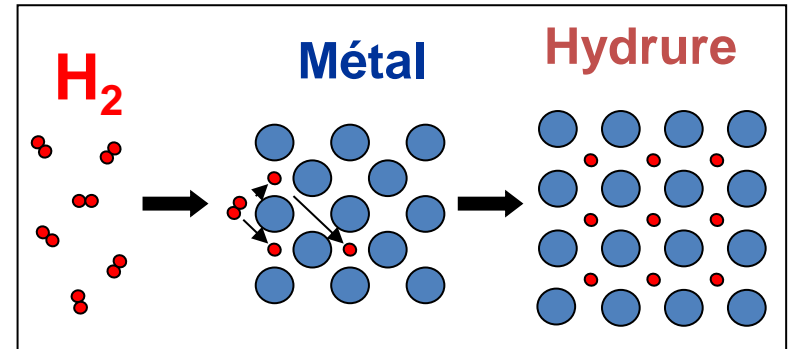
Stockage solide :

Adsorption: capture en surface des molécules de H2 (sur du carbone par exemple)

Absorption: insertion de molécules de H2 dans la structure chimique de l'absorbant
(poudres métalliques dans notre cas)

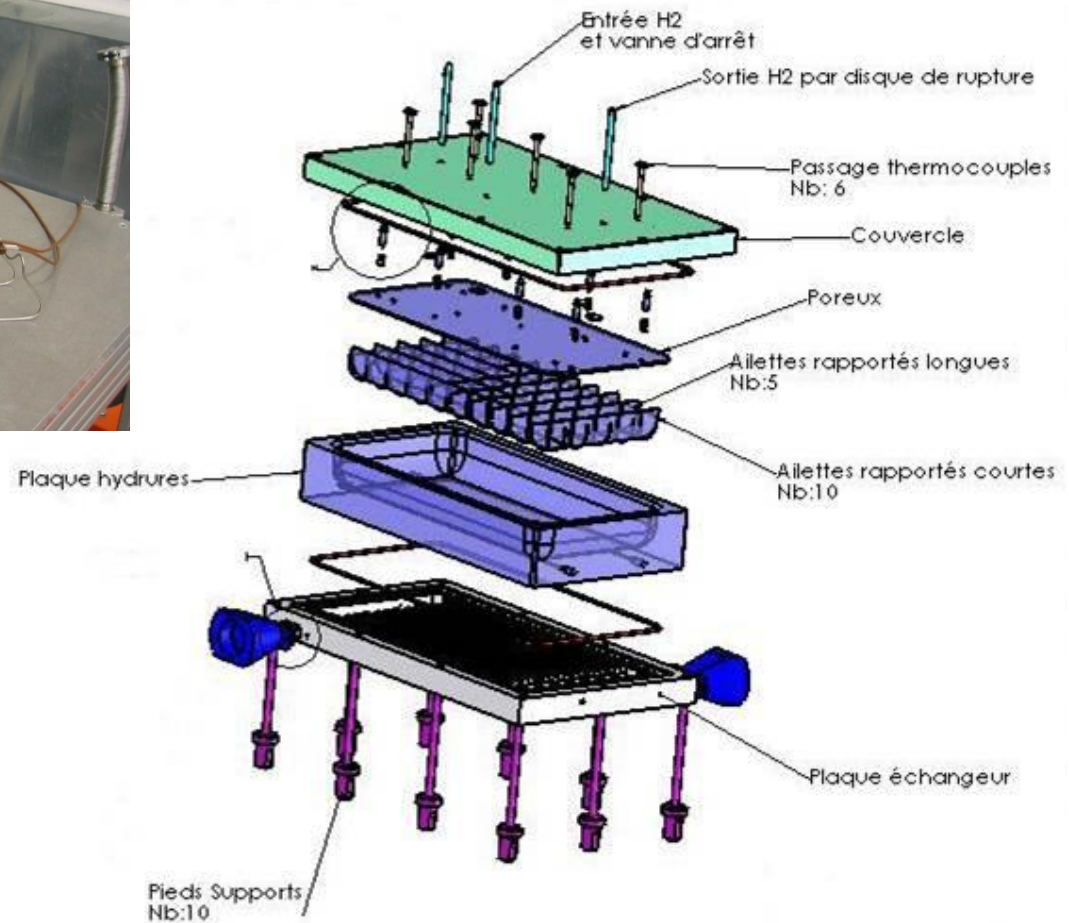
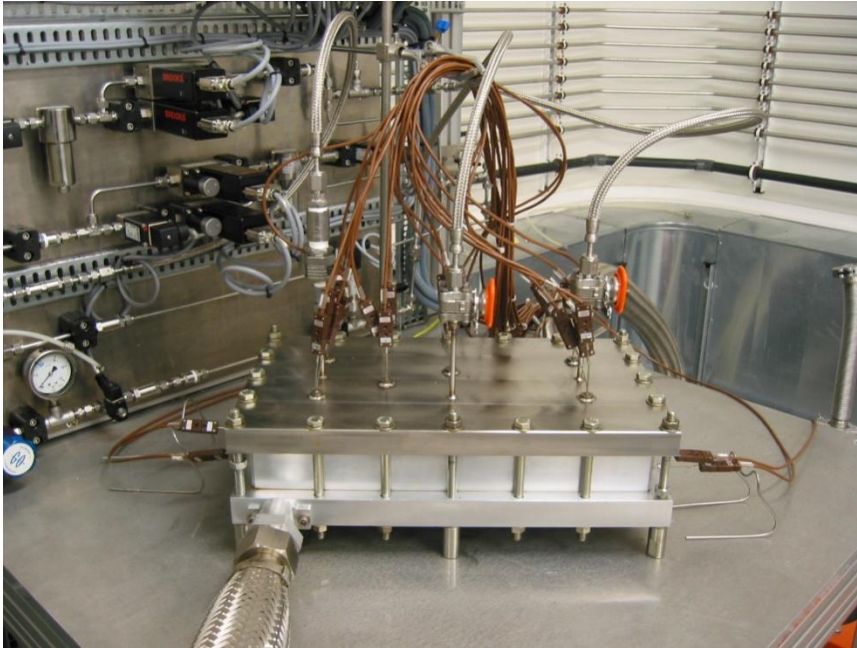
Les hydrures métalliques réversibles

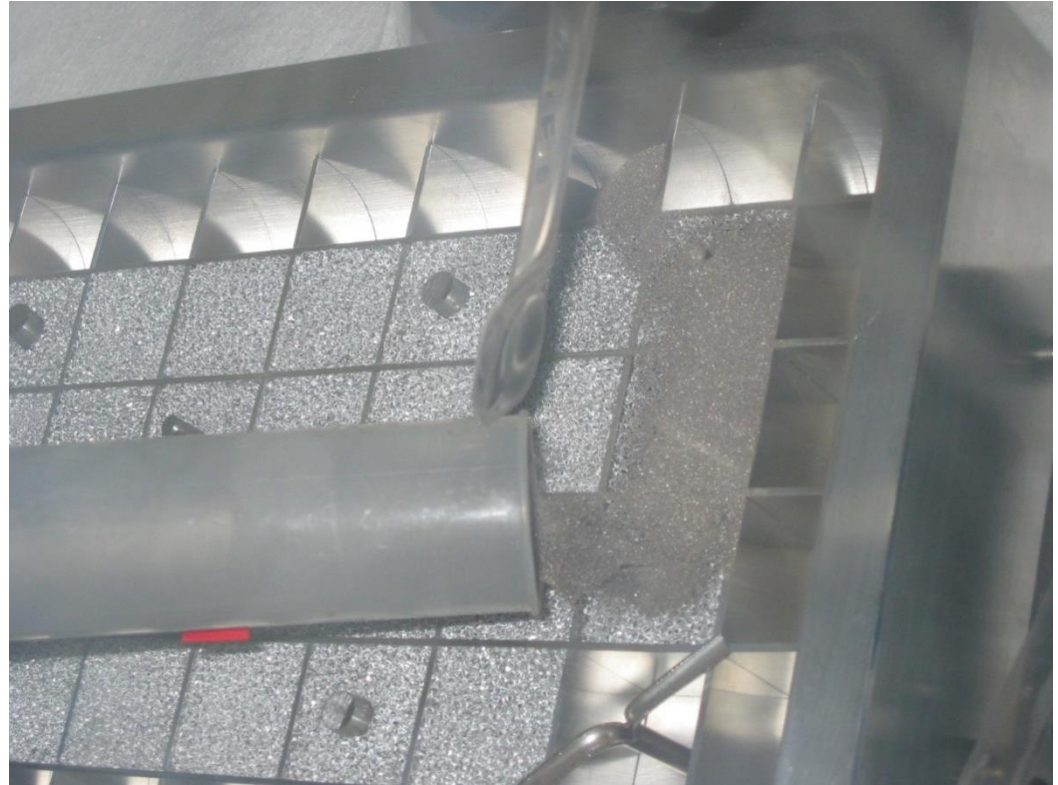
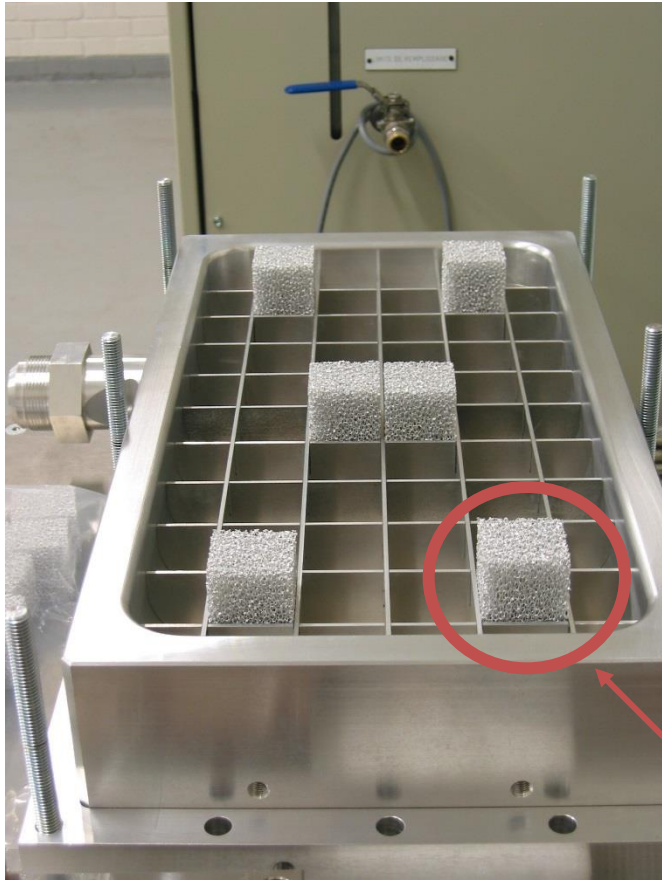
- grande capacité volumique
- sécurité (basse pression, désorption endothermique)
- hydrogène très pur



Capacité	Volumique (kg H_2 / m ³)	massique (%)
H_2 gaz 700 bar	62	100
H_2 Liq.	70	100
$LaNi_5H_6$	123	1.4
Ti-V-Cr	205	3.5
$AlNaH_4$	96	7.5
MgH_2	106	7.6

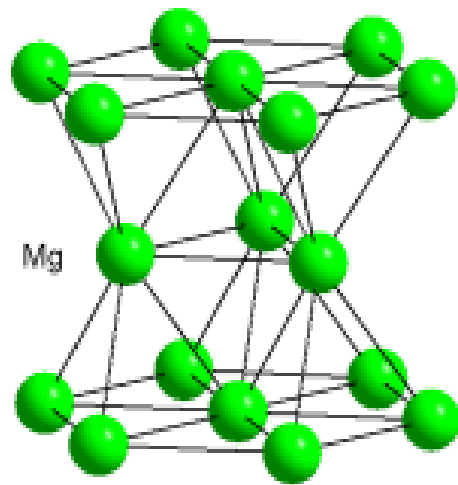
Absorption d'H₂ sur LaNi₅





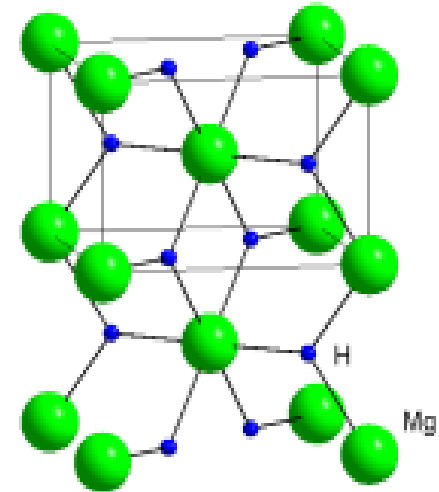
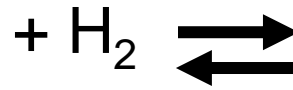
Mousse d'aluminium

Absorption d'H₂ sur le magnésium



Mg

Mg



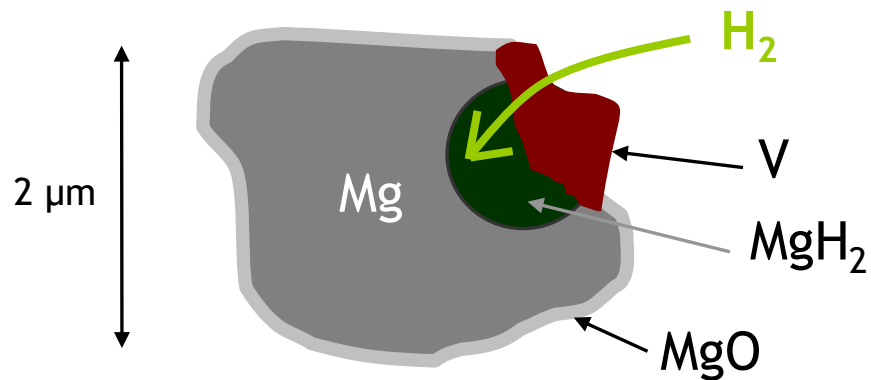
MgH₂



Production de poudre de MgH_2

Préparation par ball-milling avec des métaux de transition (V, Ti, Nb,..)

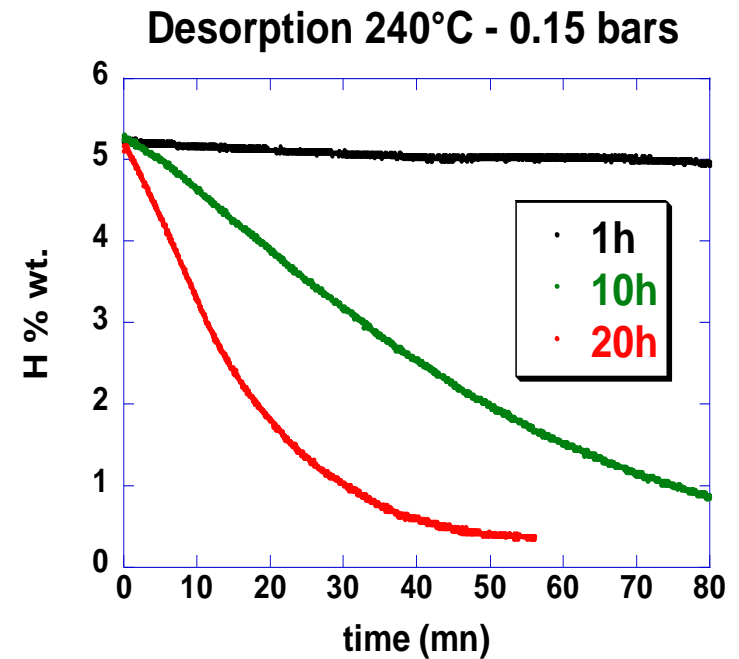
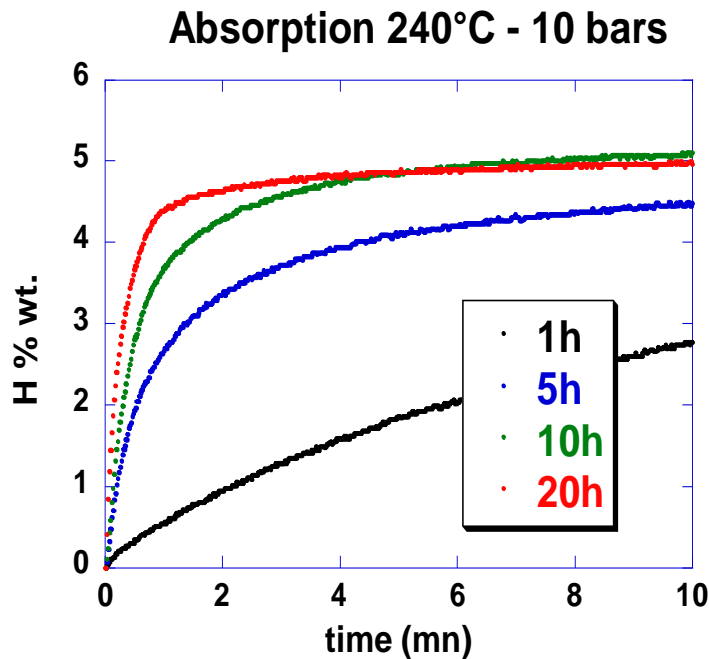
Les métaux de transition augmentent la vitesse d'absorption (G.Liang,1999)



*Large scale energetic
ZOZ ball-miller*

Influence du temps de broyage

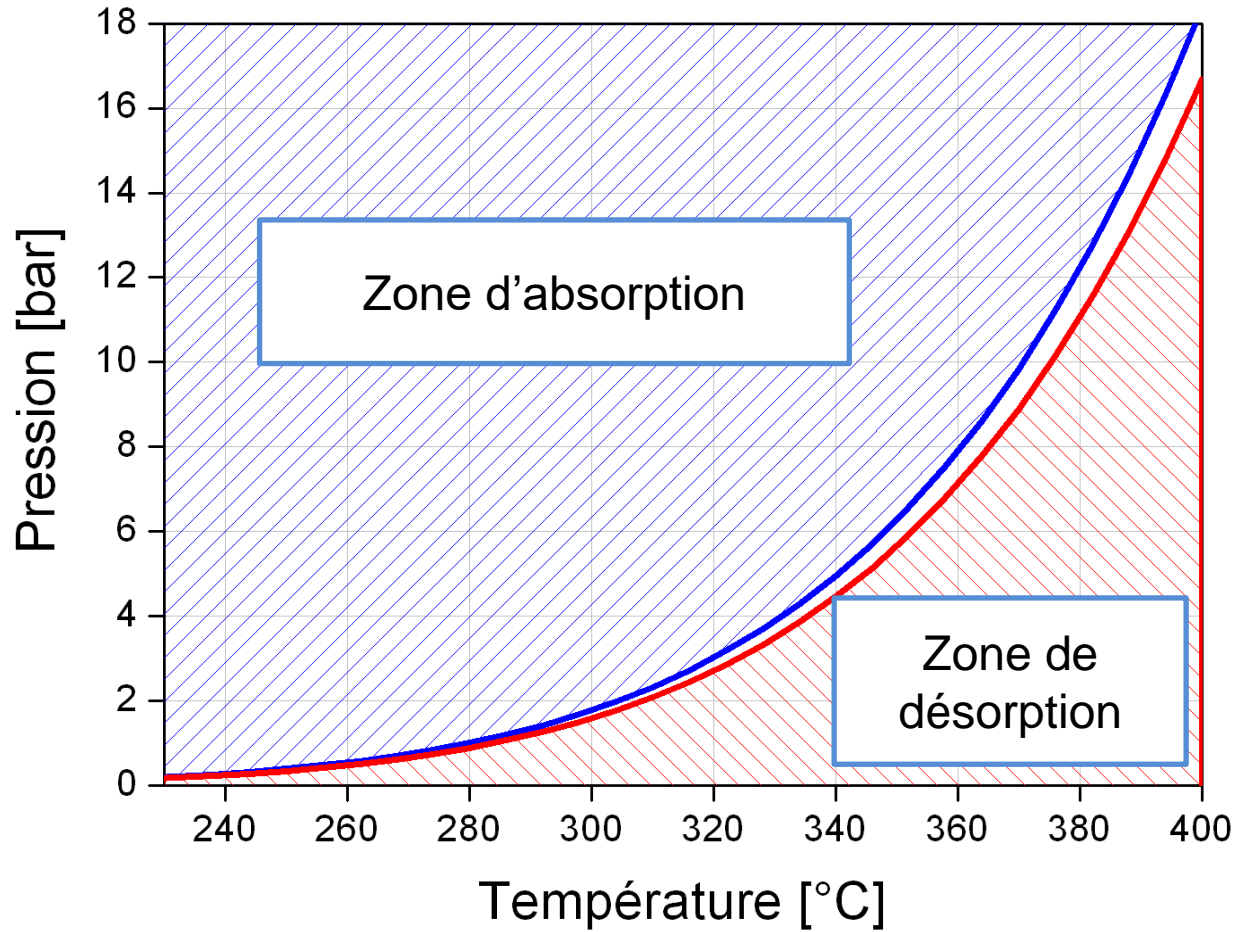
MgH₂ + 5 % at. V (40 μm)



Optimum ≈ 20 h de broyage

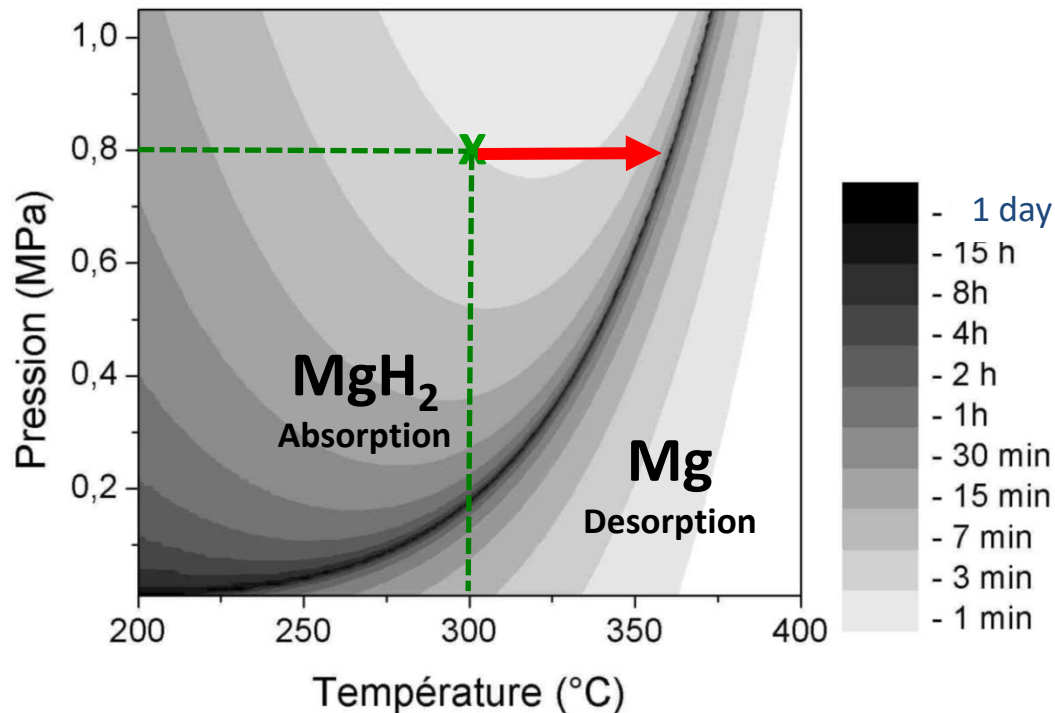
Grand impact du temps de broyage, spécialement lors de la désorption

L'équilibre Mg / MgH₂



Gestion thermique

Absorption exothermique \Rightarrow élévation soudaine de température
 \Rightarrow équilibre immédiatement atteint \Rightarrow arrêt de l'hydrogénation



Temps effectif \gg temps de cinétique en conditions isothermes

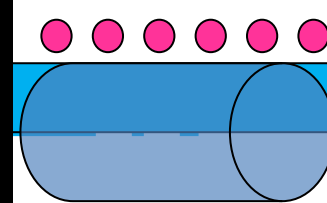
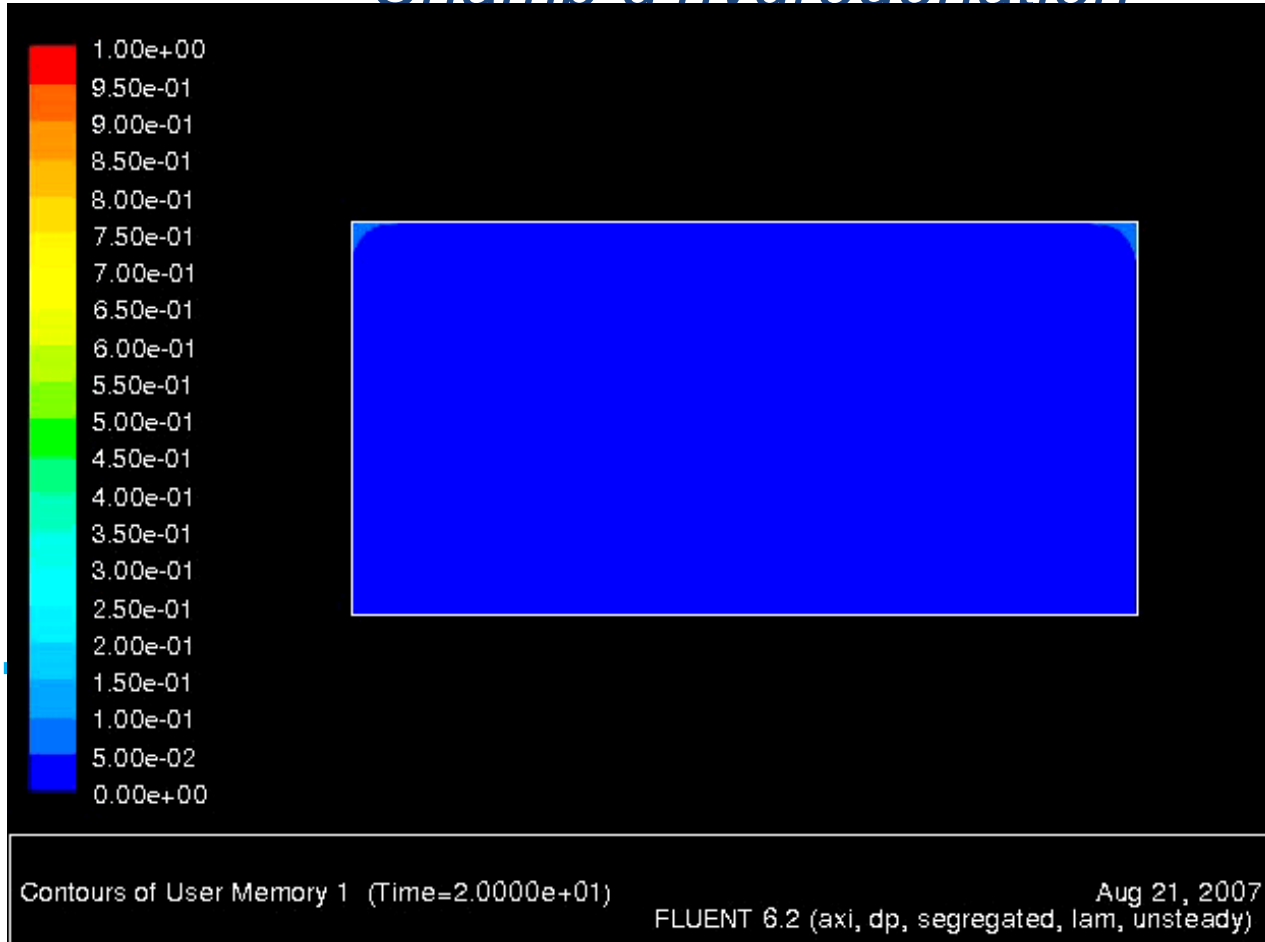
Temps de chargement directement lié à l'efficacité du transfert de chaleur

Objectif majeur = contrôler les transferts thermiques

Chargement @ 0,75 Mpa:

Champ d'hydrogénation

MgH₂



Mg

Disques compactés de MgH_2 + Graphite Naturel expansé

MgH_2 = faible conductivité thermique (< 0.25 W/m.K)



Mélange

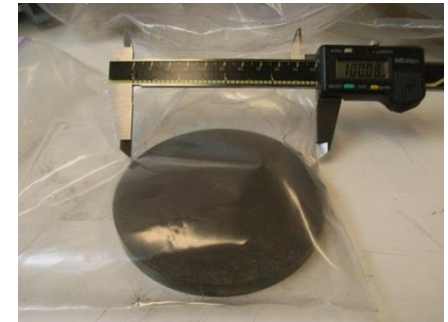
MgH_2 + 5 wt. % GNE



Compaction axiale

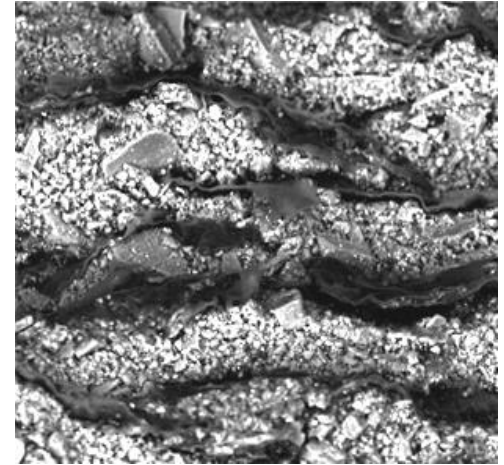
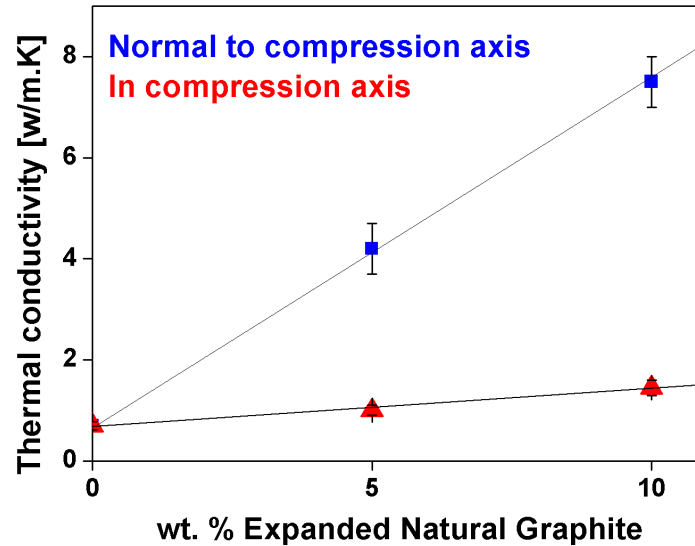
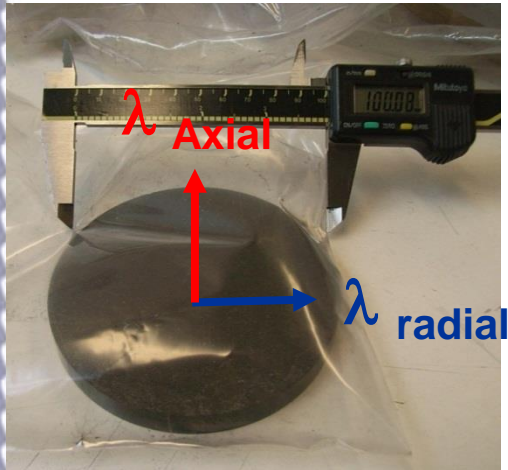


Compact Φ 100 mm
60 NI H_2



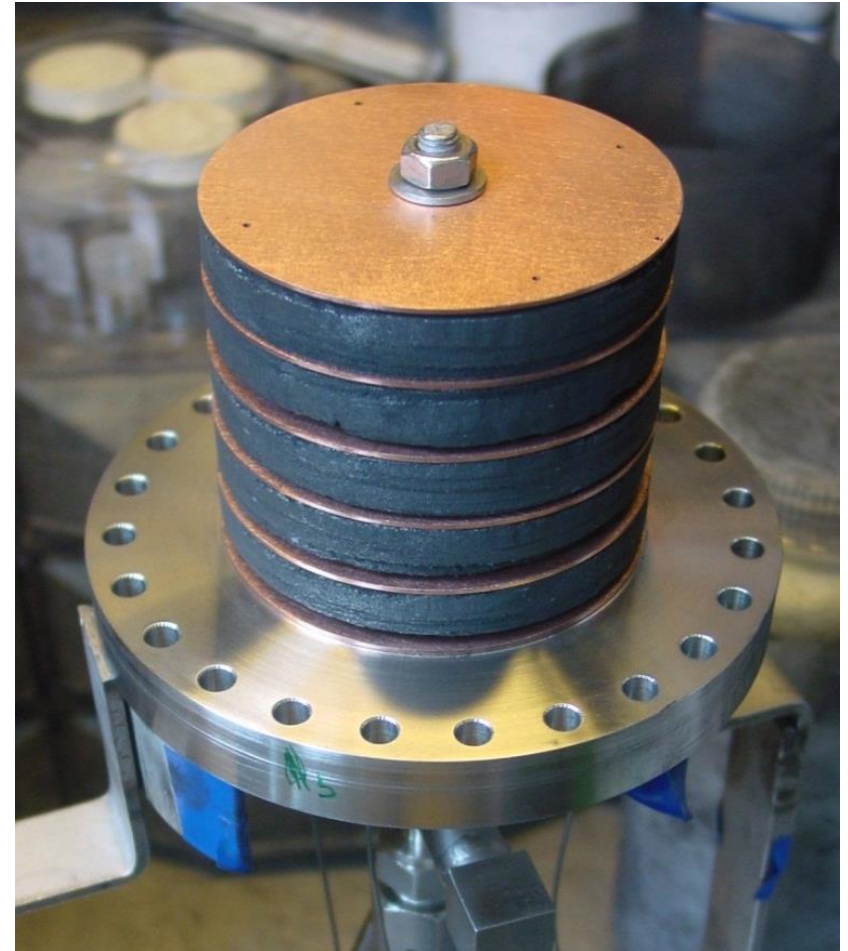
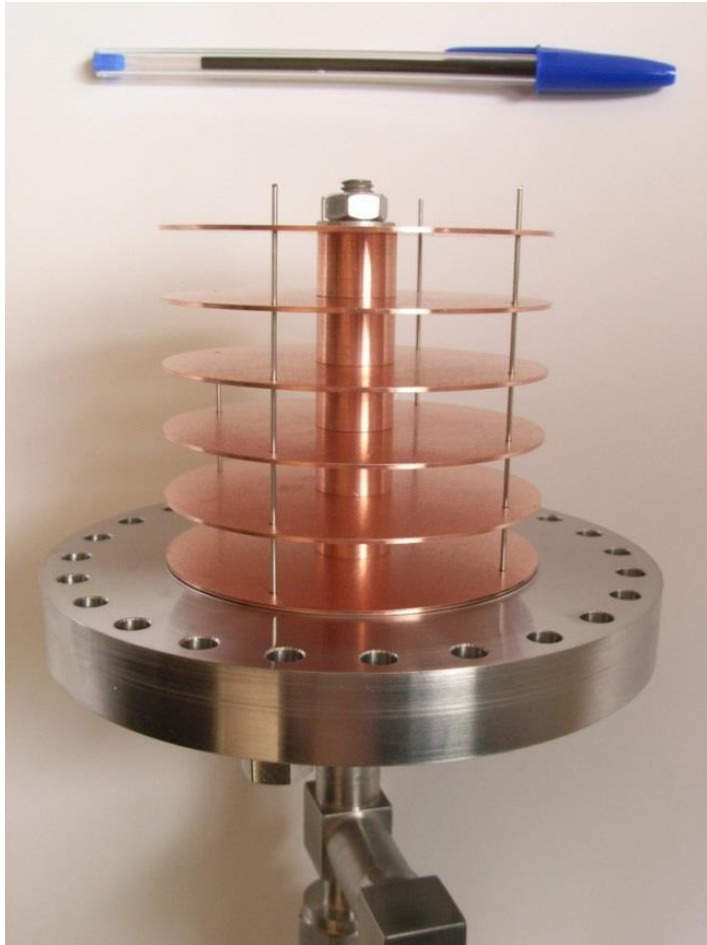
Compact Φ 300 mm
600 NI H_2

Disques compactés de MgH_2 + Graphite Naturel expansé

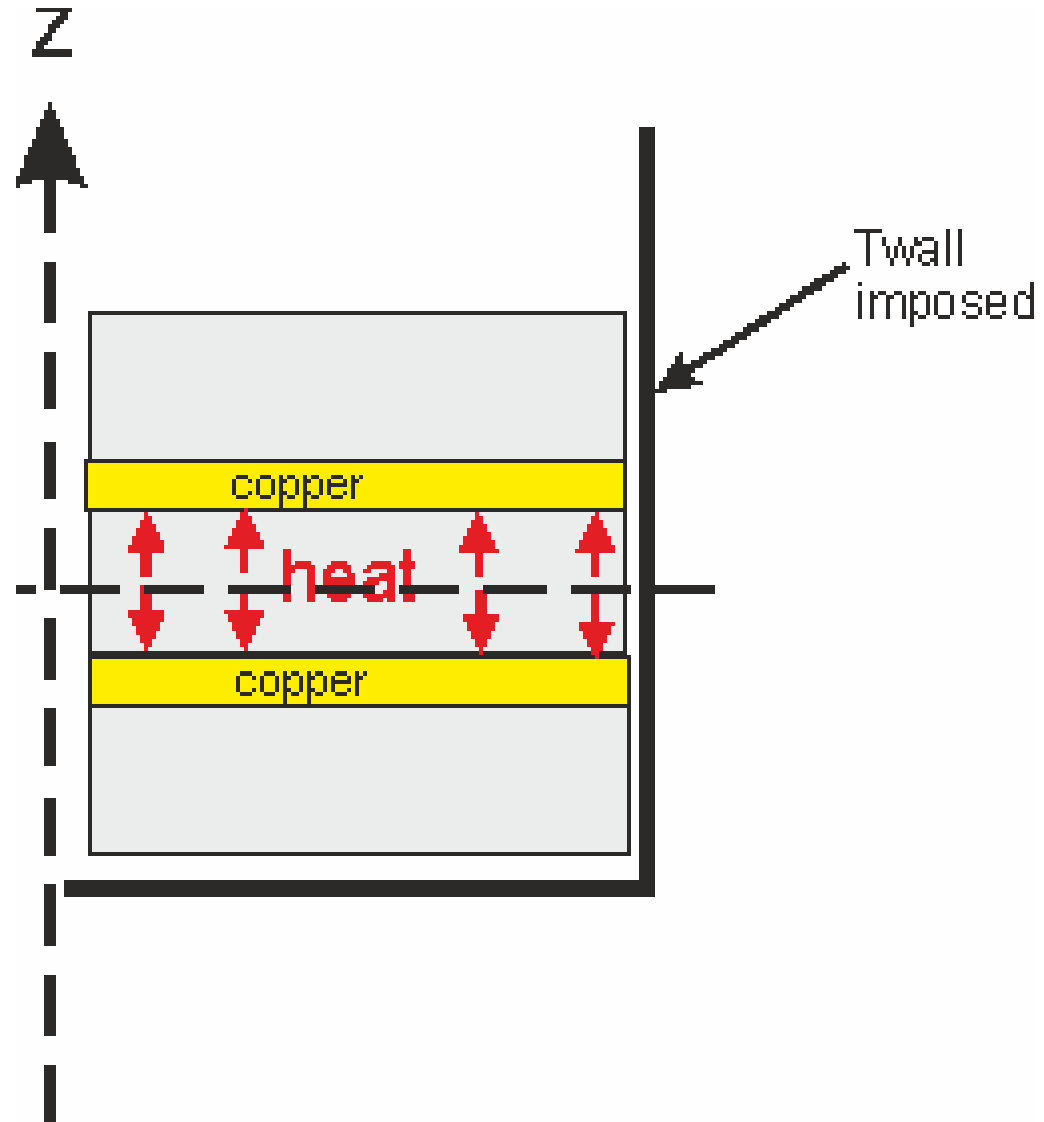
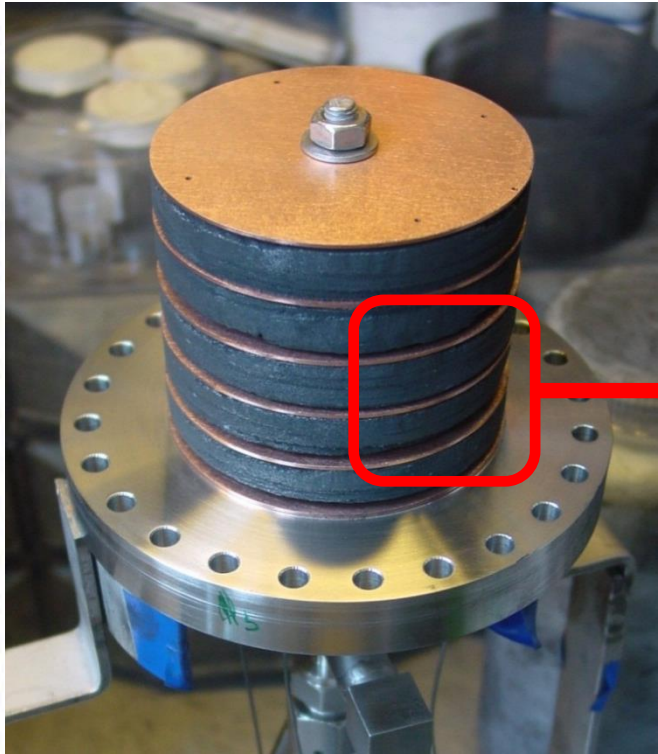


10% wt. de GNE = 30 x cond. therm. de la poudre seule

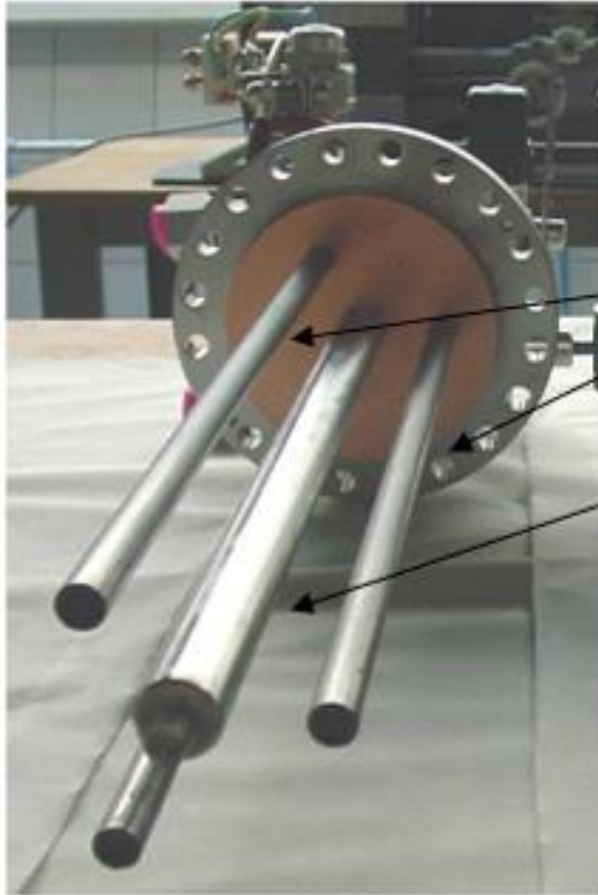
Les premiers réservoirs



Les premiers réservoirs



Les premiers réservoirs



Résistances
électriques

Tube refroidissant

Ailette

Disques



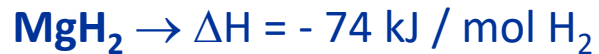
Vers un reservoir adiabatique



**empilement : 73 disks / 13 cm in diam.
10 kg MgH_2 + 5 %wt EGN
126 kg Mg-Zn-Al**

Pourquoi stocker la chaleur de desorption ?

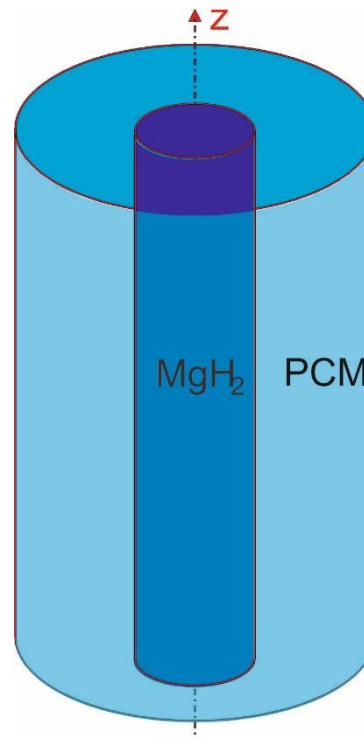
Désorption exothermique



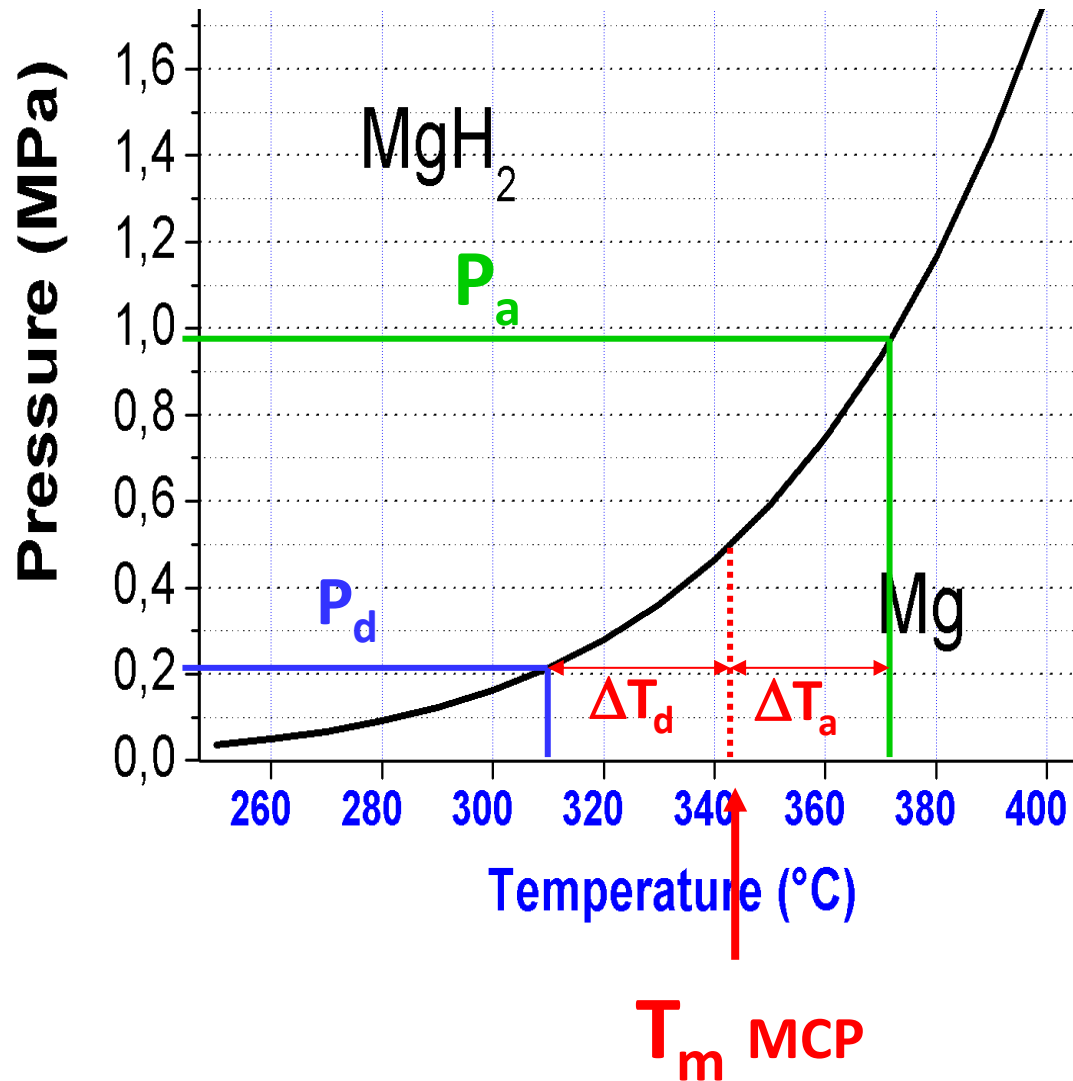
Rendement thermique < 70 %

→ Introduction d'un Matériau à Changement de Phase (MCP)

La chaleur libérée lors de l'absorption est réutilisée lors de la désorption



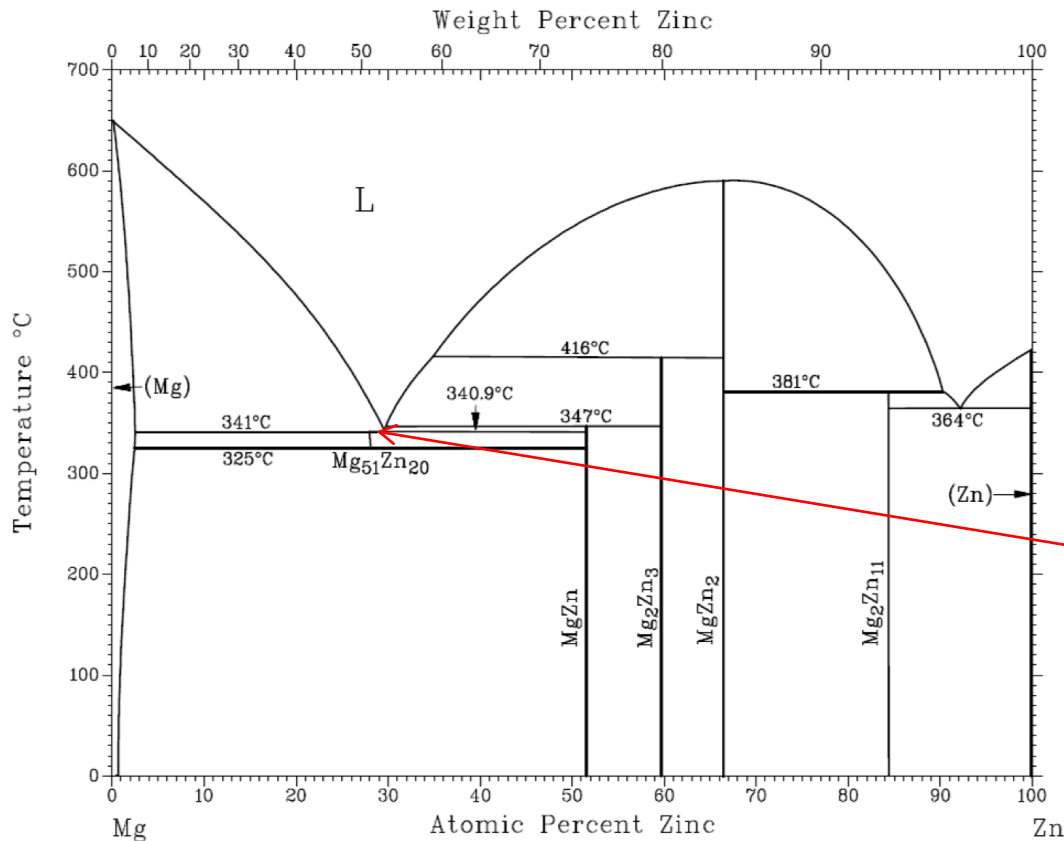
Comment choisir la température du MCP ?



Facteur limitant = λ_{MCP}

Sels fondus : grand ΔH_m ($> 230\text{J/g}$) mais faible $\lambda \approx 0,5 - 0,8 \text{ W/m.K}$

Un matériau métallique est requis



Mg₇Zn₃ Eutectic

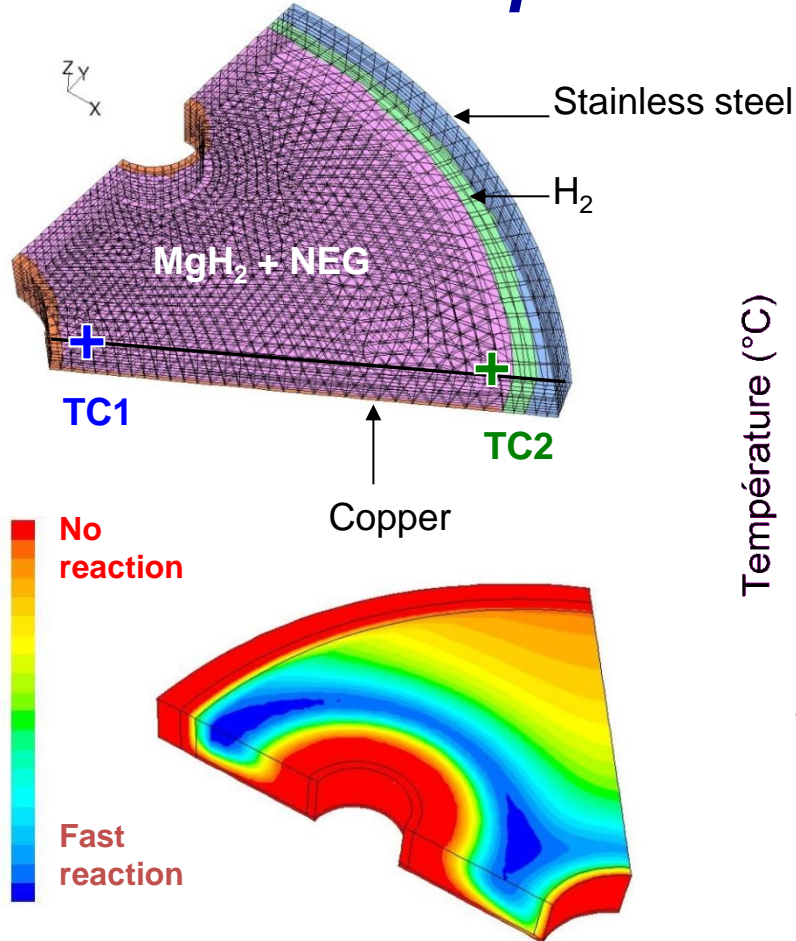
$T_m = 343 \text{ } ^\circ \text{C}$

$\lambda \approx 70 \text{ W/m.K}$

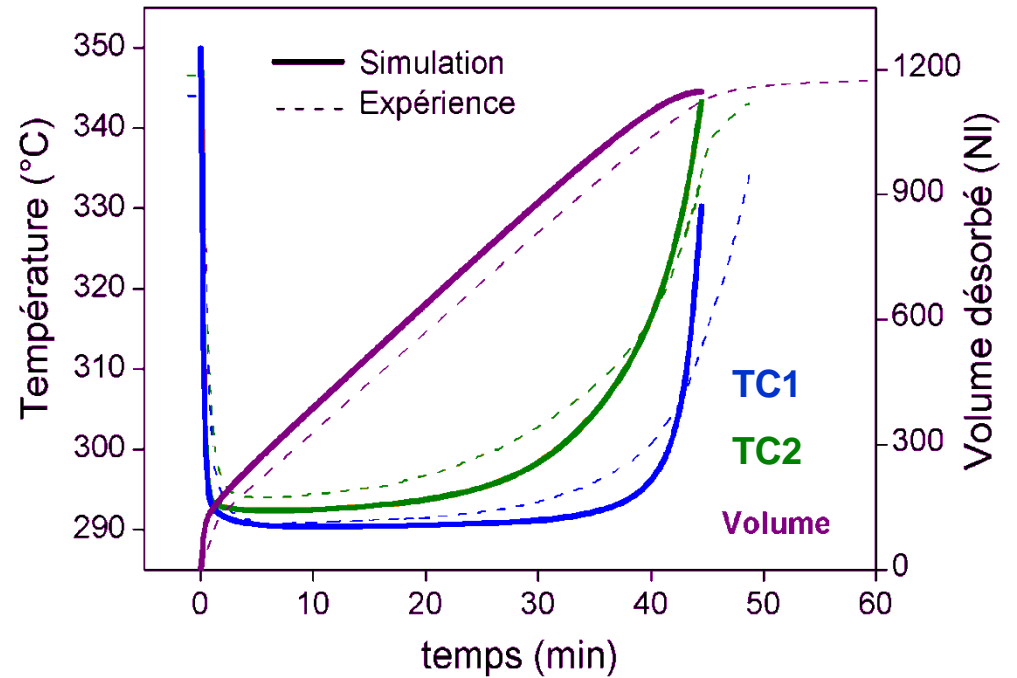
$\Delta H \approx 175 \text{ J/g}$

Modélisation 3D

Exemple d'un réservoir de 110 g H_2

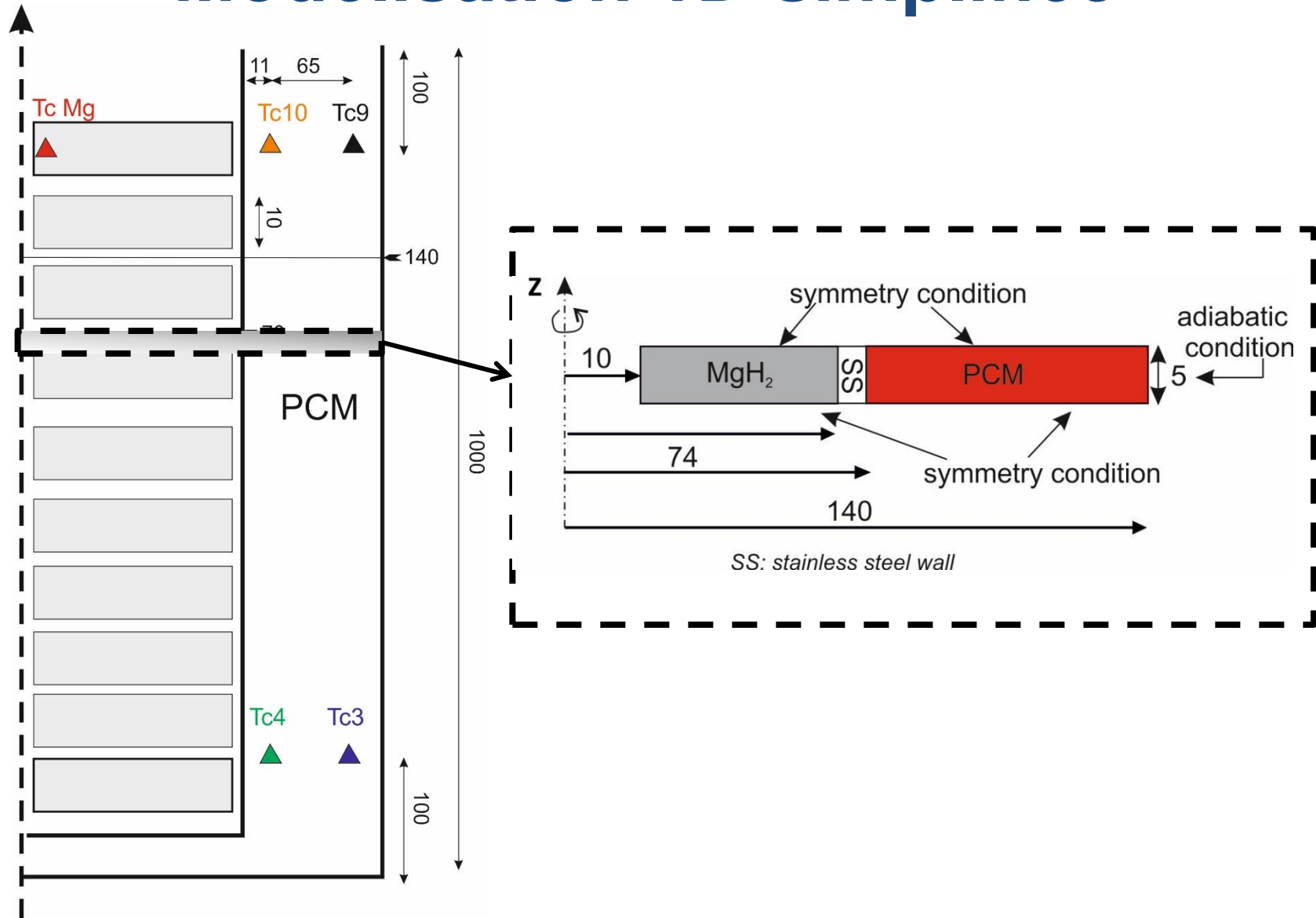


Desorption @ 350° C and 0,12 MPa



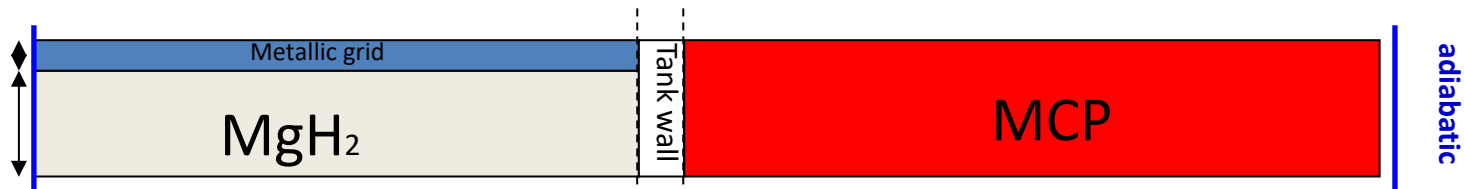
Bon accord entre expériences et modélisation

Modélisation 1D simplifiée

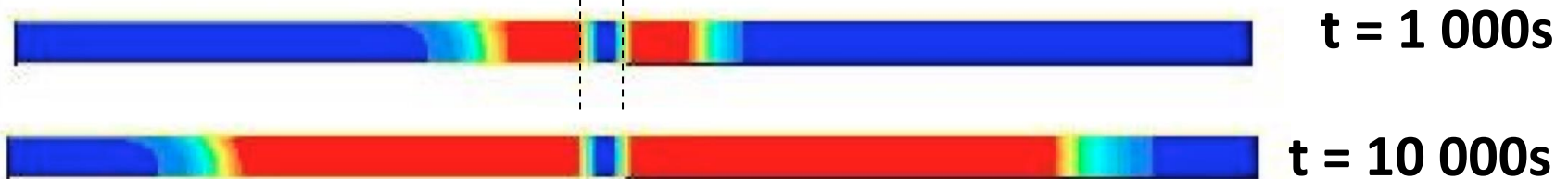


Modélisation 1D simplifiée

Modèle axisymétrique



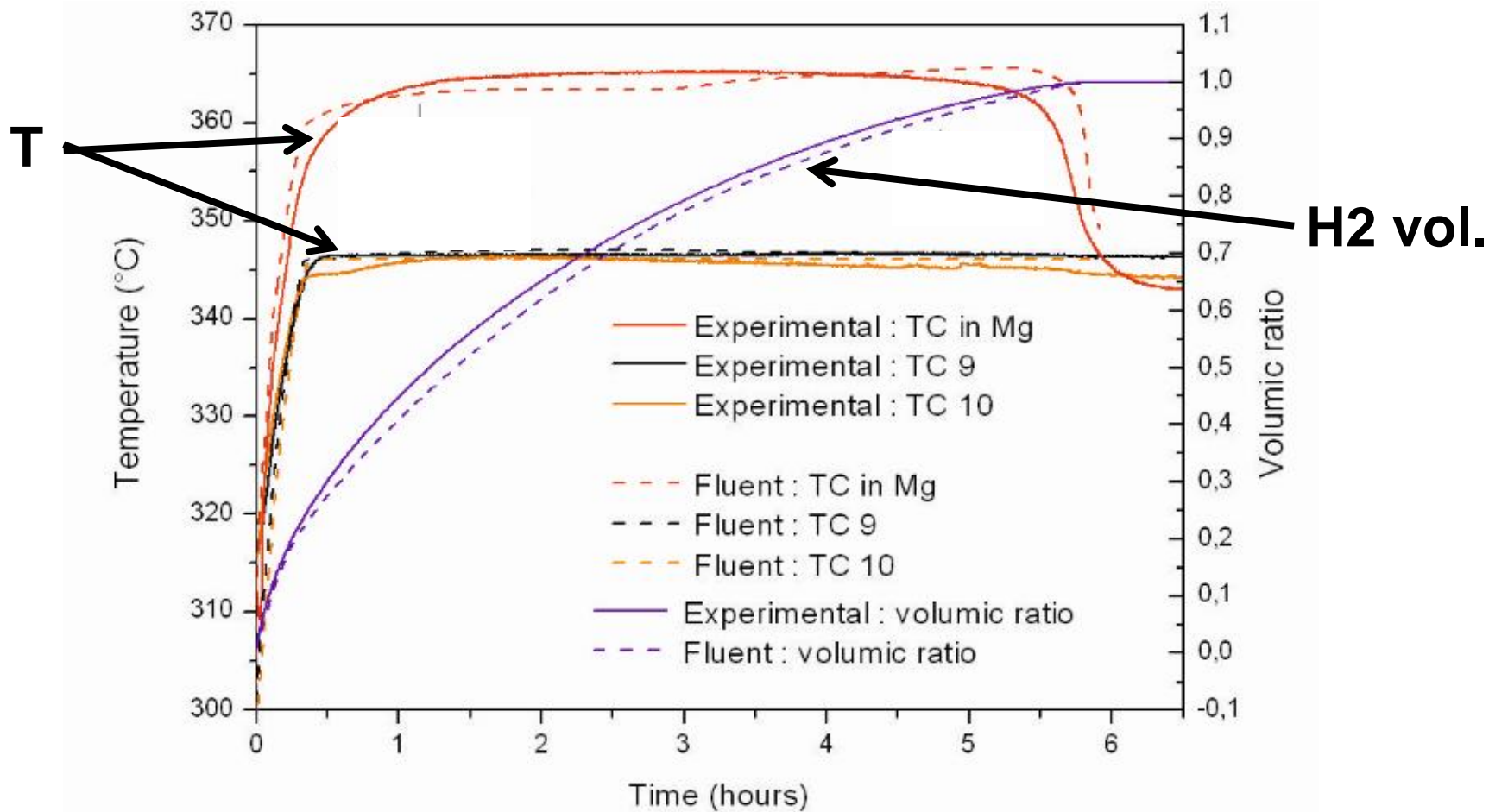
Absorption : 2 fronts of reaction



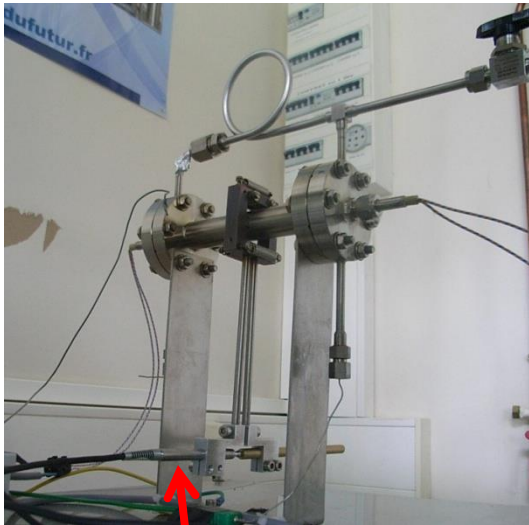
Hydriding rate

■ Mg
■ MgH₂

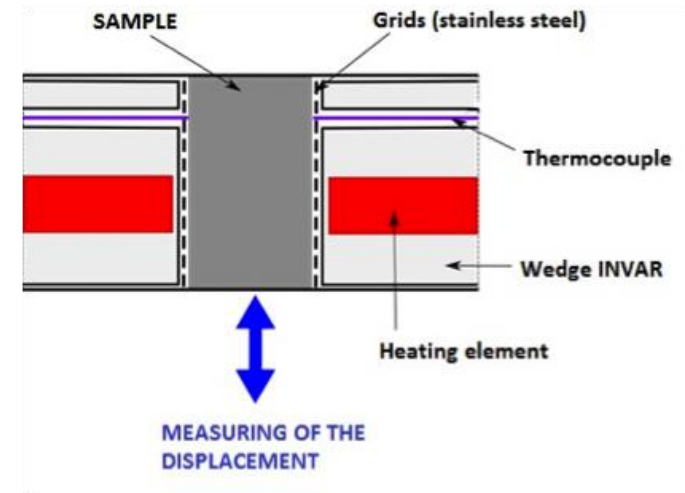
■ Solid PCM
■ Liquid PCM



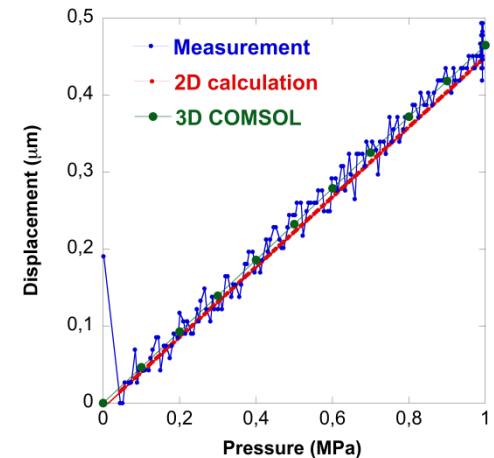
Experimental set-up



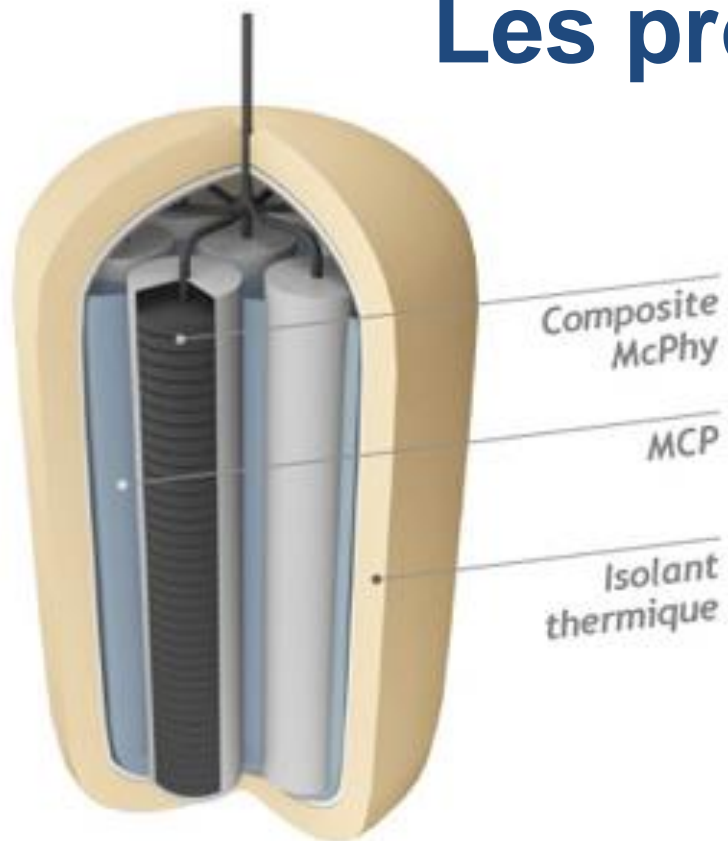
LVDT Dilatometer
:
Accuracy 0,5 μm
Amplification x 9.6



Pressure calibration of the LVDT dilatometer



Les produits McPHY





Groupes de dosage / pesage



Vue d'ensemble

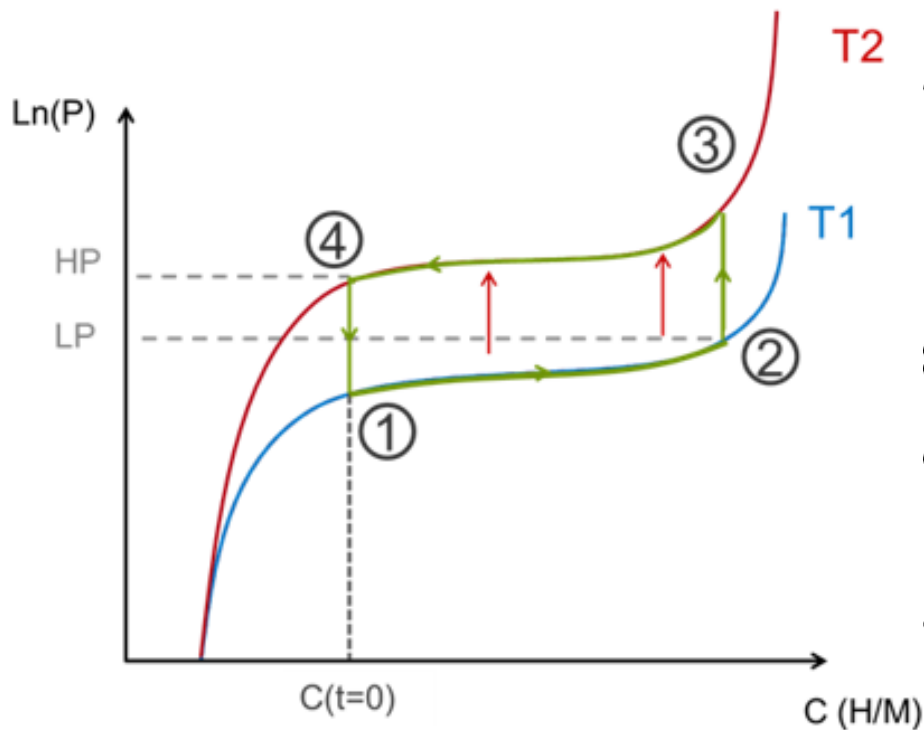


Mélangeur

Les hydrures comme compresseurs d'hydrogène

Financement Carnot Energies du Futur, collaboration CEA-LITEN/CNRS

Application visée: Compression de l'hydrogène pour les stations-services (réservoirs à 700 bars)

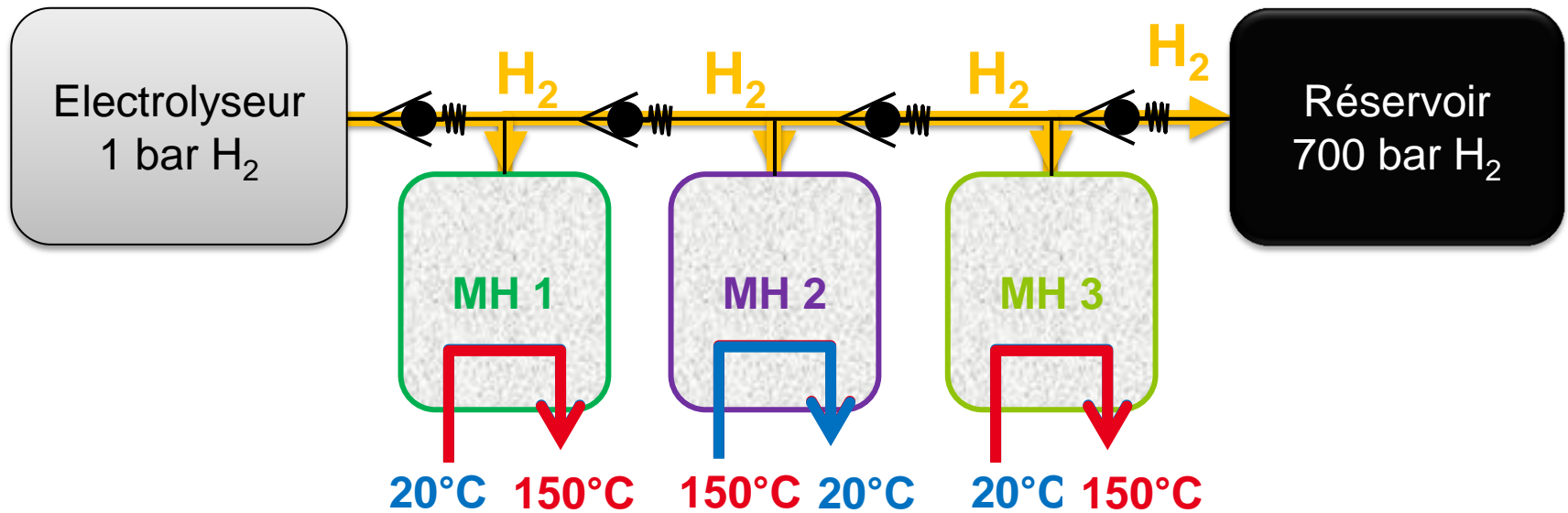


Exploitation d'un ΔT source chaude et froide

Récupération d'énergie thermique fatale comme source chaude ($<150^\circ \text{C}$)

Principe

Exemple d'une compression multi-étagée pour atteindre 700 bars



Conclusion

- Plus de 10 ans de R&D pour aboutir à une solution industriellement viable
- Large soutien régional et européen
- TRL 6 atteint grâce notamment à l'Institut Carnot « Energies du futur »
- Technologie actuellement exploitée par McPhy
- Comme pour le stockage de chaleur, le stockage d'hydrogène nécessite une recherche pluridisciplinaire incluant:
Matériaux - thermique - écoulements