

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN 2009  
OFFERT EN EXTENSION PAR L'INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

PAR  
Mostafa Tazi

Modification du banc d'essai utilisé pour évaluer les performances d'un réservoir  
d'hydrogène à base d'hydrure métallique

Avril 2009

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

## **Remerciements**

Je tiens tout d'abord, à salué chez mon directeur de recherche à la fois les qualités scientifiques et humaines. M. Jacques Goyette a dirigé ce travail avec enthousiasme, il a toujours été disponible pour résoudre aussi bien les simples problèmes techniques que pour discuter des problèmes de fond. J'aimerais qu'il sente combien ses compétences et les relations amicales que nous avons eues m'ont facilité la tâche.

Je tiens aussi a remercié, Francois Laurencelle et Francois Morin, de leur contribution et de leur collaboration à la réalisation de ce projet. Je remercie également, Maha Bhouri, pour ses discussions sur les divers phénomènes physiques reliés au réservoir à hydrogène.

Je remercie, Daniel Cossement, Ahmed Hourri et Jacques Huot de l'aide scientifique qui m'ont apportés. Ils n'ont jamais hésité à partager leur savoir et leur expérience avec moi.

## Résumé

Les performances des réservoirs d'hydrogène sont contrôlées principalement par les phénomènes de transfert de chaleur et de masse ayant lieu lors de la sorption de l'hydrogène. Une meilleure compréhension de ces phénomènes nécessite une étude de ces systèmes en marche. À l'Institut de recherche sur l'hydrogène, nous avons construit dans le passé un banc d'essai qui permet l'évaluation de ces systèmes, cependant le montage conçu initialement comporte certaines faiblesses.

L'objectif principal de ce projet de mémoire consiste à la modification mécanique et électronique de la configuration initiale du banc d'essai à fin d'améliorer ses performances. C'est pourquoi, nous avons conçu une nouvelle configuration du banc d'essai mieux adaptée à l'évaluation des réservoirs à hydrogène et plus sécuritaire. En plus, nous avons installé une nouvelle interface électronique Fieldpoint capable de gérer les divers composants du banc d'essai. L'échange des données avec le banc d'essai est réalisé à l'aide d'une application labVIEW. Pour évaluer la fiabilité de notre montage, nous avons utilisé quatre réservoirs commercialisés par Ovonic Hydrogen. Les résultats des tests d'absorption et désorption des réservoirs permettent de retrouver la capacité volumique en hydrogène des réservoirs (qui est de 900 litres) et d'évaluer exactement les vitesses de charge et de décharge des réservoirs. L'utilisation des thermocouples Type K collés aux parois des réservoirs, nous a permis d'évaluer la quantité de chaleur échangée lors de l'absorption et la désorption de l'hydrogène dans les réservoirs.

Mostafa Tazi

**Étudiant**

Jacques Goyette

**Directeur de recherche**

## Table des matières

REMERCIEMENT .....	II
RESUME.....	III
LISTE DES FIGURES.....	VII
LISTE DES TABLES .....	X
INTRODUCTION GENERALE.....	1
I. STOCKAGE SOLIDE DE L'HYDROGENE DANS LES HYDRURES METALLIQUES ET SES APPLICATIONS.....	3
INTRODUCTION.....	3
1.1 Pourquoi l'hydrogène? .....	3
1.2 Stockage de l'hydrogène .....	4
1.3 Les hydrures métalliques.....	5
1.3.1 Processus de formation des hydrures métalliques.....	6
1.3.2 Les différents types d'hydrures métalliques.....	10
1.3.2.1 Les composés intermétalliques typent AB <sub>5</sub> .....	12
1.3.2.2 Les composés typent AB .....	13
1.3.2.3 Les composés typent AB <sub>2</sub> .....	14
1.3.2.4 Résumé des alliages hydrures .....	14
1.4 Les applications basées sur les hydrures métalliques.....	15
1.4.1 Stockage à bord des véhicules.....	15
1.4.2 Batteries.....	16
1.4.3 Compresseurs chimiques.....	16
1.5 Conclusion.....	17

2. BANC D'ESSAI ET MODIFICATIONS .....	18
INTRODUCTION.....	18
2.1 Présentation du banc d'essai .....	19
2.1.1 Contrôle de débit massique (Brooks).....	20
2.1.2 Débitmètre massique à haute température .....	21
2.2 Les modifications effectuées sur le banc d'essai .....	22
2.2.1 Caractéristiques des nouvelles valves .....	26
2.3 Installation d'une nouvelle interface électronique .....	26
2.4 Conclusion.....	28
3. AUTOMATISATION ET CONTROLE DU BANC D'ESSAI .....	29
INTRODUCTION.....	29
3.1 Description du programme informatique .....	29
3.2 Interface utilisateur.....	30
3.2.1 Les commandes de contrôles.....	33
3.2.1.a Commande {absorption/désorption} .....	33
3.2.1.b Commande configuration du montage .....	35
3.2.1.c Commande enregistrement des données .....	39
3.2.1.d Commande arrêt .....	39
3.2.1.e Mesure de sécurité durant l'utilisation du réservoir.....	39
3.3 Conclusion.....	40

4. ÉVALUATION DES PERFORMANCES DU BANC D'ESSAI .....	42
INTRODUCTION.....	42
4.1 Réservoirs {Ovonics}.....	42
4.1.1 Discussions sur l'alliage qui forme la poudre des réservoirs .....	42
4.1.2 Spécifications techniques du réservoir d'hydrogène de la compagnie ( <i>Ovonics Hydrogen</i> ).....	43
4.2 Évaluations des fuites dans le système.....	44
4.3 Présentation des résultats des tests des réservoirs utilisés avec le banc d'essai.....	47
4.3.1 Test d'un réservoir .....	47
4.3.2 Tests des deux réservoirs.....	54
4.3.3 Test des trois réservoirs.....	58
4.3.4 Test des quatre réservoirs .....	61
4.4 Tableau comparatif des résultats des tests.....	65
4.5 Conclusion.....	65
CONCLUSION GENERALE .....	67
BIBLIOGRAPHIES .....	69
ANNEXES .....	70

## Liste des figures

Figure 1: Distorsion de la maille du métal par insertion de l'hydrogène.	6
Figure 2: Processus de chargement/déchargement de l'H <sub>2</sub> .	7
Figure 3: Isothermes de pression concentration de l'absorption d'H <sub>2</sub> dans un métal.	8
Figure 4: Transition de phase métal -hydrure	9
Figure 5: Courbe de Van't Hoff de différents hydrures.	11
Figure 6 : Structure du composé LaNi <sub>5</sub>	13
Figure 7: Schéma du banc d'essai dans sa première configuration.	19
Figure 8: Contrôleur du débit massique	20
Figure 9 : Débit massique à haute température	21
Figure 10: Schéma du banc d'essai après les modifications.	23
Figure 11 : Photographie du banc d'essai amélioré.	25
Figure 12 : Nouvelles valves Swagelok	26
Figure 13 : Interface utilisateur pour acquisition et contrôle des données.	31
Figure 14 : Boucle de commande d'opération du banc d'essai	34
Figure 15 : Structure du cas d'évènement {configuration du montage}.	35
Figure 16 : Programme pour contrôle manuel des instruments du banc d'essai.	37
Figure 17 : Trois boucles de contrôle des instruments du banc d'essai.	37
Figure 18 : Boucle du programme de sécurité.	40
Figure 19 : Image d'un réservoir 82G250psi.	44
Figure 20 : Taux de désorption de l'H <sub>2</sub> en fonction du temps	48
Figure 21 : Volume d'H <sub>2</sub> en fonction du temps (cas d'un réservoir)	49
Figure 22 : Débit d'hydrogène et température en fonction du temps.	50

Figure 23 : Volume d' $H_2$ en fonction du temps (cas désorption d'un réservoir.) -----	50
Figure 24 : le taux d' $H_2$ en fonction du temps -----	52
Figure 25 : Volume d' $H_2$ en fonction du temps dans le cas d'absorption d'un réservoir. -----	52
Figure 26: Température du réservoir en fonction du temps.-----	53
Figure 27 : Volume d' $H_2$ et la température vs temps (réservoir complètement vide). -----	54
Figure 28 : Le taux d'absorption en fonction du temps (cas des deux réservoirs).-----	55
Figure 29 : Volume d' $H_2$ en fonction du temps (cas des deux réservoirs).-----	55
Figure 30 : Température vs temps (cas des deux réservoirs).-----	56
Figure 31 : le taux de désorption en fonction du temps (cas des deux réservoirs)-----	56
Figure 32 : Température ( $^{\circ}C$ ) vs temps (min)(cas des deux réservoirs).-----	57
Figure 33 : Volume d' $H_2$ (l) vs temps (min)(cas de deux réservoirs).-----	57
Figure 34 : le débit d' $H_2$ en fonction du temps (cas de trois réservoirs).-----	58
Figure 35 : Le volume d' $H_2$ vs temps (cas de trois réservoirs)-----	59
Figure 36 : la température vs temps (cas de trois réservoirs).-----	59
Figure 37 : le débit d' $H_2$ Vs temps-----	60
Figure 38 : La température des trois réservoirs en fonction du temps.-----	60
Figure 39 : Volume d'hydrogène vs temps.-----	61
Figure 40 : Volume d' $H_2$ vs temps.-----	62
Figure 41 : le débit d' $H_2$ vs temps (cas de quatre réservoirs).-----	62
Figure 42 : Température vs temps (cas de quatre réservoirs).-----	63
Figure 43 : le débit d' $H_2$ vs temps (cas de quatre réservoirs).-----	63
Figure 44 : Volume d' $H_2$ vs temps-----	64
Figure 45 : Température vs temps (cas de quatre réservoirs).-----	64

Figure 46: Fichier des variables globales.	70
Figure 47: La boucle d'enregistrement des données.	71
Figure 48 : Programme qui permet de réinitialiser du temps.	71
Figure 49 : Programme de la commande arrêt.	72
Figure 50 : La commande enregistrement des données	72

## **Liste des tables**

Table 1 : liste des composés métalliques intéressants pour stockage de l'H <sub>2</sub> -----	12
Table 2: Principales caractéristiques des différentes familles d'hydrures -----	14
Table 3 : Inventaire des composants se trouvant sur le banc d'essai. -----	24
Table 4: Modules FieldPoint-----	27
Table 5 : Éléments de contrôles et de mesures se trouvant sur le banc d'essai.-----	28
Table 6: L'alliage de la poudre utilisé dans les réservoirs. -----	43
Table 7: Résumé des résultats des tests d'absorption et désorption -----	65

## **Introduction générale**

Aujourd’hui, la demande d’énergie est grande et satisfaite en majeure partie au moyen des combustibles fossiles. Par contre ces derniers sont responsables du déséquilibre climatique : leurs combustions rejettent du gaz à effet de serre dans l’atmosphère, ce qui entraîne un réchauffement de la planète.

Une alternative envisagée pour répondre à nos besoins énergétiques est l’hydrogène. L’hydrogène peut servir aussi bien comme combustible pour la production de chaleur et/ou d’électricité que comme carburant dans des véhicules, où il est utilisé soit en combustion directe dans le moteur, soit pour alimenter une pile. Son utilisation dans les piles à combustible fournirait une énergie propre et durable.

N’étant pas lui-même une source d’énergie primaire, l’hydrogène doit être fabriqué puis stocké et distribué avant son utilisation. Chacune de ces étapes représente encore aujourd’hui un véritable défi technique.

Il existe deux moyens principaux d’obtenir de l’hydrogène :

- ✓ par reformage ou gazéification de produits fossiles (gaz naturel, pétrole, charbon...) ou de produits issus de la biomasse (éthanol, par exemple)
- ✓ par voie électrolytique (à partir d’électricité d’origine hydroélectrique, nucléaire, éolienne, photovoltaïque, *etc.*)

Outre les problèmes associés à la production de l’hydrogène, il convient de savoir le stocker de façon dense et sûre. De nombreux moyens de stockage ont été envisagés pour l’hydrogène et sont actuellement en concurrence : le stockage gazeux sous pression, le stockage cryogénique sous forme liquide, et le stockage solide dans les hydrures et des matériaux adsorbants.

Les hydrures métalliques ont l’avantage de stocker l’hydrogène solide, sous de faibles pressions, leur utilisation est sécuritaire. Ils ont une densité volumique plus élevée que l’hydrogène liquide, et le grand avantage est qu’ils peuvent utiliser l’excès de chaleur générée lorsqu’ils sont couplés à un moteur de combustion interne ou une pile à combustible. Cependant, les hydrures métalliques

ont une faible densité massique, le système au complet est pesant. La recherche de nouveaux matériaux qui ont une meilleure densité massique est nécessaire.

Dans la Section 1, nous décrirons la technique de stockage solide dans les hydrures métalliques. Tout d'abord, nous commençons par définir les différentes classes d'hydrure, ensuite nous expliquerons comment les hydrures sont formés, enfin nous citerons, les principales applications basées sur les hydrures métalliques. Dans la deuxième section, nous traiterons plus en détail les modifications apportées pour améliorer les performances du banc d'essai, en tenant en compte des spécifications des opérations de chargement/déchargement de l'hydrogène. Le contrôle et l'automatisation du banc d'essai font l'objet de la Section 3. Finalement, au cours de la quatrième section, nous présentons des résultats des tests réalisés avec le banc d'essai modifié.

## Chapitre 1

### Stockage solide de l'hydrogène dans les hydrures métalliques et ses applications

#### Introduction

L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique représente une alternative prometteuse, pour remplacer les combustibles fossiles. Il permet d'une part, de réduire les émissions de gaz à effet de serre, et d'autre part de construire une réserve en énergie inépuisable l'hydrogène se trouve partout dans la nature (eau, biomasse, fossiles...) Cependant, l'hydrogène n'est pas une source primaire, mais un vecteur d'énergie, alors il doit être produit par une autre source primaire. L'hydrogène est produit par reformage à partir des combustibles fossiles (pétrole, charbon ...) ou par dissociation de l'eau (électrolyse), ensuite, il peut être utilisé pour alimenter une pile à combustible ou être brûlé directement dans un moteur à combustion interne. Entre ces deux étapes, l'hydrogène a besoin d'être stocké de façon dense et sécuritaire.

Le stockage représente donc une étape importante pour le développement de l'hydrogène. Plusieurs techniques ont été utilisées, hydrogène liquide, hydrogène sous pression, et jusqu'à présent aucune de ces techniques n'a été satisfaisante, alors on doit se tourner vers d'autres techniques plus rentables comme le stockage solide de l'hydrogène dans les hydrures métalliques.

Mais avant d'entamer la question de stockage de façon détaillée, nous voulons tout d'abord, mettre en avant les atouts et les avantages qu'offre l'hydrogène comme carburant par rapport aux sources utilisées actuellement.

#### 1.1 Pourquoi l'hydrogène?

L'intérêt immense suscité par l'hydrogène vient du fait qu'il a le meilleur rapport énergie/poids de tous les combustibles (pouvoir calorifique, PCI, de 120 MJ/kg contre 45 MJ/kg pour l'essence) d'une part, d'autre part c'est un carburant propre, sa combustion dans une pile à combustible génère de l'eau pure.

Il s'agit d'un gaz non toxique, hautement inflammable (son domaine d'inflammabilité dans l'air est compris entre 4 % vol. et 75 % vol.) Il est le plus léger des gaz (14 fois plus légers que l'air),

il se dissipe rapidement, ce dernier caractère lui confère une utilisation sécuritaire. En cas de fuite, l'hydrogène se repartit rapidement dans l'air ce qui présente moins de risques d'accumulation dans un local aéré.

En plus de son caractère sécuritaire et efficace, l'utilisation de l'hydrogène comme source alternative dans les sociétés actuelles représente un moteur de développement économique surtout dans les zones éloignées. En fait, l'hydrogène peut être produit de sources diverses et abondantes (eau, biomasse, vent, *etc.*), ce qui permet une grande indépendance en termes de zones d'approvisionnements et une distribution mieux équilibrée des ressources. Ces atouts devraient en entraîner entre autres une disponibilité régulière et un prix stable.

En résumé, les avantages qu'offre l'hydrogène en font un vecteur d'énergie attrayant pour différentes applications stationnaires et mobiles. Cependant, il ne s'agit pas d'un combustible à usage simple. Des mesures de précautions sont indispensables lors de sa manipulation. C'est pourquoi un stockage efficace est une étape essentielle du développement de l'hydrogène pour qu'il puisse être consommé par l'utilisateur en toute sécurité.

## 1.2 Stockage de l'hydrogène

L'utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie, en particulier comme carburant pour les automobiles, suppose que l'on soit en mesure de le stocker de manière aussi efficace, banale et sûre que l'essence liquide. Cependant, lorsque l'on se propose d'utiliser la liquéfaction pour stocker l'hydrogène, on est confronté aux difficultés de mise en œuvre résultant de la très basse température de 20 K à laquelle, l'hydrogène est liquide sous la pression atmosphérique.

La compression est plus aisée à mettre en œuvre, mais alors la faible densité de l'hydrogène gazeux rend le procédé moins performant que la liquéfaction. Pour surmonter ce dilemme, l'hydrogène peut être piégé dans des structures métalliques par combinaison chimique pour former des hydrures métalliques.

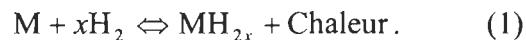
Ces derniers ont l'avantage de stocker l'hydrogène solide, sous des pressions et températures modérées, l'énergie nécessaire dans ce cas est faible comparée au stockage liquide ou sous-pression, et encore les hydrures ont un aspect relativement sécuritaire. En cas de fuite ou de

rupture des réacteurs d'hydrogène, l'échappement du gaz d'hydrogène s'arrête tout seul du fait que la désorption de l'hydrogène est endothermique et a besoin de source de chaleur externe pour continuer à désorber.

De nombreux métaux et composés intermétalliques ont la propriété de stocker l'hydrogène avec de bonnes propriétés en termes de sécurité, de rendement énergétique et de stockage à long terme. Cependant, pour pouvoir répondre aux applications, ils doivent présenter une grande capacité, une bonne réversibilité et une grande réactivité.

### 1.3 Les hydrures métalliques

Certains métaux ou alliages ont la propriété de réagir spontanément avec l'hydrogène, selon la forme suivante :



Le produit obtenu de cette réaction, est un hydrure métallique plus la chaleur. (Réaction exothermique). Les hydrures sont classés en trois catégories, selon la nature de la liaison de l'hydrogène avec le métal, on trouve les hydrures ioniques, covalents et métalliques.

Les hydrures ioniques sont fortement exothermiques, très stables et sont formés par les éléments du (groupe IA et IIA), des exemples d'hydrures ioniques sont LiH et CaH<sub>2</sub>, dans ces composés les atomes du métal existent comme des cations M<sup>+</sup> et l'hydrogène comme anion H<sup>-</sup>.

Les hydrures covalents sont formés par l'hydrogène et des éléments non-métaux, dans ce cas les éléments d'électronégativité similaire partagent une paire d'électrons. En général, les hydrures covalents ont un point de fusion très faible, alors la majorité est liquide ou gazeuse à la température ambiante, ceux qui sont solides sont thermiquement instables. Comme hydrures covalents, on trouve molécule de l'eau H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S et SiH<sub>4</sub>, méthane, etc.

Dans les hydrures métalliques, l'hydrogène se comporte comme un métal. En occupant les sites interstitiels disponibles dans la structure cristalline du métal, l'interaction de l'hydrogène avec les atomes qui l'entourent engendre une distorsion dans la structure de l'alliage. Une expansion du

volume de la maille du cristal est estimée égale dans le plus part des hydrures à environ 10 % vol. à 20 % vol [2] (voir Figure 1).

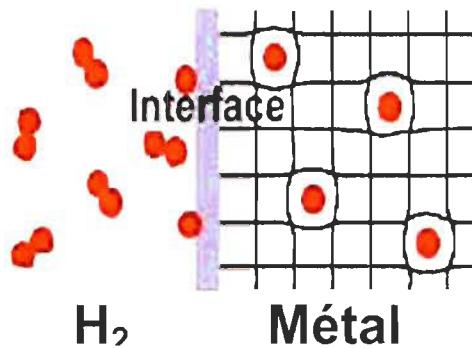


Figure 1: Distorsion de la maille du métal par insertion de l'hydrogène.

### 1.3.1 Processus de formation des hydrures métalliques

Le processus d'hydruration d'un composé intermétallique est une réaction exothermique. Il est décrit par une combinaison directe du composé intermétallique et l'hydrogène, selon les étapes suivantes :

1. Transport du gaz d'hydrogène entre les pores;
2. Adsorption des molécules d'hydrogène sur la surface ;
3. Chemisorption et dissociation des molécules d'hydrogène en atomes;
4. Diffusion des atomes d'hydrogène dans la phase solide;
5. Formation de l'hydrure.

Ces différentes étapes peuvent être traitées comme successives ou simultanées. Pour ce qui est du processus de désorption, il peut être décrit simplement comme étant l'inverse du mécanisme d'absorption qui vient d'être décrit.

La Figure 2 représente ce processus de chargement/déchargement de l'hydrogène dans un réservoir à hydrure, le composé métallique ou alliage contenu dans le réservoir est généralement sous forme de poudre, plus ou moins compactée.

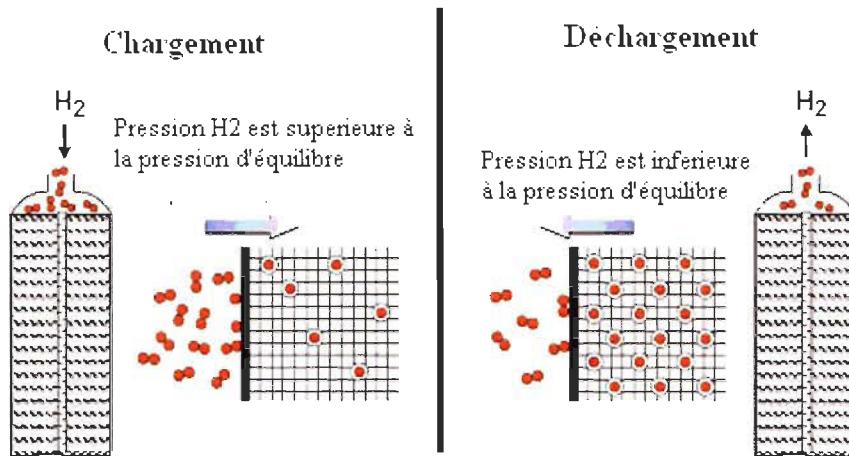
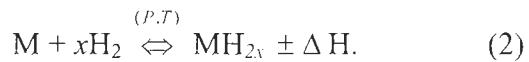


Figure 2: Processus de chargement/déchargement de l'H<sub>2</sub>. [6]

La réaction réversible décrivant ce processus est la suivante :



L'Equation (2) montre que le métal ou l'intermétallique (M) peut réagir avec l'hydrogène pour former un hydrure et que l'hydrure peut se dissocier pour reformer le métal et l'hydrogène gazeux, selon les conditions de température et de pression.

Pour mieux comprendre cette réaction, on utilise souvent les diagrammes de PCT (Pression-Concentration-Température). Ce sont des outils thermodynamiques reliant la pression d'équilibre d'H<sub>2</sub>, la composition (quantité d'hydrogène absorbée) et la température. La Figure 3 présente un exemple de courbe (PCT).

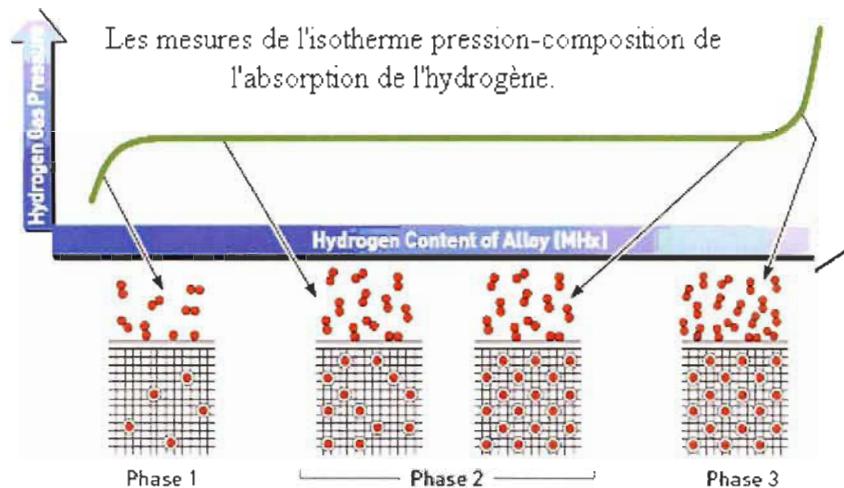


Figure 3: Isothermes de pression concentration de l'absorption d' $H_2$  dans un métal. [6]

Trois phases se distinguent sur cette courbe :

Une phase  $\alpha$  représentée par Phase 1 sur la courbe, cette phase est caractérisée par la dissolution de l'hydrogène solide dans la matrice du matériau.

Une phase  $\beta$  représentée à droite de la courbe par Phase 3, cette phase est caractérisée par la dissolution de l'hydrogène dans l'hydrure métallique.

La région entre les deux phases est une région de coexistence des deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  ou encore domaine de non-miscibilité entre l'hydrogène et le métal. Elle est représentée sur la courbe par Phase 2. Dans cette région, la phase  $\alpha$  se transforme progressivement en phase  $\beta$ , durant l'absorption et l'inverse se produit durant la désorption. Le schéma de la Figure 4 illustre cette transformation.

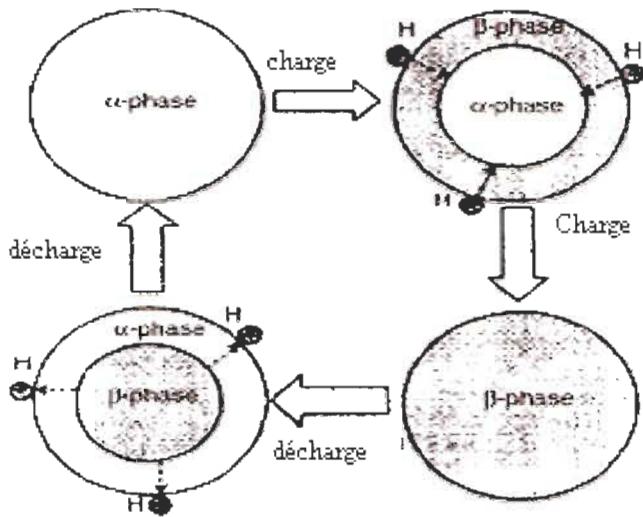


Figure 4: Transition de phase métal -hydrure

Au cours de ce processus de transformation, entre les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ , la pression de l'hydrogène appelée pression d'équilibre ( $P_{eq}$ ) reste constante alors que la concentration de l'hydrogène dans le métal varie considérablement. La capacité massique réversible de l'hydrogène dans le métal est évaluée à travers la courbe (PCT), elle correspond à la longueur de la phase de coexistence de la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$ .

La variation de la pression d'équilibre  $P_{eq}$  en fonction de la température  $T$  est décrite par l'équation de Van't Hoff :

$$\ln\left[\frac{P_{eq}}{P_{eq}^0}\right] = \frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R} \quad (3)$$

où,  $P_{eq}^0$  étant la pression d'équilibre de l'hydrogène à température ambiante (20 °C). Cette relation entre la pression d'équilibre et la température est d'une nécessité impérieuse, il nous permet d'évaluer la variation de l'enthalpie  $\Delta H$  et de l'entropie  $\Delta S$  de l'hydrure.

La variation d'entropie est approximativement la même pour tous les systèmes métal – hydrogène, du fait qu'il dépend principalement du changement de phase que subissent les

molécules du gaz d'hydrogène lorsqu'elles sont intercalées dans la structure du métal sous forme solide.

La variation d'enthalpie  $\Delta H$  représente la quantité de chaleur générée par le système (poudre) durant l'absorption, il caractérise le degré du lien dans la structure du matériau, plus  $\Delta H$  est grand plus l'hydrure composé est stable. La connaissance de cette variable (l'enthalpie de formation de l'hydrure) est d'une utilité majeure, il nous permet de mieux gérer l'échange de chaleur durant l'absorption et la désorption de l'hydrogène. En fait, la quantité de chaleur nécessaire pour décharger l'hydrogène d'un réservoir est la même que celle générée par le système durant le chargement.

Plusieurs modèles empiriques ont été capables d'estimer la stabilité (calculer  $\Delta H$ ) et la concentration en hydrogène dans l'hydrure intermétallique. En fait, la quantité maximale d'hydrogène dans une phase hydrure est donnée par le nombre de sites intersticiels disponibles dans un composé intermétallique. Cependant, l'interaction de l'hydrogène avec la structure électronique du métal est souvent plus complexe. La structure électronique du métal change durant la transition de phase et les calculs théoriques de la stabilité de l'hydrure deviennent plus compliqués.

### 1.3.2 Les différents types d'hydrures métalliques

L'hydrogène est un élément très réactif; il réagit avec la majorité des métaux et composés métalliques; la réaction se produit cependant, à des conditions de pression et température souvent élevées. La Figure 5 montre le domaine d'absorption pour une partie des éléments chimiques.

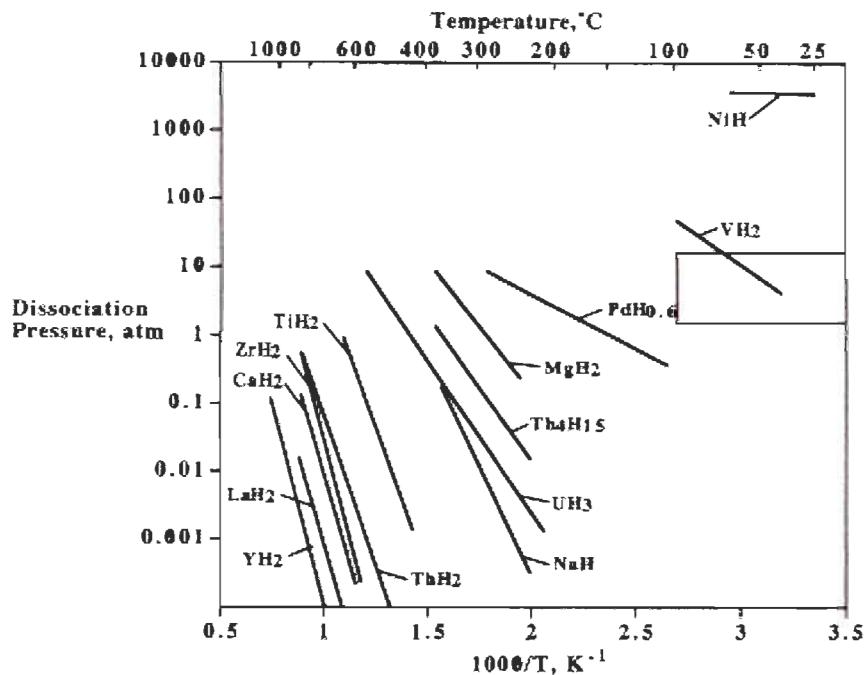


Figure 5: Courbe de Van't Hoff de différents hydrures.[3]

On remarque qu'il n'y a que le vanadium, qui a une pression et une température de décomposition proche de la pression ambiante, et que le reste des éléments chimique ne remplit pas cette condition. L'utilisation de ces hydrures dans des conditions convenables pour des applications industrielles ne sera possible que dans la mesure où l'on peut adapter leurs propriétés physico-chimiques à la demande.

Généralement, on choisit des éléments qui ont une meilleure affinité à l'hydrogène (hydrures stables), on les combine avec des éléments ayant une faible affinité à l'hydrogène (hydrures instables), le composé résultant forme un hydrure intermédiaire de propriétés thermodynamiques meilleures.

Plusieurs familles de composés intermétalliques sont formées de cette façon, l'exemple le mieux connu est la combinaison du lanthane avec le nickel. L'hydrure lanthane ( $\text{LaH}_2$ ) se forme à une température de 25 °C (à une pression calculée d'après la courbe de van't Hoff de  $P_d = 3 \cdot 10^{-29}$  atm) et une enthalpie de formation  $\Delta H_f = -208 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{H}_2$ .[3] L'hydrure nickel ( $\text{NiH}$ ) se forme à une température de 25 °C et une pression d'équilibre  $P_d = 3400$  atm et  $\Delta H_f = -8.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{H}_2$ . Alors

que, l'hydrure lanthane nickel ( $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ ) se forme à la température de 25 °C (température ambiante) et une pression d'équilibre proche de l'atmosphère  $P_d = 1.6 \text{ atm}$  et  $\Delta H_f = -30.9 \text{ kJ.mol}^{-1}\text{H}_2$  [3]. Cette possibilité d'associer deux éléments qui s'hydrure de façons extrêmement différentes a permis de former des hydrures réversibles. Dans la Table 1, on liste une partie de ces composés intermétalliques.

Table 1 : liste des composés métalliques intéressants pour stockage de l' $\text{H}_2$

<b>Composé intermétallique</b>	<b>Exemple</b>	<b>Structure</b>
$\text{AB}_5$	$\text{LaNi}_5$	hexagonale
$\text{AB}_2$	$\text{ZrV}_2, \text{ZrMn}_2, \text{TiMn}_2$	Hexagonale ou cubique
$\text{AB}_3$	$\text{CeNi}_3, \text{YFe}_3$	Hexagonale
$\text{A}_2\text{B}_7$	$\text{Y}_2\text{Ni}_7, \text{Th}_2\text{Fe}_7$	Hexagonale
$\text{AB}$	$\text{TiFe}, \text{ZrNi}$	Cubique, type $\text{CsCl}$ ou $\text{CrB}$
$\text{A}_2\text{B}$	$\text{Mg}_2\text{Ni}, \text{Ti}_2\text{Ni}$	cubique

### 1.3.2.1 Les composés intermétalliques de type $\text{AB}_5$

L'exemple le plus important de cette classe est  $\text{LaNi}_5$ .  $\text{LaNi}_5$  peut aisément être substitué par tout les éléments de terres rares en toute portion sur le site A et le manganèse, le fer, le cuivre, l'aluminium sur le site B dans des portions assez importantes (voir Figure 6). Ceci permet de faire varier la pression d'équilibre de formation de la phase hydrure dans les gammes allant de  $10^{-3} \text{ atm}$  à plus de 10 atm à une température ambiante.

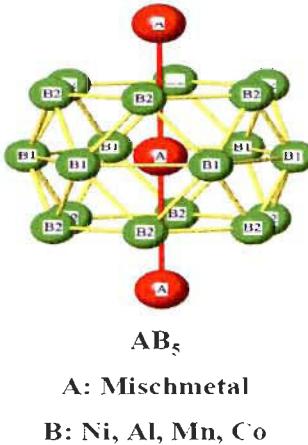


Figure 6 : Structure du composé  $\text{LaNi}_5$

L’élément mischmétal dans la Figure 6, représente un alliage composé d’éléments de terres rares avec des concentrations variées.

Le principal problème qu’a posé ce type de matériau a été sa médiocre cyclabilité (50 cycles à 80 % de capacité massique de l’ $\text{H}_2$  dans le composé  $\text{LaNi}_5$ ) [4]. Cependant, plusieurs travaux ont permis de trouver des explications et des solutions à ce phénomène.

En effet, la faible cyclabilité de l’alliage  $\text{LaNi}_5$  est due principalement à l’expansion et à la contraction du matériau sous l’effet d’absorption et désorption de l’hydrogène. La substitution du lanthane par le néodyme (Nd) et du nickel par le cobalt (Co) a permis une amélioration considérable de la cyclabilité du composé métallique [4].

Cependant, ces types de composés  $\text{AB}_5$  ont une capacité massique limitée (exemple  $\sim 1.4\%$  pour  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ ). Pour cette raison, nous devons nous tourner vers d’autres familles qui présentent des capacités théoriques plus importantes bien que leurs mises en œuvre, soit moins aisées.

### 1.3.2.2 Les composés de type AB

Les composés de type AB absorbant l’hydrogène sont  $\text{TiFe}$ ,  $\text{TiNi}$ ,  $\text{ZrCo}$ ,  $\text{ZrNi}\dots$ . Leur capacité atomique en réaction solide gaz est comprise entre 2 et 3 atomes d’hydrogène par mole. Ce sont des composés qui cristallisent dans des structures  $\text{CsCl}$  (cubique) ou  $\text{CrB}$  (orthorhombique). Mis à part  $\text{TiFe}$ , ils sont caractérisés par une grande stabilité. Divers modèles thermodynamiques ont

étaient envisagés pour adapter leurs propriétés par substitution, utilisant des relations pression d'équilibre – volume de maille [4].

### 1.3.2.3 Les composés de type AB<sub>2</sub>

La recherche de performances accrues en terme de capacité de stockage a naturellement conduit à l'étude des matériaux mettant en jeu des éléments plus légers que le lanthane ou les terres rares.

La famille de type AB<sub>2</sub> fondée principalement sur les composés à base de zirconium (ZrV<sub>2</sub>, ZrM<sub>2</sub>, ZrCr<sub>2</sub>), répond à ces objectifs puisqu'ils présentent en réaction solide gaz des capacités plus élevées (25 %) que celles composées des hydrures à base du lanthane et nickel [4]. Cependant, la production des alliages AB<sub>2</sub> par fusion (*vacuum induction melting*) standard est plus difficile que les composés AB<sub>5</sub>, car les éléments principaux tels que le titane, zirconium et le chrome ont un point de fusion très élevé. La température de fusion de ces éléments est respectivement 1670 °C, 1855 °C et 1863 °C. Leur fabrication par évaporation nécessite des creusets coûteux en oxyde d'aluminium. [3]

### 1.3.2.4 Résumé des alliages hydrures

Le Tableau 2 présente un sommaire des propriétés thermodynamiques et chimiques des principaux composés intermétalliques. Ce sommaire est principalement basé sur les résultats expérimentaux.[3]

Table 2: Principales caractéristiques des différentes familles d'hydrures

Propriété	AB <sub>5</sub>	AB <sub>2</sub>	AB
Capacité réversible	0	0/+	0/+
Impuretés	+	0	-
Synthèse	+	-	-
Activation	+	0	-/0
Cinétique	+	+	0
Coût	0	+	+

Signification des signes : - = problématique; 0 = moyenne; + = bonne

Les alliages  $AB_5$ ,  $AB_2$  et  $AB$  ont les meilleures propriétés thermodynamiques à la température ambiante alors que les composés  $AB_2$  et  $AB$  offrent la meilleure combinaison capacité en hydrogène et faible prix des matériaux premiers.

Pour résumer cette section sur les composés intermétalliques, il paraît que les composés conventionnels sont arrivés à la limite de leur capacité en hydrogène et de leurs propriétés thermodynamiques. Il est cependant nécessaire d'explorer de nouvelles formes de matériaux, à l'instar des hydrures complexes avec le vanadium et le carbone qui sont des matériaux prometteurs offrant un bon potentiel pour le stockage solide de l'hydrogène. En fait, ces derniers représentent des systèmes légers et possèdent une grande densité massique d'hydrogène.

#### 1.4 Les applications basées sur les hydrures métalliques

Les hydrures représentent une solution idéale pour stocker l'hydrogène. Ils ont des propriétés thermodynamiques et chimiques attrayantes. Ils absorbent et désorbent l'hydrogène à température et pression modérées, ils ont une grande densité volumique en hydrogène comparée à l'hydrogène liquide. Les hydrures métalliques sont utilisés dans grands nombres d'applications, telles que les batteries électriques, compresseurs chimiques, et le stockage de l'hydrogène à bord des automobiles.

##### 1.4.1 Stockage à bord des véhicules

Les avantages qu'offre l'hydrogène le rendent intéressant pour les applications automobiles. Plusieurs fabricants automobiles sont en mesure de développer des réservoirs d'hydrogène à base d'hydrure métallique. L'hydrogène à bord peut alimenter soit un moteur à combustion interne ou une pile à combustible.

L'utilisation de l'hydrogène comme carburant des automobiles permet l'intégration de nouvelles technologies (automobile à pile à combustible par exemple) plus rentables et plus efficaces. Le rendement d'une voiture alimentée par une pile est deux fois supérieur à une voiture à moteur de combustion interne. Il est de 50 % pour une voiture à pile et de seulement 25 % pour une voiture à combustion interne. [14]

Les réservoirs d'hydrure métallique à bord des véhicules devraient offrir cependant certaines performances avant de pouvoir les intégrer complètement dans le domaine du transport (automobiles). D'une part, ils doivent avoir une capacité gravimétrique la plus élevée possible pour permettre une autonomie suffisante des automobiles. Selon le Department of Energy (DOE) des États-Unis, cette capacité devrait atteindre 5 % pd. D'autre part, le temps de chargement des réservoirs complètement vides et à température ambiante (25 °C) devrait être moins de 5 minutes.

#### 1.4.2 Batteries

Les batteries de type Nickel — hydrure Métal (Ni-MH), utilisent une électrode composée d'un alliage métallique de type  $\text{LaNi}_5$  ou  $(\text{TiZr})\text{Ni}_x$  et une électrode composée de dioxyde de nickel. Dans ces piles, l'hydrogène voyage entre les deux électrodes selon l'équation suivante :



Ces types de batteries ont généralement une durée de vie élevée d'environ 500 cycles de charge/décharge. [15]

#### 1.4.3 Compresseurs chimiques

Le principe de fonctionnement d'un compresseur à hydrogène est simple : l'hydrogène est absorbé à basse température dans un lit d'hydrure métallique, et ensuite désorbé à haute température. En utilisant un compresseur de plusieurs étages, où chaque étage est rempli d'un hydrure métallique différent, on atteint des pressions supérieures plusieurs fois à la pression d'entrée. L'avantage principal des compresseurs à hydrogène est l'absence de composantes mobiles dans l'environnement d'hydrogène. Aussi, ils sont silencieux, plus fiables, plus sécuritaires et ils nécessitent moins d'opérations de maintenance. [16]

## 1.5 Conclusion

L'hydrogène peut jouer un rôle déterminant dans le développement d'un système énergétique, il est à la fois sûr et compact. Une performance optimale d'une telle source d'énergie dépend principalement de la manière dont il est stocké.

Les hydrures métalliques réversibles sont des systèmes prometteurs, qui ont prouvé leur efficacité pour le stockage de l'hydrogène. Mais en raison de leur faible densité massique d'absorption, leur utilisation a été limitée aux applications stationnaires. Une utilisation dans des applications mobiles par exemple dans le secteur des automobiles nécessite la conception des réservoirs compacts et légers.

L'évaluation des performances de ces réservoirs en marche est une étape importante. Dans ce sens, l'Institut de recherche sur l'hydrogène (IRH) a construit un banc d'essai pour répondre à cette tache.

Dans le Chapitre 2, nous allons présenter le banc d'essai ainsi que les différentes modifications qui lui ont été apportées pour améliorer ces performances.

## Chapitre 2

### Banc d'essai et modifications

#### Introduction

Afin d'améliorer les performances des systèmes de stockage de l'hydrogène solide dans les hydrures métalliques, nous avons besoin de comprendre davantage les phénomènes qui gouvernent les processus de transfert de chaleur et de masse ayant lieu lors de la sorption de l'hydrogène dans ces structures. Sauf que cela n'est possible que par le développement d'un outil expérimental fiable capable d'évaluer ces systèmes en marche.

Dans ce sens, l'Institut de recherche sur l'hydrogène avait construit, dans le passé, un banc d'essai pour tester ces réservoirs à l'hydrogène dans des conditions de pression et température pouvant atteindre respectivement des valeurs de (500 psi ~ 35 bars) et 350 °C. Le banc d'essai avait été conçu de façon à avoir une configuration fiable et flexible, lui permettant de s'adapter à différents réservoirs, remplis de différents types de matériaux. (Hydrures métalliques, hydrures complexes ou des structures carbonées).

On s'est aperçu que la configuration du banc d'essai telle qu'elle a été conçue pour la première fois, comportait quelques défauts. En fait, le système initial du banc d'essai renfermait un volume interne important avec beaucoup de tortuosité, causant un taux de fuite estimé élevé dans différentes zones du montage. De plus, certaines valves installées sur le banc d'essai, qui ont été choisies principalement pour leurs coefficients d'écoulement ( $C_v$ ) élevés, se sont avérées par la suite incompatibles avec l'hydrogène.

Pour améliorer l'état du banc d'essai, nous avons procédé à la modification de sa configuration initiale, par une autre mieux adaptée, et aussi au changement des valves non adaptées par des valves étanches et sécuritaires. Dans la partie qui suit, nous allons décrire, les modifications et les changements apportés au banc d'essai pour améliorer sa configuration. Mais tout d'abord, nous présenterons le banc d'essai tel qu'il a été construit pour la première fois, ainsi que les divers composants physiques qui le constituaient.

## 2.1 Présentation du banc d'essai

Le banc d'essai comporte deux branches principales, une partie pour l'absorption de l'hydrogène et l'autre pour la désorption.

Un schéma du banc d'essai tel qu'il a été construit la première fois est présenté dans la Figure 7. La voie d'absorption est équipée d'un contrôleur de débit massique de marque Brooks série 5853S. Il est situé sur le schéma de la Figure 7 entre les deux valves V<sub>6</sub> et V<sub>5</sub>. Du côté de désorption, nous trouvons un débitmètre massique à haute température de marque (Eldridge) qui est placé entre les deux valves V<sub>12</sub> et V<sub>4</sub>. Les principales spécifications des deux débitmètres seront présentées dans la partie qui suit.

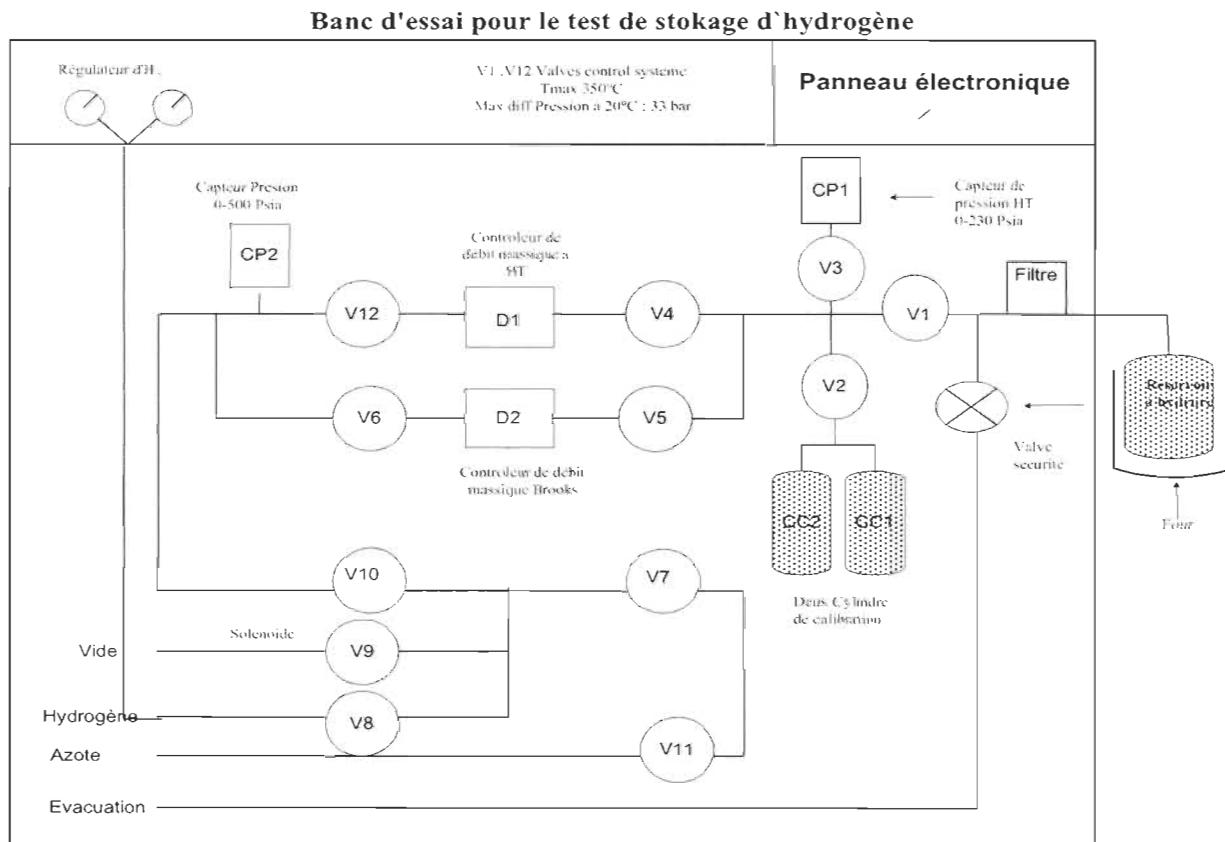


Figure 7: Schéma du banc d'essai dans sa première configuration.

### 2.1.1 Contrôle de débit massique (Brooks)



Figure 8: Contrôleur du débit massique

Tel que mentionné plus haut, le banc d'essai est équipé d'un contrôleur de débit massique Brooks série 5853S. Ce type de débitmètre à l'avantage de contrôler et de mesurer simultanément le débit massique.

Le débitmètre est calibré pour opérer dans une plage de 400 l/min. Il peut contrôler un débit dans l'ordre de 50 pour 1. En effet, le débitmètre nous permet de contrôler un débit variant entre un débit minimal de l'ordre de 8 l/min et un débit maximal de l'ordre de 400 l/min. La précision des débits contrôlés dans les deux cas dépend respectivement de la plage d'opération maximale et de la mesure demandée, par exemple dans le cas d'un débit de l'ordre de 8 l/min, la précision est de 10,7 % près, alors que dans le cas d'un débit de l'ordre de 400 l/min, la précision est de 0,9 %. [9] Le débitmètre a deux modes d'opération différents, un mode rapide utilisé dans le cas où la cinétique de réaction d'absorption est très rapide où le taux d'absorption peut atteindre 400 litres/min, ou encore en mode lent lorsque le débit peut varier autour de 8 litres/min (le plus petit contrôle possible).

Pour mesurer des débits massiques exacts, l'instrument a besoin d'une pression de gaz à son entrée supérieure à 175 psig ~ (11 bars), et une différence de pression entre l'entrée et la sortie égale à 1.5 bars ~ (21 psig).

## 2.1.2 Débitmètre massique à haute température

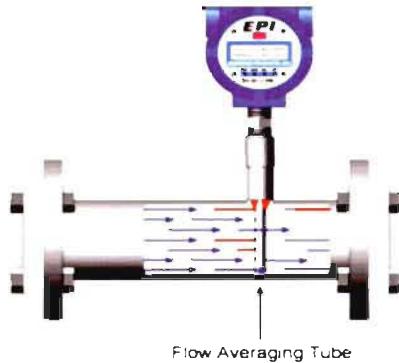


Figure 9 : Débit massique à haute température

La voie de désorption du banc d'essai comporte un débitmètre massique à haute température de marque Eldridge série 8600. Ce type de débitmètre utilise un capteur électronique nous permettant de faire des mesures directes du débit massique du gaz dans le système.

Le principe de mesure repose en fait sur le refroidissement d'une sonde chauffante du capteur, par le passage des molécules du gaz à travers le débitmètre. Le taux de chaleur absorbé par le flux de gaz est proportionnel à son débit massique.

En plus, le débitmètre est résistant à la température, il permet de mesurer de débit massique à une température atteignant les 350 °C.

Le débitmètre est calibré pour opérer dans une plage de 1000 l/min. La précision des mesures réalisées par ce l'instrument dépend de la plage maximale d'opération (pleine échelle) et de la mesure demandée. Elle est de 3 % près (2 % lecture et 1 % plein échelle).

La pression minimale d'opération du débitmètre est de 10 psig ~ (0.7 bar). Ce type de débitmètre a une meilleure sensibilité à la variation des débits massiques à faible pression. La partie électronique dont il dispose, utilise un procédé thermique pour mesurer cette variation du débit massique.

On trouve également installés sur le banc d'essai d'autres composants. Par exemple, un filtre de contrôle produit par la compagnie Norman Filter, placé à l'entrée du réservoir. Il permet de s'assurer que le montage ne sera pas sali par des poudres métalliques qui pourraient sortir du

réservoir. On trouve également huit valves pneumatiques et une pompe à vide, ces derniers éléments sont sujets à des modifications, ils seront présentées en détail dans la partie qui suit.

Il est à mentionner que, la calibration des deux débitmètres est effectuée chez les fabricants. Toutefois, pour vérifier cette calibration au laboratoire, nous avons utilisé le débitmètre Brooks placé dans la voie d'absorption. Pour ce faire nous avons procédé comme suit: Nous avons contrôlé le débit d'hydrogène à l'entrée du débitmètre Brooks en mettant un débit égal à 10 l/min. Ensuite, nous avons mesuré les débits dans la voie d'absorption et de désorption. Les débits mesurés sont trouvés respectivement égaux à 9.8 l/min et 9 l/min. Cette différence de lecture entre les deux instruments est expliquée par la sensibilité différente à la variation du débit des deux appareils.

## 2.2 Les modifications effectuées sur le banc d'essai

Le banc d'essai tel que conçu initialement comportait quelques défauts et avait besoin d'amélioration, en fait il était basé sur l'usage de huit valves qui se sont avérées peu fiables. Celles-ci fonctionnaient d'une manière qui n'assurait pas une étanchéité suffisante avec un gaz léger comme l'hélium ou l'hydrogène. En conséquence, une fuite s'est développée au niveau du montage.

En premier lieu, nous avons travaillé à remplacer ces valves qui n'étaient pas fiables par d'autres valves, qui ont de meilleures propriétés. Nous avons choisi une valve à bille sur tuyauterie 1 pouce produite par la compagnie Swagelok. C'est une valve plus adaptée à nos besoins, car elle offre une meilleure étanchéité à l'hydrogène et une grande résistance à la température. Elle est fabriquée en acier inoxydable 316 et fonctionne à des pressions pouvant atteindre 1100 psi à une température du gaz égale à 280 °C. De plus, ce type de valve a un coefficient d'écoulement ( $C_v$ ) large, lui permettait d'atteindre un haut débit sans perte de charge. La valve est actionnée par un système pneumatique et elle respecte tous les critères de sécurité du système. Nous avons acheté trois valves de ce type.

Le design du système a dû être révisé afin de le rendre plus simple et performant. Au départ, il y avait huit valves défectueuses. Nous les avons remplacées par seulement trois nouvelles valves Swagelok. Ceci a pu être réalisé en séparant le circuit d'alimentation en hydrogène des circuits «

évacuation et pompage». L'alimentation en hydrogène est placée directement à l'entrée du débitmètre Brooks, la pression du banc d'essai est contrôlée par un régulateur de pression de marque Tescom placé sur la face avant du banc d'essai.

Nous avons aussi placé une valve Swagelok après le débitmètre Brooks afin d'isoler la voie d'absorption de la voie de désorption et aussi pour protéger le débitmètre Brooks durant l'opération du vidage du système.

Une autre modification mécanique importante sur le banc d'essai est le branchement direct de la voie de désorption sur le circuit évacuation et pompage, et cela, dans le but d'améliorer le transport de l'hydrogène durant la désorption.

Ainsi, les trois nouvelles valves sont disposées aux principaux accès du volume interne, soit à l'entrée d'hydrogène (après le débitmètre), à la sortie pompage et juste avant la connexion avec le réservoir testé. La Figure 10 ci dessous permet de visualiser le schéma du montage après les modifications.

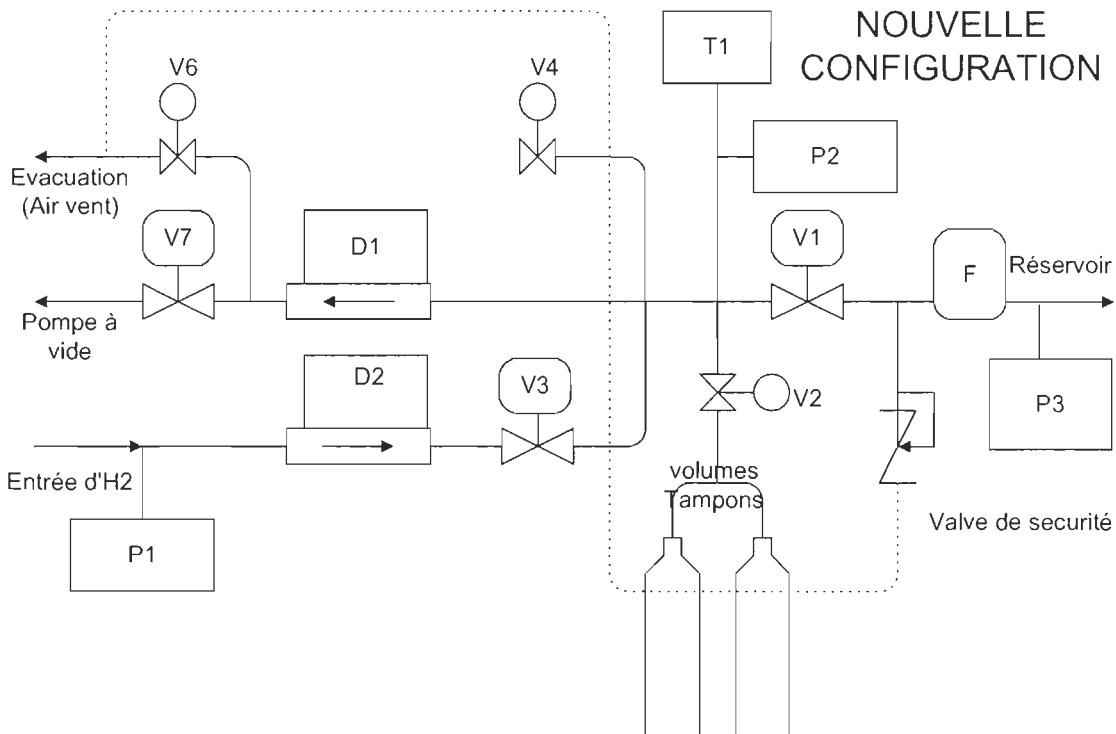


Figure 10: Schéma du banc d'essai après les modifications.

Les deux autres valves à bille (V2 et V6) sont encore utilisées, l'une donne accès aux volumes tampons et la deuxième connecte la sortie d'évacuation. Le capteur de pression de la haute température de désorption a été remplacé dans la voie de désorption avant le débitmètre Eldridge. Un troisième capteur appelé (Pression du réacteur) a été ajouté au montage et il est placé à l'entrée du réservoir. Dans le Tableau 3, on liste les différentes pièces se trouvant dans la nouvelle configuration du banc d'essai :

Table 3 : Inventaire des composants se trouvant sur le banc d'essai.

<b>Composant</b>	<b>Marque et modèle</b>	<b>Spécification</b>
D1	Débitmètre Eldridge série 8600	0-1000 litres/min.
D2	Débitmètre Brooks série 5853 S	0-1000 litres/min. (débit mesuré) 8- 400 litres/min. (débit contrôlé)
P1	Capteur de pression	0 - 2000 psig
P2	Capteur de pression	0 - 500 psig
P3	Capteur de pression	0 - 250 psig
V1+V3+V7	Valves modèle SS-S65PS16-33C	2000 psi à 250 °C
V6+V4+V2	Valves à billes	Valve pneumatique
F	De la compagnie Norman Filter	Filtre de contrôle
T1	Thermocouple	Type K

La turbopompe installée sur le banc d'essai dans sa première configuration a été remplacée par une pompe mécanique (*dry Scroll Vacuum pump*). C'est une pompe série Triscroll 600 achetée de la compagnie *Varian Vacuum technologies*. Ce type de pompe fonctionne sans huile, ce sont des pompes propres, elles permettent d'atteindre un vide primaire de l'ordre de  $10^{-3}$  Torr dans un temps bref. La vitesse d'évacuation du système est de 250 l/min. [11]

Afin de faciliter l'acquisition des données, nous avons installé plusieurs nouveaux points d'accès au volume interne, sous forme de tuyauterie additionnelle permettant de connecter thermocouples et capteurs de pression. Ces nouveaux capteurs permettront d'évaluer avec précision la quantité d'hydrogène présente dans le volume interne et aussi d'établir des algorithmes de contrôle plus fiables et sécuritaires en tenant compte de ces nouveaux points de référence.

Une photographie du banc d'essai modifié est montrée à la Figure 11 ci-dessous.



Figure 11 : Photographie du banc d'essai amélioré.

### 2.2.1 Caractéristiques des nouvelles valves



Figure 12 : Nouvelles valves Swagelok

Les nouvelles valves installées sur le banc d'essai sont des valves à bille modèle SS-S65PS16-33C, achetées de la compagnie Swagelok, elles sont actionnées par un actuateur électropneumatique, qui est alimenté avec une pression d'air égale à 95 psig ~ 6.5 bars. Ces valves ont été choisies principalement pour leur robustesse et leur excellente étanchéité à l'hydrogène. En fait, ces valves comportent des joints d'étanchéités fabriqués en (feuille de graphite).

Les valves peuvent supporter une pression de 2500 psi à 20 °C. La manière avec laquelle elles opèrent nous offre une excellente étanchéité du système et un meilleur niveau de sécurité d'utilisation. De plus, ces valves ont un coefficient d'écoulement égal à 40, elles ont une section d'ouverture large et la chute de pression dans la valve est faible.

### 2.3 Installation d'une nouvelle interface électronique

Les modifications mécaniques réalisées sur le banc d'essai nous ont menés à modifier son panneau électronique. Ainsi, le banc d'essai dans son état actuel, est contrôlé par une interface électronique modulaire Field point cFP1808 de National Instrument. Cette interface est construite à partir de modules ayant la forme de blocs. Elle a été réalisée pour permettre l'acquisition des données et le contrôle du fonctionnement du banc.

L'interface réseau cFP-1808, connecte un noeud comprenant jusqu'à 8 modules d'E/S (Entré/Sortie) à un réseau Ethernet avec une vitesse de transfert des données pouvant atteindre 100 Mbit/s. On peut accéder aux données des modules E/S à partir de LabVIEW via des instruments virtuels (Vis). Le module principal gère les communications entre l'ordinateur et les modules d'E/S. Il comprend aussi des fonctionnalités de diagnostic et d'autoconfiguration pour simplifier l'installation, et l'utilisation de ces modules. Nous pouvons assigner des adresses IP et configurer des modules en utilisant MAX (Measurement & Automation Explorer), un utilitaire de configuration par menus basé sur Windows.

Nous avons commencé par installer quatre modules E/S avec l'interface électronique sur le banc d'essai, et nous pouvons augmenter leur nombre en cas de besoin, chaque module permet de mesurer ou de contrôler une donnée particulière, nous avons regroupé tous ces modules dans le Tableau 4

Table 4: Modules FieldPoint

- cFP –RLY-421 : ce module comporte des relais qui sont utilisés pour contrôler un signal numérique de 120 VDC à 250 VAC.
- cFP –AIO-610 : ce module comporte une combinaison de quatre entrées (Channel input) pour mesurer un signal entre 0-30Volt ou entre 0-20mA et 4 sorties ( analogique output ) pour contrôler des données qui varient entre 0-10Volt.
- cFP-TC-120 : ce module comporte huit voies, chaque voie donne une mesure directe de la température d'un thermocouple de type K, les températures mesurés varient entre -70°C et 253 °C, et la fréquence d'échantillonnage de ces mesures est de 1Hz.
- cFP AI 110 : est composé de huit entrées qui permettent de mesurer directement un signal de tension ou un signal de courant. Le signal de tension varie de quelques millivolts jusqu'à 120 volts. Le signal de courant varie de 0 à 20 mA ou de 4 à 20 mA.

Dix-sept dispositifs du banc d'essai sont gérés par quatre modules E/S. Le contrôle de ces dispositifs se fait par écriture d'un signal analogique ou numérique, et la mesure se fait par la lecture du signal généré aux bornes de ces dispositifs. Le Tableau 5 regroupe l'ensemble de ces capteurs.

Table 5 : Éléments de contrôles et de mesures se trouvant sur le banc d'essai.

<u>Contrôles :</u>
<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Sept valves pneumatiques alimentées à 110 volts</li><li>▪ Un contrôleur de débit massique, qui génère un signal analogique entre 0-5 V à sa sortie</li><li>▪ Une valve override stimulée avec un signal digital à 5,2 V</li></ul>
<u>Mesures :</u>
<ul style="list-style-type: none"><li>▪ 2 capteurs de pressions qui génèrent un signal analogique entre 0-5 volts.</li><li>▪ 1 capteur de pression qui fournit un signal de courant entre 4mA et 20mA. (Placé à l'entrée du réservoir).</li><li>▪ deux débits massiques qui opèrent à un signal analogique entre 0-5 volts</li><li>▪ 4 thermocouples types K</li></ul>

## 2.4 Conclusion

Les modifications mécaniques réalisées sur le banc d'essai représentent une étape importante dans l'avancement de ce projet de mémoire. D'une part, elles nous ont permis d'améliorer la configuration du montage en le rendant plus fiable et plus flexible et d'autre part, de remplacer les valves non adaptées par d'autres valves étanches et sécuritaires. De plus, la modification mécanique du banc d'essai nous a menés à modifier le panneau électronique de contrôle du banc. Une interface modulaire Field point composée de quatre modules de mesures et de contrôles est installée sur le banc d'essai. Les mesures prises par les divers composants du banc d'essai sont rassemblées dans l'interface physique cFP-1808. Elles seront transportées sous forme de blocs de données vers l'ordinateur via un réseau Ethernet.

Le traitement de ces données sera réalisé à l'aide d'un programme LabVIEW, la conception et le développement de ce programme font l'objet du chapitre suivant.

## Chapitre 3

### Automatisation et contrôle du banc d'essai

#### Introduction

L'objectif principal dans cette partie du mémoire est de développer une application de mesure entièrement fonctionnelle, autrement dit, une application informatique capable d'automatiser les différentes opérations de mesure et de contrôle effectuées avec les instruments du banc d'essai. Une application, qui comporte plusieurs fonctions de mesure et de contrôle. Par exemple, une fonction pour mesurer la vitesse d'absorption et de désorption de l'hydrogène dans le métal ou encore une fonction pour mesurer la variation de la température dans la poudre du métal. Bref, nous voulons développer une application intégrant des graphes d'analyses et une interface utilisateur personnalisée, permettant d'exploiter le matériel d'acquisition et de contrôle installé sur le banc d'essai. Pour atteindre tous ces objectifs, nous avons utilisé le logiciel LabVIEW de National Instrument.

La programmation sous LabVIEW repose sur un langage de programmation graphique utilisé pour automatiser les systèmes de contrôles et de mesures. En fait, il nous offre la possibilité de programmer de manière simple et rapide des fonctions et des commandes adaptées à nos besoins. Par exemple, nous pouvons aisément développer des commandes de mesure d'absorption et de désorption, créer des commandes d'acquisition et d'enregistrement des données. Toutes ces commandes peuvent être programmées séparément pour venir ensuite les intégrer dans une application globale.

#### 3.1 Description du programme informatique

L'application LabVIEW conçue pour être utilisée avec le banc d'essai est composée de deux faces, une face avant appelée face utilisateur, à travers laquelle l'opérateur peut interagir avec le banc d'essai, et une face arrière, à travers laquelle nous avons la possibilité de programmer et d'écrire différents codes d'exécution. Pour réaliser l'objectif fixé au départ, et construire un programme informatique Labview capable de mesurer et de contrôler l'absorption et la désorption dans les réservoirs, nous avons commencé tout d'abord par développer des sous-

programmes qui permettent la mesure ou le contrôle d'un paramètre donné du banc d'essai. Ensuite, nous les avons importés dans une application globale. Les sous-programmes (on les appelle aussi des sous VI) sont interconnectés dans le programme principal à l'aide des variables globales. L'avantage principal de procéder de la sorte, est qu'elle nous permet d'identifier rapidement les erreurs d'opération du programme et nous donne la possibilité de l'améliorer et de le modifier tout au long du processus de son développement.

### 3.2 Interface utilisateur

L'interface utilisateur représenté à la figure 13, est formée de deux pages, la page 1 est une page qui contient des éléments de mesure et de contrôle et la page 2 est réservée aux graphes de mesures et d'analyses.

La page 1 montrée en haut de la Figure 13, comporte dix-sept éléments :

- Quatre commandes de contrôles intitulées respectivement (absorption/désorption, configuration du montage, acquisition des données et arrêt)
- Trois jauge de pressions (pression du réservoir, pression d'alimentation en H<sub>2</sub>, pression du système) et quatre indicateurs numériques de pression.
- Quatre capteurs de température (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub> et T<sub>4</sub>) et quatre indicateurs numériques de température.
- Trois capteurs de débit massique, (deux indicateurs pour des mesures de débit et un contrôleur de débit)
- Un réservoir virtuel.
- Un indicateur d'alarme.
- Un indicateur du compte du temps.

Nous aurons l'occasion de discuter dans les paragraphes qui suivent, le fonctionnement des programmes qui contrôlent chaque élément de l'interface utilisateur séparément.

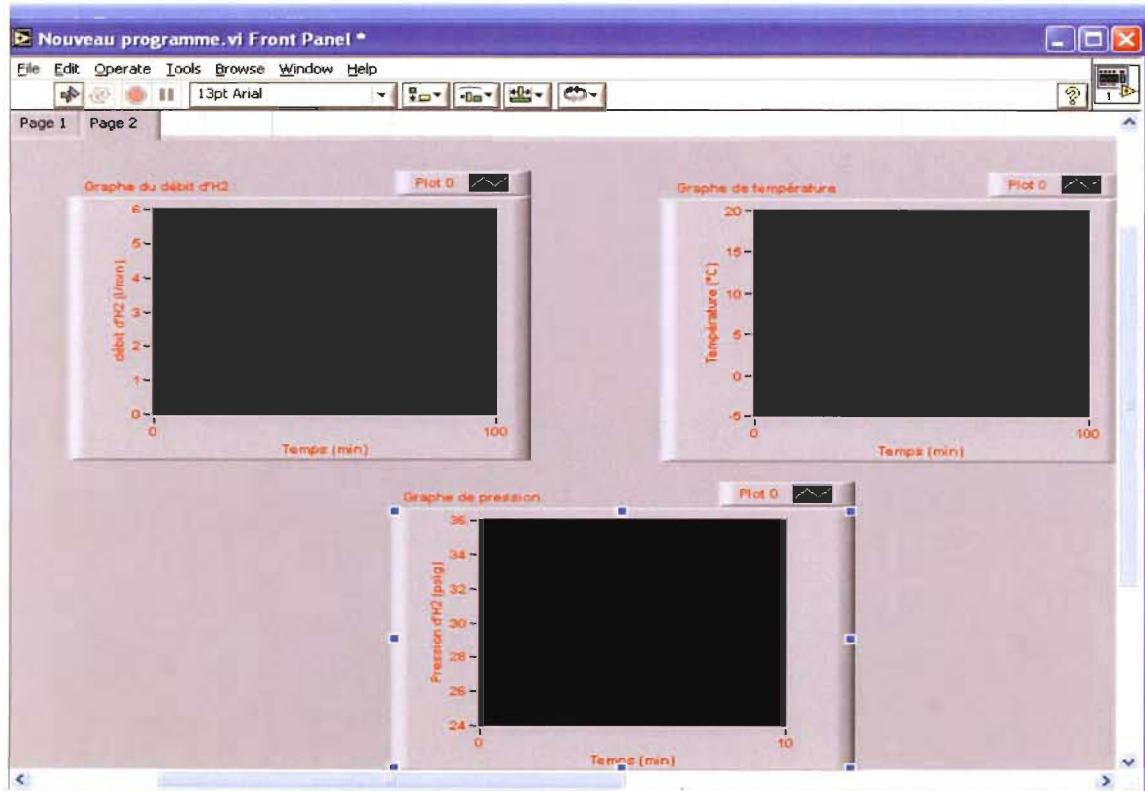
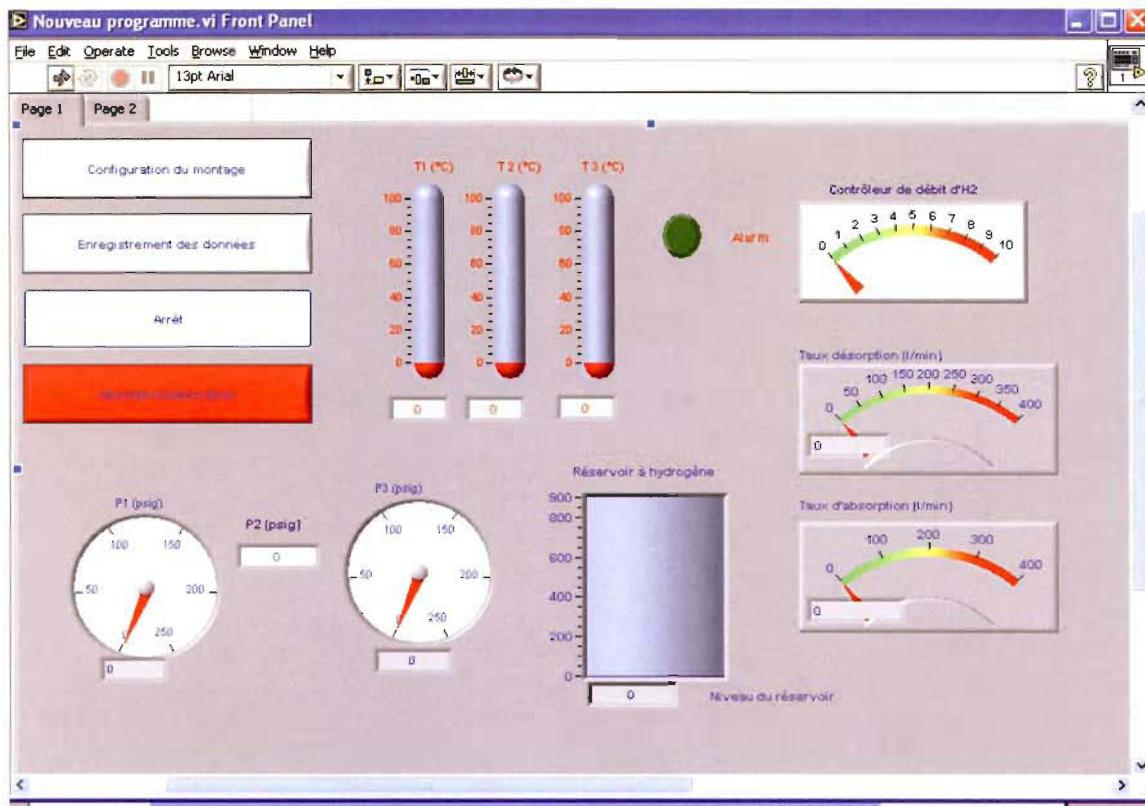


Figure 13 : Interface utilisateur pour acquisition et contrôle des données.

La page 2 montrée en bas de la Figure 13, comporte trois graphes : graphe de pression, graphe de température et graphe de débit volumique.

- Graphe de pression :

Ce graphe comporte trois courbes de mesure de pression d'hydrogène en fonction du temps à trois endroits différents du banc d'essai. Une première courbe enregistre l'historique de la pression à l'entrée du réacteur appelé (pression du réservoir) noté  $P_3$  dans la Figure 10, une deuxième courbe indique la pression prise par le capteur placé avant l'entrée du débitmètre «Eldridge» de la voie de désorption appelée (pression du système) notée  $P_2$ , une troisième courbe du graphe indique la pression à l'entrée d'hydrogène appelé (pression d'alimentation en  $H_2$ ) noté  $P_1$ .

- Graphe de température :

Le graphe de température montre l'historique de la température dans trois niveaux différents du réservoir. Une première courbe mesure la température au fond du réservoir est nommée ( $T_1$ ), une deuxième courbe mesure la température ( $T_2$ ) au milieu du réservoir et une troisième courbe mesure la température à l'entrée du réservoir appelé ( $T_3$ ). La température est mesurée à l'aide de trois thermocouples types K collés sur les parois du réservoir.

- Graphe de débit volumique :

Le graphe de débit suit l'évolution en fonction du temps du débit d'absorption et de désorption du gaz d'hydrogène dans les réservoirs, et comporte deux courbes. Une courbe de mesure de débit volumique d'absorption et une deuxième courbe de mesure de débit volumique de désorption.

Comme il a été dit auparavant, le débit d'hydrogène mesuré par les capteurs est un débit volumique. Le passage d'un débit volumique à un débit massique est possible en faisant le rapport du débit volumique par un facteur de 11.2 l/g.

### 3.2.1 Les commandes de contrôles

La face avant de l'interface utilisateur compte quatre commandes de contrôle, chaque commande permet d'exécuter une tâche qui a été programmée en avance et qui est insérée ensuite dans le programme principal. Les quatre commandes ont été conçues principalement dans le but d'automatiser les opérations d'absorption et de désorption de l'hydrogène dans les réservoirs d'une part, et d'autre part de pouvoir intégrer des mesures de sécurité qui se déclenchent de façon automatique en cas de besoin.

#### 3.2.1.a Commande {absorption/désorption}

La commande {absorption/désorption} est représentée par une fonction booléenne de LabVIEW. En fait, une fonction booléenne est une fonction qui comporte deux états, un état vrai qui correspond à un signal digital positif et un état faux correspondant à un signal nul.

La commande {absorption/désorption} permet de permuter entre deux modes d'opération : un mode absorption représenté par l'état vrai, et dans ce cas le débit mesuré dans le montage correspond au débit volumique d'absorption, et un mode de désorption représenté par l'état faux, et le débit mesuré dans ce cas est le débit volumique de désorption.

Pour basculer d'un débit à l'autre c'est à dire du débit d'absorption au débit de désorption ou vice versa, nous avons utilisé la fonction (select) de labVIEW.

La boucle de la Figure 14 permet de visualiser ces deux modes d'opération.

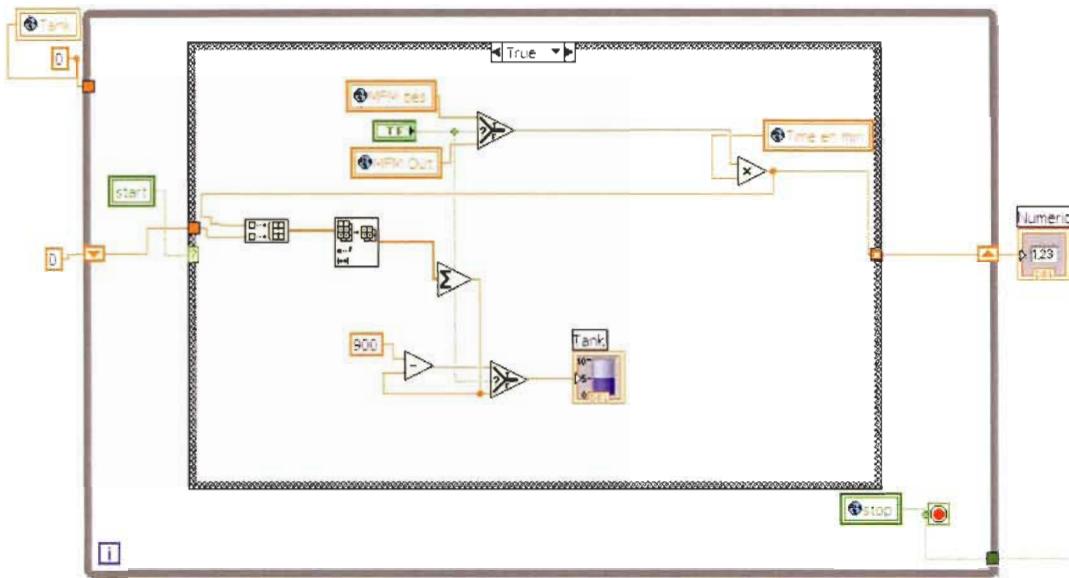


Figure 14 : Boucle de commande d'opération du banc d'essai

La face avant de l'interface utilisateur, comporte un réservoir virtuel, cet instrument nous indique en temps réel le niveau des réservoirs d'hydrogène et nous permet de suivre directement l'évolution de la quantité d' $H_2$  chargée ou déchargée des réservoirs durant l'opération d'absorption et de désorption d'hydrogène. L'intérêt d'utiliser un tel instrument dans la face avant du programme est qu'il nous permet de prévenir une surcharge des réservoirs durant l'absorption d'une part, et d'autre part d'éviter une exposition prolongée de la poudre des réservoirs à l'air ambiant durant la désorption.

En plus du réservoir virtuel sur la face utilisateur, nous trouvons aussi, un indicateur qui compte le temps écoulé depuis le début de la réaction. Un tel paramètre est d'une importance capitale, car il nous permet d'évaluer le temps nécessaire pour chaque opération et en même temps nous donne une idée sur la cinétique de la réaction d'hydrogène avec la poudre durant les deux opérations de chargement et de décharge.

Le principe de fonctionnement du réservoir virtuel repose sur le calcul de la quantité d'hydrogène chargée ou déchargée des réservoirs : en fait, la quantité de l'hydrogène mise dans les réservoirs correspond exactement à la somme du débit volumique du gaz d' $H_2$  à l'instant (i) multiplié par le

temps écoulé depuis le début du chargement jusqu'à l'instant (i) en minutes. La capacité maximale d'un réservoir est de 900 litres à une pression de 250 psig.

Le volume d' $H_2$  déchargé du réservoir est évalué de la même façon que celui d'absorption, nous effectuons la somme de débit de désorption du gaz d' $H_2$  à l'instant (i) multiplié par le temps écoulé jusqu'à l'instant (i) en minutes, sauf que le niveau du réservoir dans ce cas est équivaut à la capacité maximale soustraite du volume d' $H_2$  déchargé. La Figure 14 illustre toutes ces fonctions de calculs.

### 3.2.1.b Commande configuration du montage

La commande {configuration du montage} est élaborée de manière qui nous permet de contrôler complètement l'opération des instruments du banc d'essai, elle est représentée dans une structure événementielle de LabVIEW, une telle structure nous offre l'avantage de mieux gérer le fonctionnement des valves du banc d'essai. En fait dans une structure d'évènement seulement le programme du cas demandé sera exactement exécuté, les programmes des autres cas d'évènement de la structure resteront inactifs. C'est une façon fiable et sécuritaire pour contrôler les valves, surtout nous ne voulons pas que certaines valves du montage s'ouvrent en même temps. La Figure 15 montre le programme de la boucle configuration du montage.

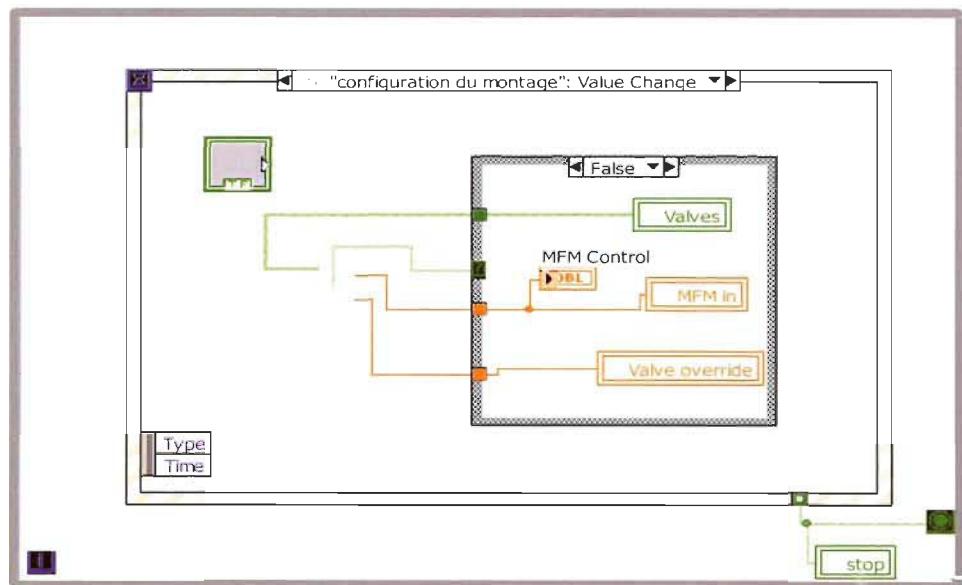


Figure 15 : Structure du cas d'évènement {configuration du montage}.

La commande {configuration du montage} est une fonction booléenne, (voir Figure 41) et son état vrai permet de lancer le sous-programme {contrôle manuel}(voir Figure 16). Ce programme comporte trois éléments : un contrôleur des valves (un vecteur qui comporte huit éléments (valves)), une jauge de contrôle de débit volumique d'absorption et une jauge de contrôle de la valve appelée {valve override} du débitmètre Brooks. Chaque élément du sous-programme permet de contrôler manuellement un instrument donné du montage.

Le contrôleur des valves permet de contrôler l'état de sept valves (trois valves pneumatiques de marque Swagelok, trois valves à billes de couleur rouge et une valve intégrée au débitmètre Brooks). La Figure 10 du Chapitre 2 permet de situer ces différentes valves sur le banc d'essai. Nous allons discuter l'utilité de la valve intégrée au débitmètre dans le paragraphe suivant.

La jauge de contrôle du débit volumique d'absorption de l'hydrogène dans les réservoirs est représentée par la jauge de contrôle {MFM in}, permet de réguler le débit du gaz d' $H_2$  d'une valeur minimale de l'ordre de 8 l/min jusqu'à une valeur maximale de l'ordre de 400 l/min.

La troisième partie du programme est une jauge de contrôle nommée {valve override} cette dernière permet d'ouvrir complètement le débitmètre et cela en y entrant une tension supérieure à 5 V ou de le fermer complètement en y entrant une tension nulle. L'utilisation de cette jauge est importante, surtout lorsque nous voulons faire une purge au système avec le gaz d' $H_2$  ou encore quand nous voulons isoler le débitmètre du reste du montage.

Nous tenons à préciser que le fonctionnement du débitmètre Brooks repose sur l'utilisation d'une valve. Cette dernière est alimentée par deux types de signaux : un signal analogique lui permettant d'ajuster son ouverture de manière proportionnelle au signal qui lui est imposée ou encore un signal numérique et dans ce cas-ci la valve peut être soit complètement ouverte soit complètement fermer. Pour changer d'un mode à un autre (analogique/numérique), il faut changer l'état de la valve numéro huit du contrôleur {valves} du programme {contrôle manuel}. En fait, un état vrai de la valve correspond au signal numérique (mode fermé/ouvert) et un état faux correspond à un signal analogique (mode contrôle).

L'exécution de la boucle d'événement {configuration du montage} fait appel au sous VI appelé {contrôle manuel}. (Voir Figure 16)

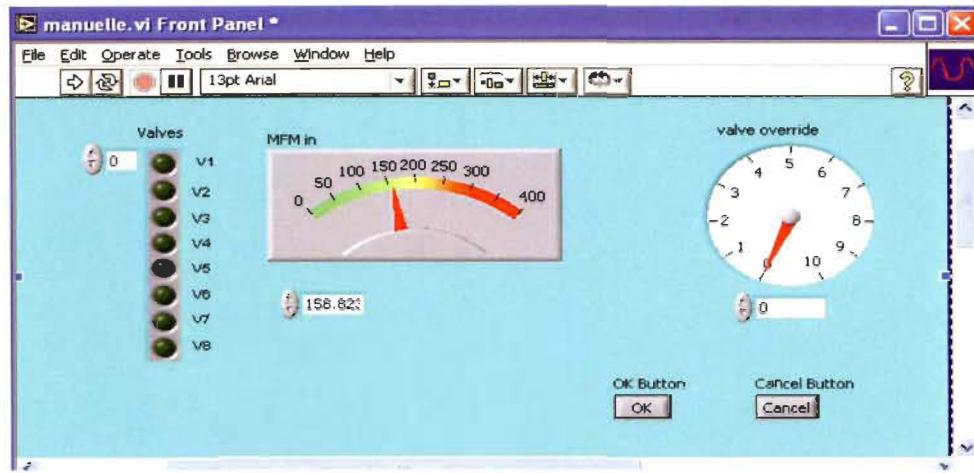


Figure 16 : Programme pour contrôle manuel des instruments du banc d'essai.

L'exécution des instructions du sous programme «contrôle manuel », est réalisée à l'aide de trois boucles conditionnelles (voir Figure 17). Chaque boucle est réservée à un instrument donné du banc d'essai. Nous trouvons par exemple la boucle de contrôle des valves, une deuxième pour le contrôle du débit volumique de l'hydrogène et une troisième pour le contrôle de la {valve override } du débitmètre Brooks. Nous décrirons davantage ces boucles dans la partie qui suit.

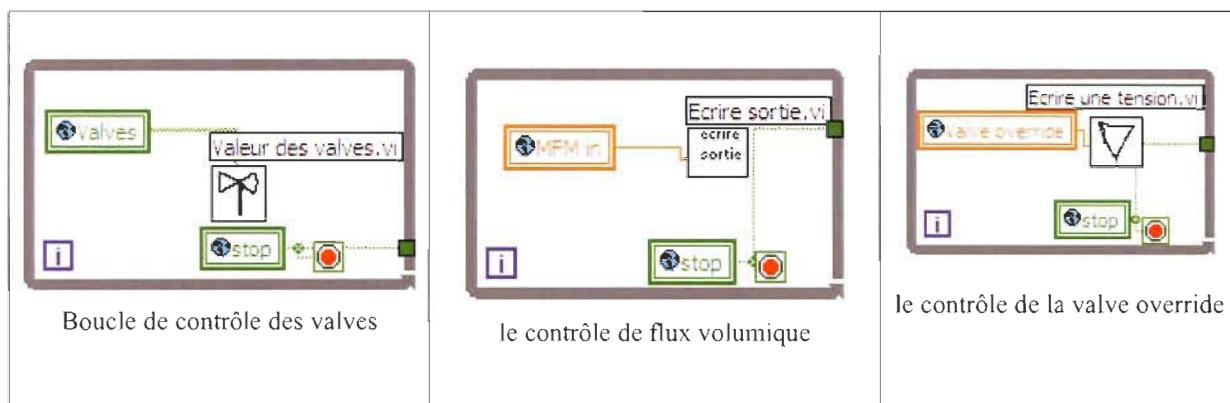


Figure 17 : Trois boucles de contrôle des instruments du banc d'essai.

#### ⇒ Boucle de contrôle des valves

On trouve dans cette boucle de contrôle un sous VI nommé « valeurs des valves » qui nous permet de contrôler les états des valves configurés dans le programme « contrôle manuel », en fait les valves dans ce programme sont représentées par des fonctions booléennes. Les états possibles de ces fonctions sont vrai ou faux. Ces états correspondent respectivement à un signal positif égal à 1 ou un signal nul. Pour ouvrir une valve, le logiciel Labview envoie un signal de valeur positive qui est transmis physiquement à la valve par l'interface FieldPoint. Le même type d'opération permet de fermer une valve, LabVIEW envoie un signal nul qui sera transmis par l'intermédiaire de l'interface électronique aux composants (Valves).

#### ⇒ Contrôle de flux massique

L'exécution de la valeur du taux d'absorption configurée dans le sous VI « contrôle manuel » se fera dans cette boucle dans le sous VI « écrire une tension ». En fait la valeur du débit volumique d'absorption, entrée par l'utilisateur dans la jauge de contrôle « MFMIn » du sous VI « contrôle manuel », est convertie en un signal de tension compris entre 0 et 5 V, et est ensuite communiquée au débitmètre installé sur le banc d'essai par l'interface électronique.

#### ⇒ Contrôle de {valve override}

Comme nous l'avons mentionné auparavant, le débitmètre Brooks peut opérer, de deux manières : une première façon, comme débitmètre et une deuxième façon, comme débitmètre et contrôleur de débit volumique. Afin de basculer d'un mode à un autre, nous utilisons la valve numéro huit dans le contrôleur « Valves » du sous VI « contrôle manuel ». Dans cette boucle « contrôle de la valve override » le débitmètre est configuré en mode débitmètre, alors pour ouvrir la valve du débitmètre, nous écrirons une tension supérieure à 5 V (5,2 V par exemple) dans la jauge de contrôle intitulée « valve override » et pour la fermer nous entrons une tension nulle.

La communication entre ces différents sous VI est réalisée à l'aide des variables globales regroupées dans le fichier intitulé {globales variables 1} de la Figure 46 (présentée en annexe).

### 3.2.1.c Commande enregistrement des données

La commande {enregistrement des données} nous permettra d'enregistrer de manière automatique les mesures des tests dans des fichiers sauvegardés dans l'ordinateur, afin de les représenter ensuite dans des courbes d'analyses. La sauvegarde des données commence exactement au moment où nous mettons la poudre des réservoirs en contact avec le gaz d'hydrogène. L'exécution du programme de cette boucle permet de déclencher l'exécution d'autre programme. En fait : la commande d'enregistrement des données est représentée par une fonction booléenne insérée dans une structure d'événement LabVIEW (voir Figure 50). Le lancement du programme de ce cas d'événement de la structure engendre le lancement de deux sous-programmes LabVIEW : un premier programme permet de réinitialiser le compte de l'indicateur temps (voir Figure 48) et le deuxième programme permet de lancer l'opération de chargement ou de déchargement du réservoir virtuel (voir Figure 14).

### 3.2.1.d Commande arrêt

La commande {arrêt} est conçue dans le but d'interrompre l'exécution du programme au complet. Elle est utilisée lorsque nous terminons totalement l'acquisition des mesures, ou encore lorsqu'une situation nous oblige à interrompre les tests. L'exécution de cette commande permet de lancer des programmes contenus dans la structure d'événement {arrêt} voir (Figure 49). Alors en plus d'arrêter le programme au complet, elle permet de réinitialiser à zéro les trois courbes de la face avant du programme, et remet la fonction de la commande {enregistrement} à l'état (désactivé).

### 3.2.1.e Mesure de sécurité durant l'utilisation du réservoir

Par mesure de sécurité, la pression dans les réservoirs utilisés avec le banc d'essai ne doit pas dépasser une valeur critique égale à 255 psig. Pour ce faire, nous avons ajouté un sous-programme qui permet de contrôler de manière automatique la pression dans les réservoirs et de la garder au-dessous de cette valeur.

Le programme est formé d'une boucle conditionnelle (voir Figure 18). Dans ce programme, la valve numéro 6 (valve d'évacuation) s'ouvre de manière automatique dans le cas où la pression

dans le système atteint 255 psig afin de faire baisser la pression de l'hydrogène dans le système. En même moment, l'alarme placée sur la face avant du programme s'allume en rouge pour nous aviser.

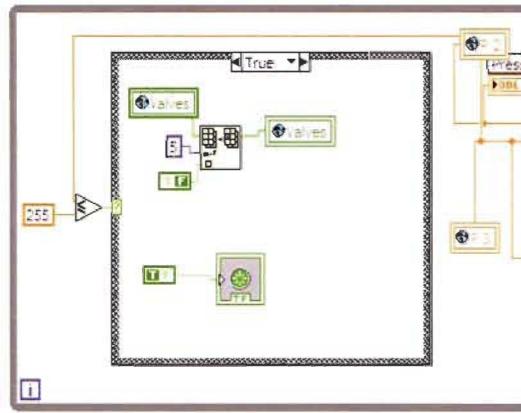


Figure 18 : Boucle du programme de sécurité.

### 3.3 Conclusion

Dans cette partie de mémoire, nous avons développé une application informatique capable de mesurer et de contrôler l'ensemble des composants se trouvant sur le banc d'essai. Cette application est composée de deux pages: Dans la page 1 montrée en haut de la Figure 13, on trouve les commandes et les fonctions de mesures. La page 2, montrée en bas de la Figure 13, contient les graphes de mesures. Dans la page 1, on trouve quatre commandes de contrôle, trois jauge de pressions, quatre capteurs de température, trois capteurs de débit volumique et un réservoir virtuel. La page 2 contient trois graphes : graphe de pression, graphe de température et graphe de débit volumique.

Cette application informatique est conçue avec le logiciel LABVIEW de National Instrument. La programmation avec ce logiciel utilise un langage graphique. Un tel langage rend l'écriture des programmes de mesure et de contrôle une opération simple et efficace. L'automatisation des opérations d'absorption et de désorption est réalisée à l'aide des sous-

programmes. L'ensemble de ces sous-programmes est regroupé dans une seule application appelée interface utilisateur.

De plus, une telle application a permis une utilisation optimale, fiable et surtout sécuritaire du montage expérimental. En fait, une boucle conditionnelle est ajoutée au programme. Cette boucle renferme un sous-programme qui se déclenche de façon automatiquement en cas où la pression du gaz d'hydrogène dans le réservoir dépasse la valeur maximale (qui est de 255 psi).

## Chapitre 4

### Évaluation des performances du banc d'essai

#### Introduction

Dans l'objectif d'évaluer les performances du banc d'essai, nous avons acheté des réservoirs d'hydrure métallique de la compagnie {Ovonics Hydrogen System}. [6] Ces réservoirs ont déjà prouvé leur efficacité pour le stockage de l'hydrogène. La compagnie {Ovonics Hydrogen} les a étudiés suffisamment avant de les commercialiser. Ces réservoirs sont couplés à des piles à combustible Nexa de 1 kW de Ballard. Les résultats des tests durant la décharge sont montrés dans les rapports de ces études [6] [7]. Dans le paragraphe suivant, nous allons décrire les spécifications de ces réservoirs et aussi nous allons discuter à propos de la composition de la poudre qui les compose.

#### 4.1 Réservoirs {Ovonics}

##### 4.1.1 Discussions sur l'alliage qui forme la poudre des réservoirs

Les réservoirs {Ovonics} pour le stockage solide de l'hydrogène utilisent une composition de matériaux capable de stocker l'hydrogène de façon compacte et réversible. La capacité massique de ce composé en hydrogène est estimée à plus de 1,7 % Pd. ( $H_2$ ). En fait, une quantité d'hydrogène d'environ 82 g est intercalée sous forme atomique dans une poudre d'hydrure métallique de 4700 g. La formule chimique de l'alliage de la poudre nous est inconnue. Toutefois une comparaison des propriétés de cet alliage avec d'autres composés que nous connaissons, nous permet de spéculer sur la nature et la composition chimique de celui-ci. Nous supposons que, l'alliage de la poudre utilisé dans les réservoirs {Ovonics} est à base du  $LaNi_5$  ou  $TiMn_2$ , avec des compositions chimiques différentes, elles sont montrées dans la Table 6 .

Table 6: L'alliage de la poudre utilisé dans les réservoirs.

Nom du produit	Composition chimique	% (massique)	Peq
Alliage Mischmetal Nickel (Ce,La,Nd,Pr)Ni <sub>5</sub>	MmNi <sub>5</sub> (Mm : La : 20-27% ; Ce : 48-56% ; Pr : 4-7% ; Nd : 12-20%)	1.5-1.6 (25 °C)	~10 bars (25 °C)
Alliage Titane Manganese, TiMn <sub>2</sub>	Ti <sub>0.98</sub> Zr <sub>0.02</sub> V <sub>0.43</sub> Fe <sub>0.09</sub> Cr <sub>0.05</sub> Mn <sub>1.5</sub>	1.6-1.7 (25 °C)	~10 bars (25 °C)

% (massique): Capacité de stockage de l'H<sub>2</sub> et Peq : Pression d'équilibre du plateau.

L'avantage principal d'utiliser ces réservoirs avec le banc d'essai, vient du fait que ces derniers peuvent être remplis et vidés sans avoir nécessairement besoin de les refroidir ou de les chauffer durant les tests d'absorption et désorption. En fait, la poudre de l'alliage métallique contenue dans ces réservoirs est conçue de manière à absorber et désorber l'hydrogène à température ambiante. Alors, l'échange de chaleur est réalisé grâce à la convection naturelle de l'air ambiant.

La pression d'équilibre de l'alliage dans les réservoirs à une température de (25 °C) est d'environ (10 bars). Ces réservoirs sont chargés alors à une pression supérieure à la pression d'équilibre de (~17 bars). C'est une pression considérée faible comparée à la pression de l'hydrogène dans les réservoirs sous pression. En outre, les études de la résistance mécanique de ces réservoirs sous contrainte ont montré que leurs parois en aluminium sont très résistantes et ils supportent une pression qui peut atteindre jusqu'à 1800 psig (équivalents à 123 bars). Cela nous permet de conclure que les contraintes que subissent les cylindres Ovonics en utilisation à une pression de 250 psig sont loin des contraintes maximales supportées par ces derniers.

#### 4.1.2 Spécifications techniques du réservoir d'hydrogène de la compagnie (*Ovonics Hydrogen*)

Les cylindres d'hydrogène {Ovonics} ont la capacité de stocker un volume de 900 litres du gaz d'hydrogène chacun dans un volume de 2 litres seulement. Un tel volume est estimé supérieur plusieurs fois par rapport au volume d'H<sub>2</sub> stocker dans un cylindre de gaz comprimé.

Le réservoir pèse environ 6,5 kg (dont 75 % représente le poids de la poudre), sa longueur est de 41,5 cm et son diamètre est de 8,5 cm. Sa capacité massique maximale en hydrogène est environ

82 g. La capacité des réservoirs en hydrogène dépend principalement de la pression d'absorption et de la température d'opération des réservoirs.

La température dans le réservoir durant l'absorption et la désorption de l'H<sub>2</sub> dans le métal, change rapidement. Elle grimpe de 20 °C à 54 °C durant le chargement du réservoir en hydrogène et elle chute de +20 °C à -32 °C durant la désorption. La Figure 19 montre une photo de ces réservoirs.



Figure 19 : Image d'un réservoir 82G250psi.

#### 4.2 Évaluations des fuites dans le système

Une étape importante dans le processus d'évaluation des performances du banc d'essai est l'étude de son étanchéité. En fait, cette étape consiste à vérifier si les tuyauteries et les connexions dans le système durant les tests sont imperméables au gaz d'hydrogène. Pour se faire, nous avons procédé à la mesure du taux de fuite dans les tuyauteries du montage en utilisant de l'hélium (un gaz inerte) pour des raisons de sécurité.

Le design du banc d'essai comporte plusieurs parties (voie d'absorption, voie de désorption, voie d'évacuation, et la voie pour faire le vide) ; l'ensemble est raccordé grâce à des raccords de compression Swagelok, ces raccords permettent une excellente étanchéité. Toutefois, les molécules du gaz d'hydrogène sont très petites et, par conséquent, elles fuient par des failles

microscopiques qui sont difficiles à détecter. Nous avons commencé tout d'abord par évaluer le taux de fuite du gaz dans le système. Une fois cela fait, nous avons estimé que le taux de fuite du gaz dans le montage est très faible et que le système du banc d'essai avec la configuration actuelle est fiable.

Dans les paragraphes suivants, nous allons décrire les démarches à suivre pour calculer le taux de fuite du gaz d'H<sub>2</sub> dans le système.

Par mesure de sécurité, nous avons utilisé l'hélium (He) pour évaluer le taux de fuite dans le banc d'essai. C'est un gaz inerte. En plus, la taille de sa molécule est similaire à la taille d'une molécule de gaz d'hydrogène.

En premier lieu, le système est rempli de gaz d'He avec une pression égale à 15 atm ~ 220 psi. (En fait, cette pression est la même pression du gaz d'H<sub>2</sub> à laquelle nous prévoyons charger nos réservoirs d'hydrures métalliques pendant l'absorption de l'hydrogène). En deuxième lieu, le système est laissé fermé pendant une période de 5 h avant d'effectuer une nouvelle mesure de pression du gaz. Une fois que cela est fait, nous avons constaté que la pression du gaz dans le système a baissé de 0,2 bar (~ 2,94 psi). Nous déduisons alors que la quantité du gaz d'H<sub>2</sub>  $\Delta n$  qui a échappé du système et qui ne sera pas vraiment utilisée par les réservoirs durant les tests d'absorption et de désorption est la suivante :

$$\Delta n = \frac{V}{RT} * \Delta P, \quad (4)$$

où,  $V$  est le volume interne du système estimé à 2 litres,  $R$  est la constante du gaz parfait égale à 8,314 J/mol.K, et  $T$  est température ambiante égale à 298,15 K.

$\Delta P$  : la différence de pression est estimée à 0,02 MPa = 2.10<sup>4</sup> Pa. On déduit que :

$$\Delta n = [(2 * 10^{-3} * 2 * 10^4) / (8,314 * 293)] = 1,64 * 10^{-2} \text{ mol.}$$

La quantité d'hydrogène,  $\Delta m$  en grammes ayant échappé du banc d'essai pendant la durée de 5 h est trouvée égale à  $\Delta m = \Delta n * 2 \text{ g} = 32,8 \text{ mg (H}_2\text{)}$ .

La variation du débit massique du gaz d'H<sub>2</sub> dans le système à cause de la fuite pendant la durée de 5 h est estimée égale à :

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{32.8}{5 * 3600} = 1.8 \mu\text{g(H}_2\text{)}/\text{s}$$

Ce résultat correspond à une fuite du gaz ayant un taux de 0,02 ml/s. Alors, nous concluons que le taux de fuite de l'hydrogène dans le système est considéré très faible surtout si nous le comparons à la sensibilité des instruments de mesure utilisés sur le banc d'essai. Par exemple, la sensibilité du débitmètre Brooks à la variation du taux d'H<sub>2</sub> est estimée à environ 15 ml/s ; Elle est très élevée comparée au taux avec lequel l'hydrogène fuit le système. Bref, le banc d'essai dans l'état actuel n'est pas vraiment affecté par ce phénomène d'étanchéité.

L'étape suivante consiste à étudier les réservoirs {Ovonics} en marche. Des tests d'absorption et désorption seront réalisés afin de valider la configuration actuelle du banc d'essai. Toutefois, nous devons préparer le montage avant de l'utiliser avec le gaz d'hydrogène. Pour cette raison, nous procérons au nettoyage du système et tentons d'éliminer les impuretés qui peuvent le contaminer telles que la vapeur d'eau et l'oxygène. Pour ce faire, nous avons vidé le système jusqu'à une pression égale à 10<sup>-2</sup> Torr à l'aide d'une pompe à vide. Ensuite, nous avons purgé le montage avec du gaz d'hydrogène ultra pur 99 %. L'opération est répétée plusieurs fois.

Une fois le montage nettoyé de toutes sortes d'impuretés, nous avons commencé à l'utiliser avec les réservoirs pour faire des cycles d'absorption et de désorption. Ainsi, le banc d'essai est évalué en deux périodes, une première fois durant l'absorption de l'hydrogène, et une deuxième fois pendant la désorption. L'évaluation des performances du banc d'essai dans les deux cas consiste principalement à mesurer la quantité d'hydrogène utilisée durant l'absorption et durant la désorption de l'hydrogène dans le métal et encore à mesurer la variation de la température et de la pression dans les réservoirs.

Les tests effectués avec les réservoirs afin d'évaluer leurs performances ont été échelonné de la manière suivante : Premièrement, nous avons procédé à l'évaluation d'un seul réservoir en faisant un cycle d'absorption et de désorption. Deuxièmement, nous avons ajouté un deuxième réservoir, l'ensemble des deux réservoirs est évalué pendant un cycle absorption/désorption.

Troisièmement, nous avons utilisé un troisième réservoir avec le banc d'essai et à la fin nous avons utilisé l'ensemble des quatre réservoirs. La quantité d' $H_2$  maximale que nous avons manipulée pendant les tests est évaluée à 328 g (d' $H_2$ ) soit environ un volume de  $\sim 3,6 \text{ m}^3$  qui correspond au volume total d'hydrogène contenu dans les quatre réservoirs.

#### 4.3 Présentation des résultats des tests des réservoirs utilisés avec le banc d'essai

##### 4.3.1 Test d'un réservoir

⇒ Cas de désorption

La désorption de l' $H_2$  consiste à porter le réservoir chargé en hydrogène, à la pression atmosphérique (le réservoir est chargé à 20 °C avec une pression supérieure à la pression d'équilibre de 17 bars). À l'instant  $t = 0$ , les vannes sont ouvertes et l'hydrogène s'échappe du réservoir. La réaction de désorption étant endothermique, la température dans le réservoir s'abaisse et atteint des valeurs en-dessous de 0 °C. Afin de compenser cette chute de température, nous avons procédé de deux manières. Dans le premier cas, nous avons utilisé un ventilateur industriel pour améliorer le transfert de chaleur. L'échange de chaleur dans ce cas se fait par convection naturelle de l'air. Dans le deuxième cas, nous avons chauffé le réservoir avec une bande chauffante afin de maintenir un débit de désorption rapide. La température de la bande chauffante est augmentée de 60 °C jusqu'à 240 °C à l'aide d'un régulateur de tension. Le temps de désorption est trouvé considérablement amélioré dans le deuxième cas comparé au 1<sup>er</sup> cas où nous désorbons sans chauffer le réservoir. (Voir Figure 20 : le débit de désorption en fonction du temps.) Dans les deux cas, les démarches utilisées pour faire une désorption sont les mêmes et elles sont décrites dans le paragraphe suivant.

Tout d'abord, nous commençons par amener la pression dans le système à la pression atmosphérique, pour ce faire, nous ouvrons respectivement la valve n ° 6 et la valve n ° 1 (voir Figure 10). La valve n ° 6 est placée dans la voie d'évacuation et la valve n ° 1 se trouve juste avant le réservoir. La valve n° 3 située avant le débitmètre Brooks reste fermée. Lorsqu'on ouvre la vanne du réservoir, le gaz d'hydrogène s'échappe du réservoir vers le système. Sous l'effet de gradient de pression, le gaz d' $H_2$  est acheminé vers l'extérieur du réservoir où la pression est faible. La différence de pression entre le réservoir et le système est d'environ 16 bars. Pour

évaluer le volume d'hydrogène déchargé du réservoir, nous utilisons le débitmètre placé dans la voie de désorption du banc d'essai.

Tel que mentionné plus haut, la décharge de l'hydrogène des réservoirs entraîne une baisse de température, cette variation de température est mesurée à l'aide de trois thermocouples qui sont collés à la surface des parois du réservoir à des hauteurs différentes. L'enregistrement des données est réalisé à l'aide de la commande (Enregistrer les données) qui se trouve sur la face avant du programme labVIEW. (L'exécution de cette commande et l'ouverture de la vanne du réservoir doivent se faire en même temps.)

Nous constatons, d'après le graphe de la Figure 20, que le taux de désorption de l'hydrogène dans le réservoir atteint des valeurs maximales dans les premières secondes, ensuite il baisse rapidement pour maintenir un taux presque constant pour une durée de temps bien déterminé et à la fin il commence à baisser jusqu'à ce qu'il s'approche de zéro. Le système a atteint son équilibre chimique, une fois que la température du réservoir retourne à la température ambiante ( $\sim T = 20^\circ\text{C}$ ).

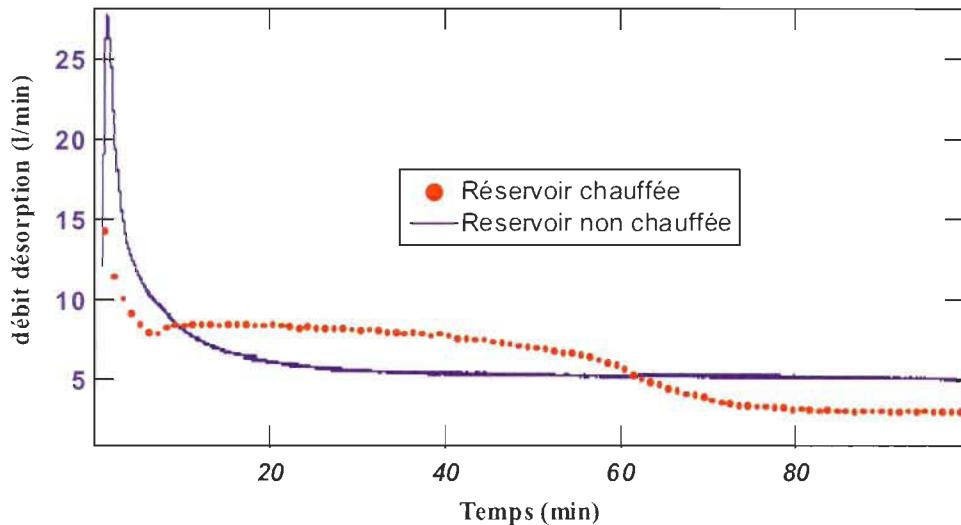


Figure 20 : Taux de désorption de l' $\text{H}_2$  en fonction du temps

Nous remarquons que le fait de chauffer le réservoir nous a permis de maintenir un débit d' $\text{H}_2$  élevé (voir Figure 20). Effectivement, le volume d' $\text{H}_2$  déchargé du réservoir chauffé pendant la

première heure est évalué à environ 630 litres, alors que dans le cas du réservoir non chauffé le volume d' $H_2$  déchargé pendant la même période est trouvé égal à seulement 280 litres. Donc, il est clair que la vitesse à laquelle nous déchargeons le réservoir apparaît directement corrélée à l'efficacité de chauffer ce dernier. La Figure 21 montre l'évolution du volume d'hydrogène désorbé en fonction du temps dans les deux cas.

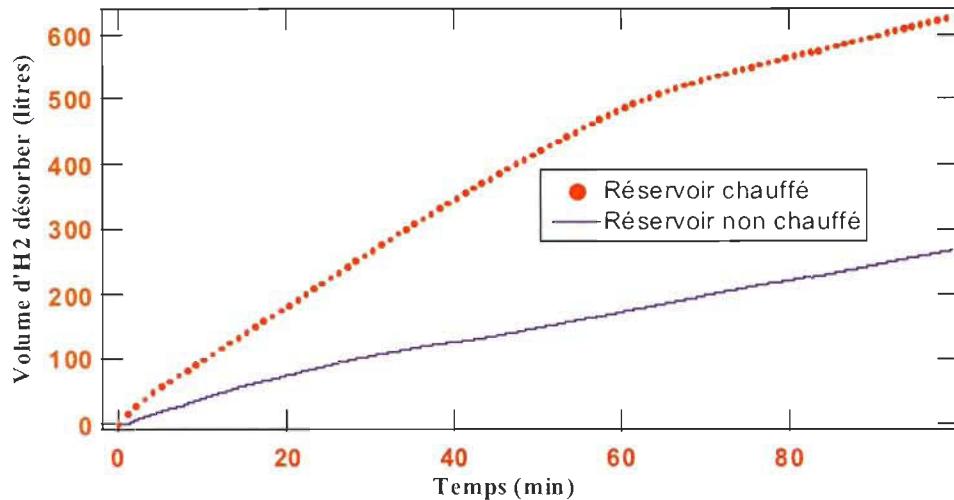


Figure 21 : Volume d' $H_2$  en fonction du temps (cas d'un réservoir)

Revenons maintenant au cas du réservoir non chauffé; La décharge de l'hydrogène du réservoir est accompagnée d'une chute de température. Au début de la réaction, la température du réservoir a baissé de +20 °C à -5 °C en quelques secondes. Le système au complet composé de la poudre et des parois du réservoir possède une conductivité thermique faible. Le transfert de chaleur à l'intérieur du réservoir se fait de manière très lente. Ce qui engendre un ralentissement de la vitesse de la réaction de désorption de l'hydrogène dans le réservoir (voir Figure 20). Pour améliorer la conductivité thermique du système en entier, on utilise généralement des réservoirs remplis de mousses de métaux ayant une meilleure conductivité thermique comme le cuivre, l'aluminium ou le graphite, dans les quelles on compacte la poudre de métal qui sera utilisé comme milieu d'intercalation d'hydrogène, le transfert de chaleur à l'air se fera plus rapidement dans un tel cas. Le graphe de la Figure 22 illustre la variation du débit d'hydrogène et la température sur la paroi du réservoir en fonction du temps

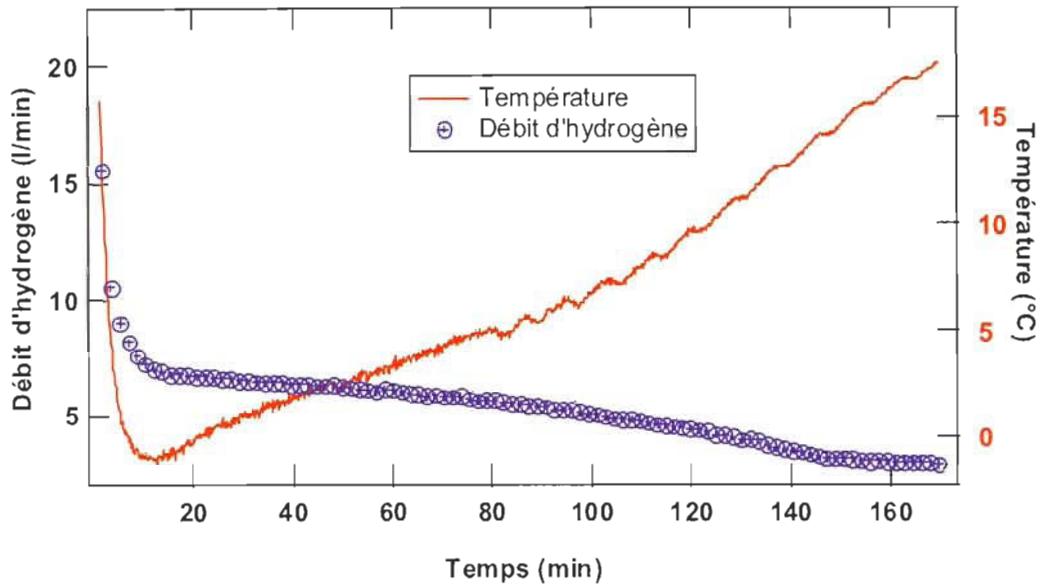


Figure 22 : Débit d'hydrogène et température en fonction du temps.

Le volume d' $\text{H}_2$  déchargé du réservoir à température ambiante et à pression atmosphérique est évalué à 865 l. Le temps nécessaire pour cette opération est estimé à environ 160 min, ce qui fait un taux de décharge de  $\sim 5,4$  l/min (voir Figure 22). Les résultats trouvés durant la désorption de l'hydrogène sont comparables à ceux donnés par la compagnie Ovonics [6]. Le graphe de la Figure 23 montre l'évolution du volume d' $\text{H}_2$  déchargé en fonction du temps.

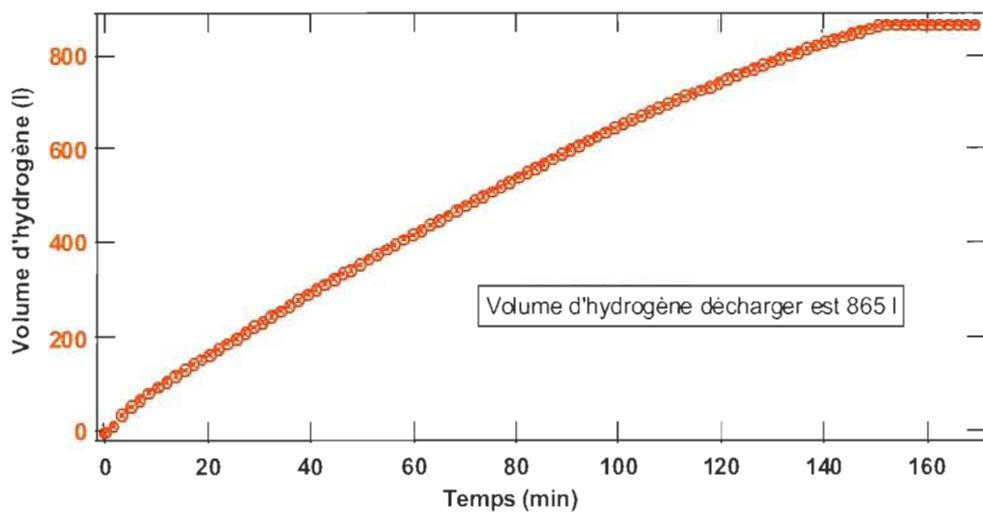


Figure 23 : Volume d' $\text{H}_2$  en fonction du temps (cas désorption d'un réservoir.)

⇒ cas d'absorption d'un réservoir

L'absorption consiste à porter le réservoir déchargé de l'hydrogène, à une pression supérieure à la pression d'équilibre environ 250 psi (~17 bars). On ouvre donc respectivement la valve n° 1, la valve n° 3 et la valve n° 8, afin de purger le système avec le gaz d'H<sub>2</sub> (la valve n° 1 permet d'isoler le réservoir du reste du montage, la valve n° 3 est placée après le contrôleur et la valve n° 8 se trouve intégrée au débitmètre.)

À l'instant t = 0, nous ouvrons la vanne du réservoir et en même temps nous commencerons l'enregistrement des données. En contact avec la poudre, l'hydrogène réagit de manière spontanée. À la surface du métal, le gaz d'H<sub>2</sub> se dissocie en atomes d'hydrogène avant de diffuser à l'intérieur de la matrice du composé. La réaction d'hydruration étant exothermique la température dans le réservoir augmente rapidement. Elle atteint une valeur maximale de l'ordre de 46 °C. En conséquence, la vitesse d'absorption d'hydrogène chute brusquement et le débit d'absorption mesuré par le débitmètre est très faible. Le refroidissement du réservoir s'avère nécessaire dans ce cas pour réamorcer la réaction d'absorption de l'H<sub>2</sub> dans la poudre de l'alliage. Pour cette raison, nous avons placé un ventilateur de type industriel en face des réservoirs, ce dernier est ajusté à un mode d'opération maximal afin de permettre un transfert rapide de la chaleur autour du réservoir. Effectivement, l'utilisation d'un tel appareil a permis au système de maintenir un débit mesurable par le débitmètre Brooks.

Le taux d'absorption de l'hydrogène en fonction du temps est montré dans le graphe de la Figure 24. On remarque que le débit d'absorption est très rapide dans les premières secondes, il atteint une valeur maximale ensuite il baisse jusqu'à une valeur de 5 l/min et maintient ce débit pendant 90 min. Par la suite, il continue à absorber, mais avec un taux faible et décroissant jusqu'à saturation du métal.

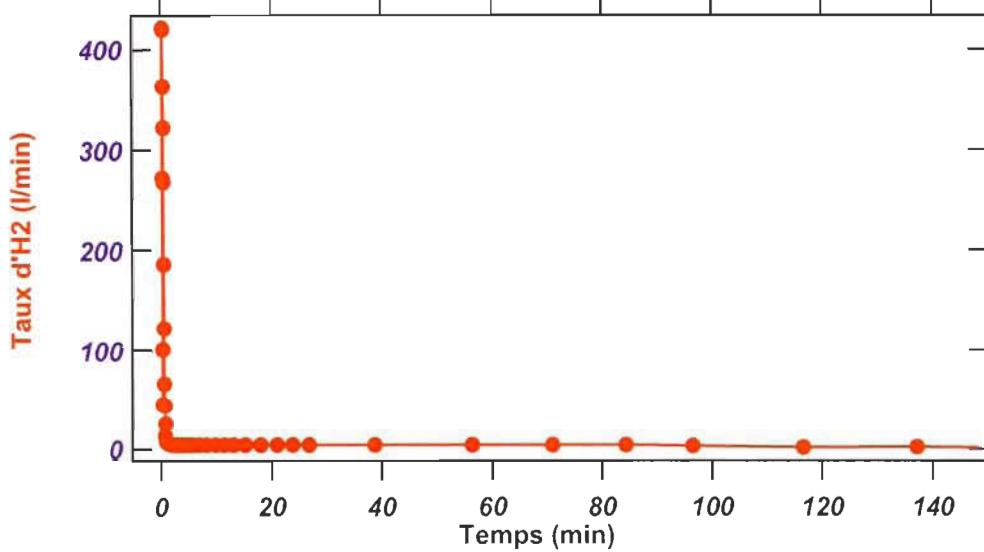


Figure 24 : le taux d'H<sub>2</sub> en fonction du temps

Le volume d'H<sub>2</sub> chargé dans ce cas est égal à 800 l. Le graphe de la Figure 25 montre la variation du volume d'hydrogène en fonction du temps.

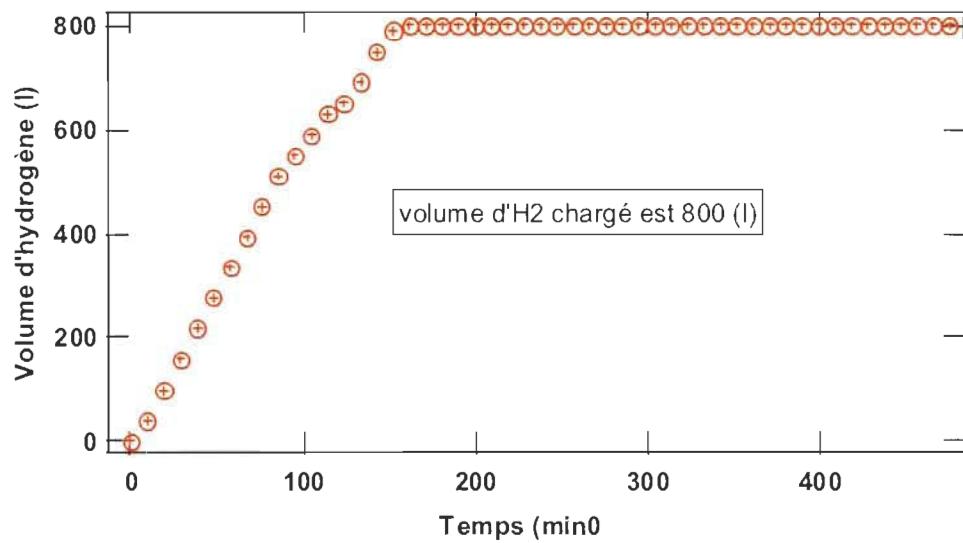


Figure 25 : Volume d'H<sub>2</sub> en fonction du temps dans le cas d'absorption d'un réservoir.

La température dans le réservoir durant l'absorption de l'hydrogène varie de la façon montrée à la Figure 26.

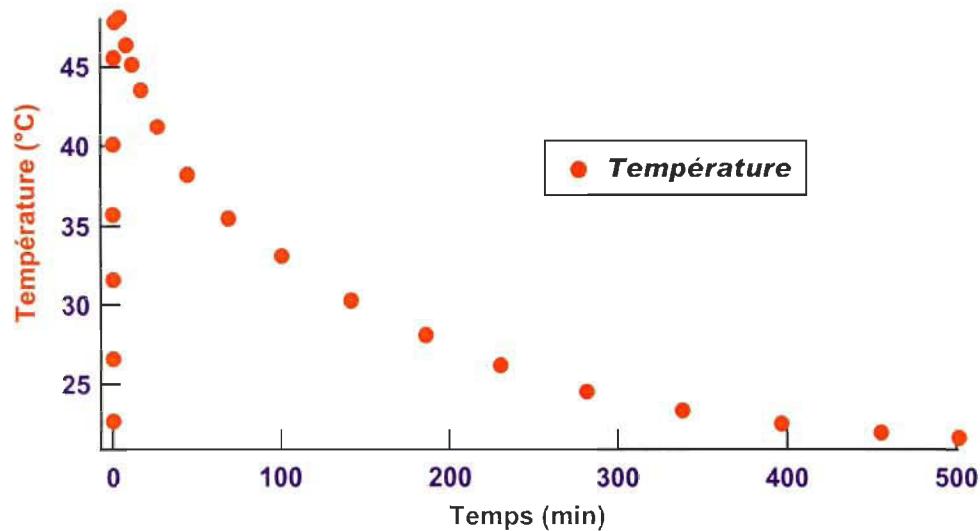


Figure 26: Température du réservoir en fonction du temps.(cas d'absorption d'un seul réservoir)

Nous précisons que, le réservoir chargé dans ce cas a été déchargé précédemment à la pression atmosphérique, cela nous laisse à supposer qu'il restait encore de l'hydrogène au début de l'absorption. Nous n'avions pas pu extraire ce gaz à la pression atmosphérique. Afin de contourner ce phénomène, nous avons aussi déchargé le réservoir sous vide et en le chauffant à une température de 60 °C.

Le volume d'hydrogène chargé dans ce cas est trouvé égal à 900 l, ce qui représente exactement la capacité de nos réservoirs. Nous remarquons que, dans ce cas, la température a atteint 55 °C, alors qu'il n'a pas dépassé les 46 °C dans le 1er cas ; cela prouve que le volume d'hydrogène chargé dans ce cas est plus important.

Le graphe de la Figure 27 montre l'évolution du volume de l'H<sub>2</sub> et de la température dans le réservoir en fonction du temps dans le deuxième cas.

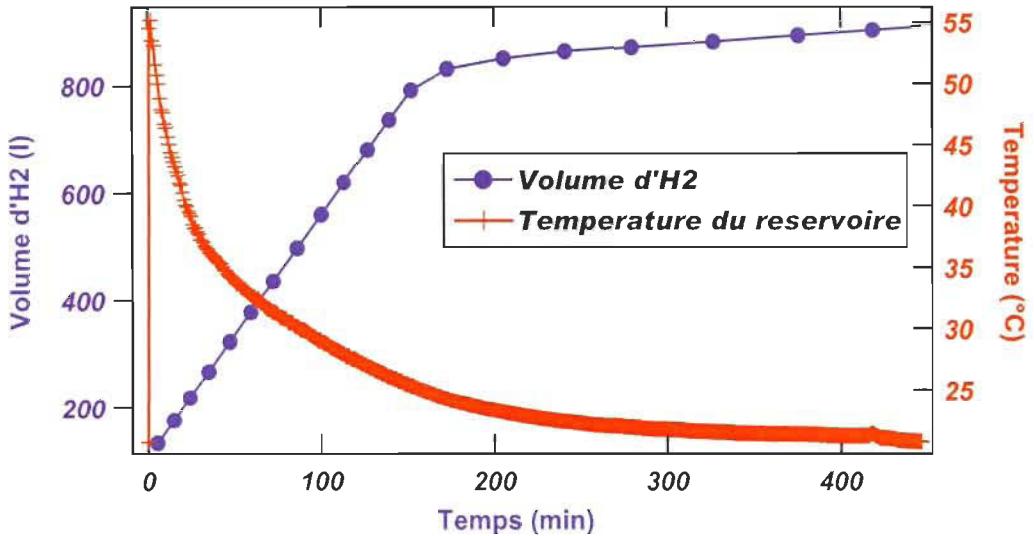


Figure 27 : Volume d' $\text{H}_2$  et la température vs temps (réservoir complètement vide).

#### 4.3.2 Tests des deux réservoirs

⇒ cas d'absorption

L'absorption dans deux réservoirs simultanément consiste à les charger d'hydrogène à une pression de gaz égale à 250 psi. Dans ce cas, la poudre des réservoirs qui est à une pression atmosphérique ( $\sim 14,7$  psi) est séparée du système à l'aide de la valve manuelle qui se trouve sur le banc d'essai après le capteur de pression du réservoir (voir Figure 10).

À l'instant  $t = 0$ , les deux réservoirs d'hydrures sont mis en contact avec le gaz d' $\text{H}_2$  dans le système en ouvrant la valve manuelle. L'absorption de l'hydrogène dans la poudre des réservoirs entraîne une augmentation rapide de la température dans les cylindres d'hydrures. La variation du flux d'absorption en fonction du temps est montrée dans le graphe de la Figure 28.

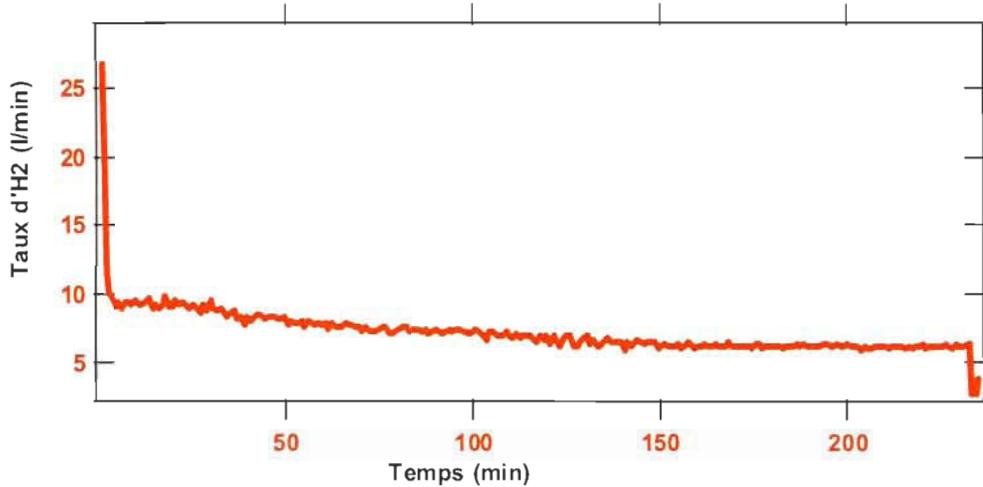


Figure 28 : Le taux d'absorption en fonction du temps (cas des deux réservoirs).

Le volume d'H<sub>2</sub> chargé dans ce cas est évalué à 1660 l. Le temps nécessaire pour charger une telle quantité est estimé à 230 min. Donc, la vitesse de chargement est environ 7,21 l/min.

Le graphe de la Figure 29 montre l'évolution du volume d'hydrogène dans les deux réservoirs en fonction du temps.

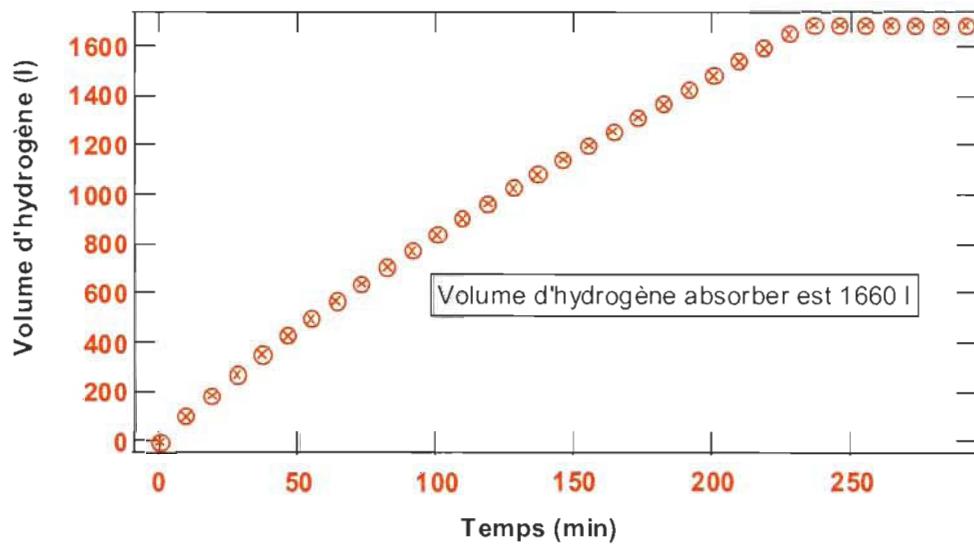


Figure 29 : Volume d'H<sub>2</sub> en fonction du temps (cas des deux réservoirs).

Durant le chargement de l'hydrogène, la température dans les deux réservoirs augmente rapidement et varie comme montrée à la figure 30. ( $T_1$  et  $T_2$  représente respectivement la température du réservoir 1, et réservoir 2)

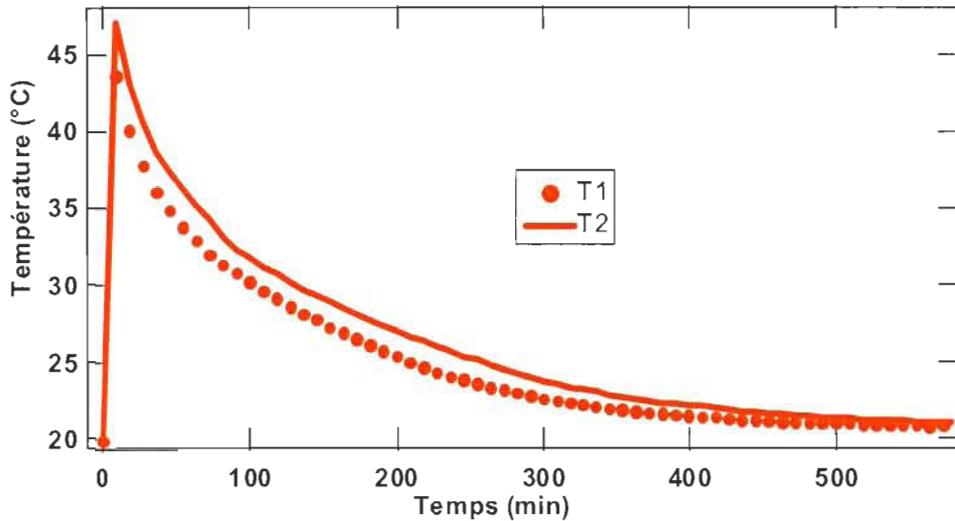


Figure 30 : Température vs temps (cas des deux réservoirs).

⇒ Cas de désorption

Le déchargement des deux réservoirs se fait à pression atmosphérique à un taux d'environ 8,3 l/min; le débit de désorption en fonction du temps est montré dans le graphe de la Figure 31.

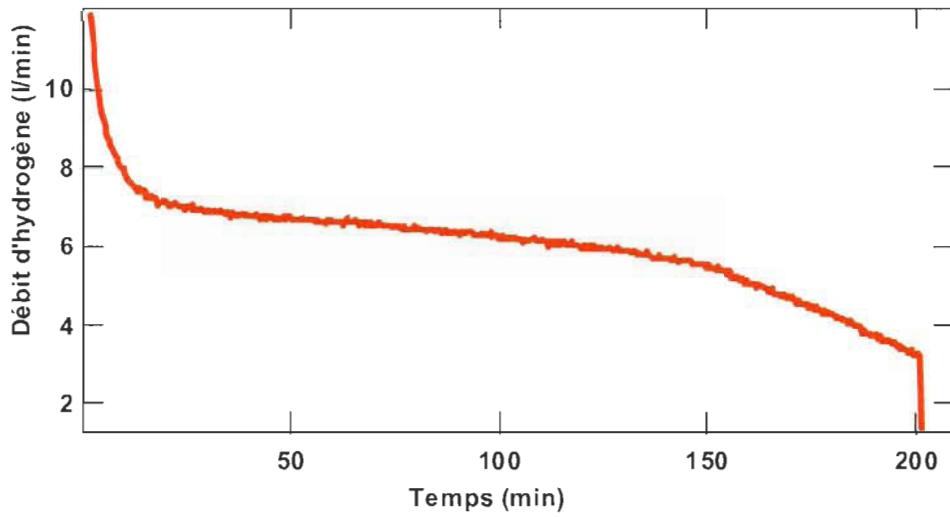


Figure 31 : le taux de désorption en fonction du temps (cas des deux réservoirs)

La température dans les deux réservoirs varie comme indiquée dans le graphe de la figure 32.

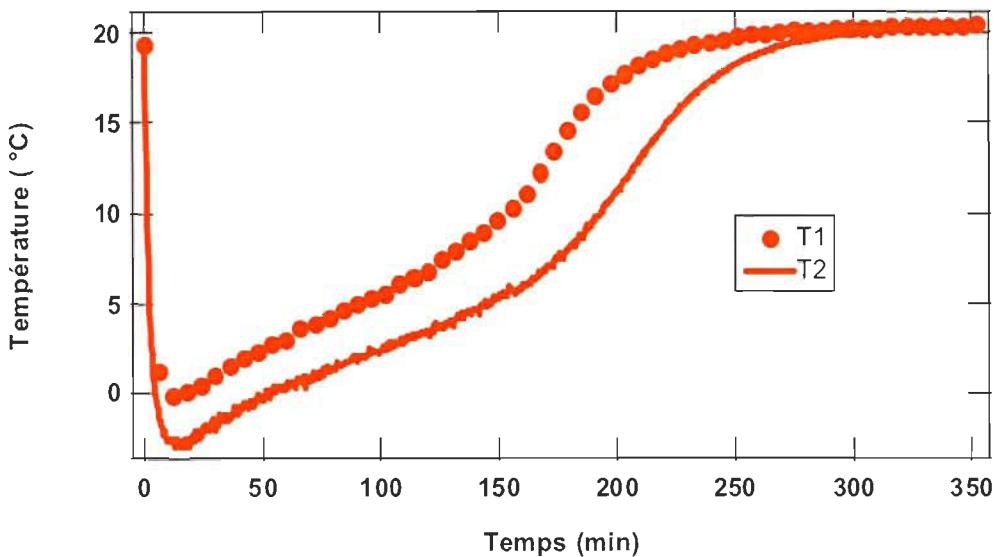


Figure 32 : Température ( $^{\circ}\text{C}$ ) vs temps (min)(cas des deux réservoirs).

Le volume d' $\text{H}_2$  déchargé des deux réservoirs est évalué à 1660 litres. La variation du volume d' $\text{H}_2$  en fonction du temps est montrée dans le graphe de la Figure 33.

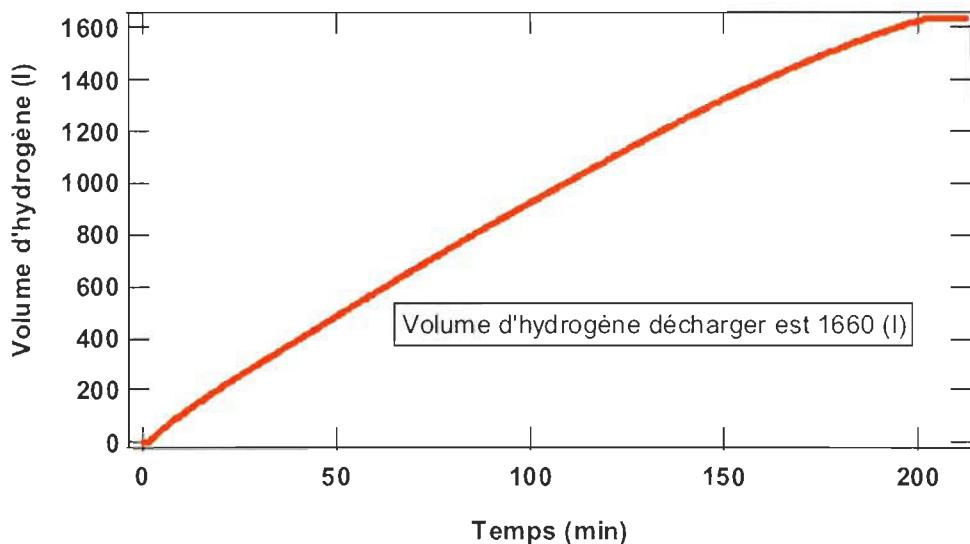


Figure 33 : Volume d' $\text{H}_2$  (l) vs temps (min)(cas de deux réservoirs).

#### 4.3.3 Test des trois réservoirs

⇒ Cas d'absorption

Durant l'absorption de l'hydrogène dans les trois réservoirs, le débit de l' $H_2$  varie comme montré à la Figure 34.

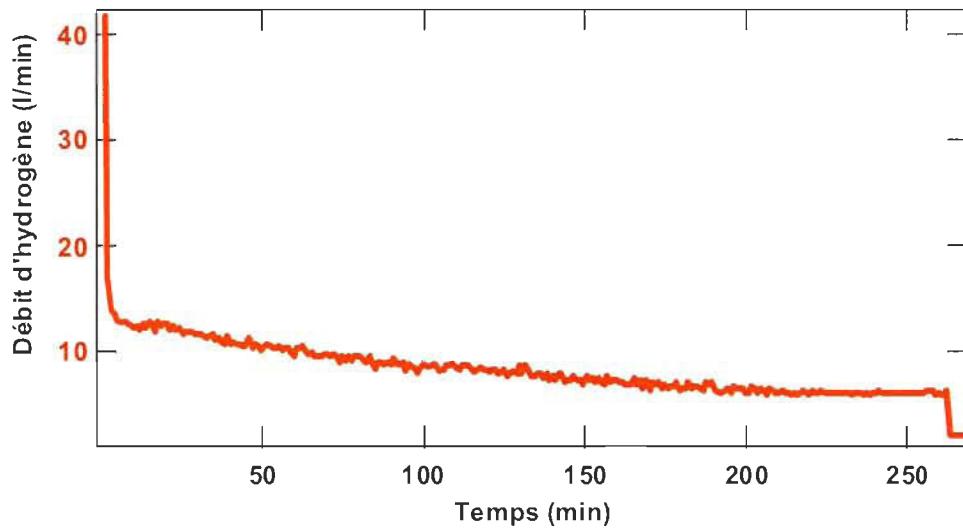


Figure 34 : le débit d' $H_2$  en fonction du temps (cas de trois réservoirs).

Le volume d'hydrogène chargé dans ce cas est évalué à environs : 2340 l. Le temps nécessaire pour charger les trois réservoirs est de 260 min, alors on déduit que la vitesse d'absorption de l'hydrogène dans le métal est de l'ordre de 9 l/min. La Figure 35 montre la variation du volume d'hydrogène dans les réservoirs en fonction du temps.

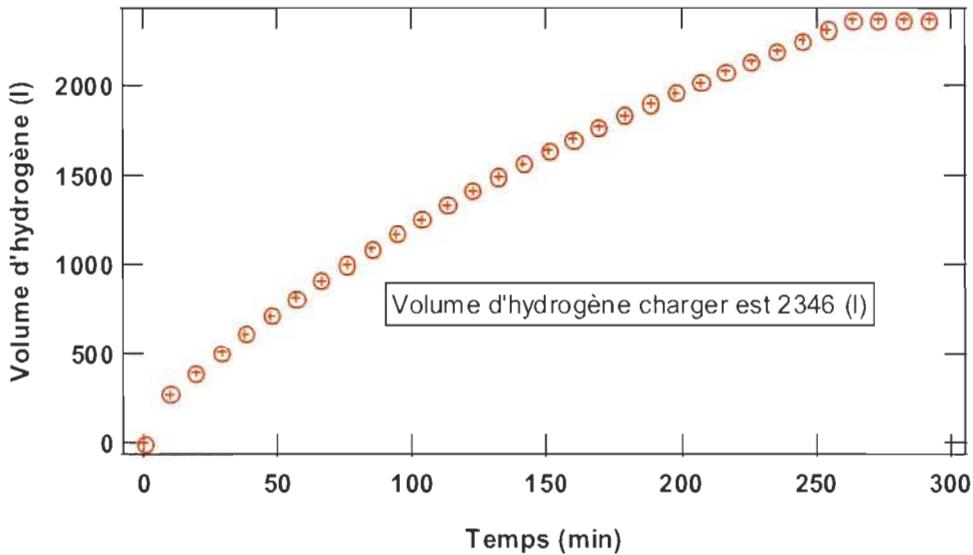


Figure 35 : Le volume d' $\text{H}_2$  vs temps (cas de trois réservoirs)

La variation de la température à la surface des trois réservoirs durant l'absorption est montrée dans le graphe de la Figure 35.

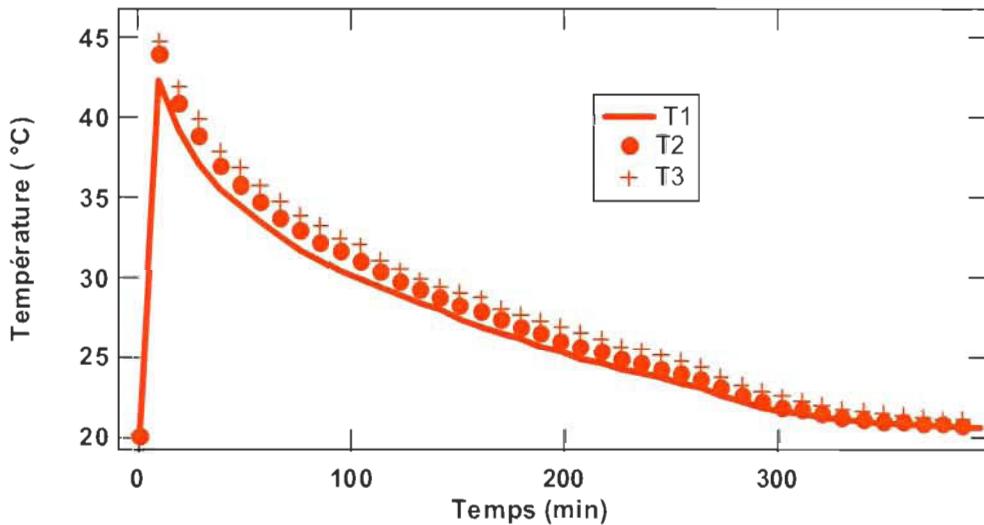


Figure 36 : la température vs temps (cas de trois réservoirs).

⇒ Cas de désorption.

Le taux de déchargement des trois réservoirs est estimé à 6 l/min. La variation du débit de désorption de l' $\text{H}_2$  et de la température dans les réservoirs en fonction du temps est représentée respectivement dans le graphe de la Figure 37 et de la Figure 38.

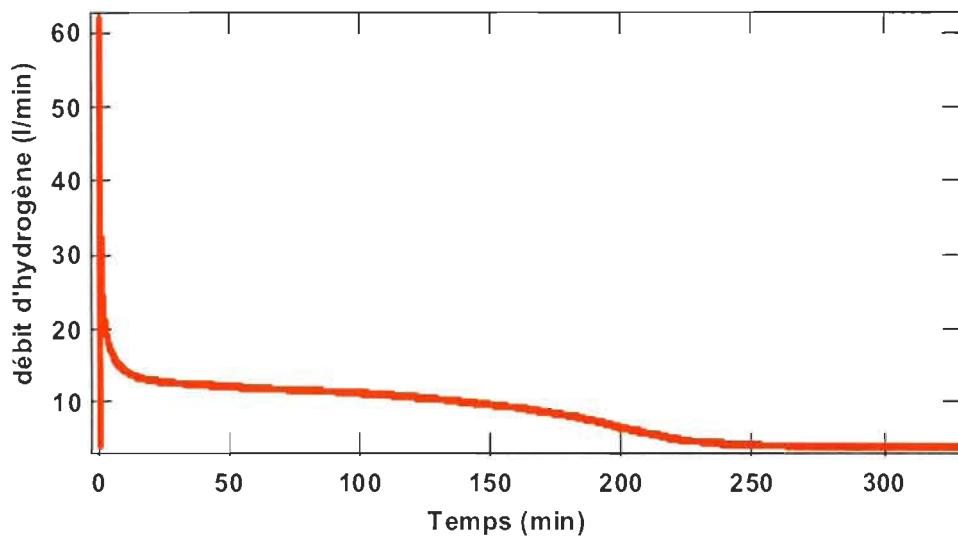


Figure 37 : le débit d' $\text{H}_2$  Vs temps

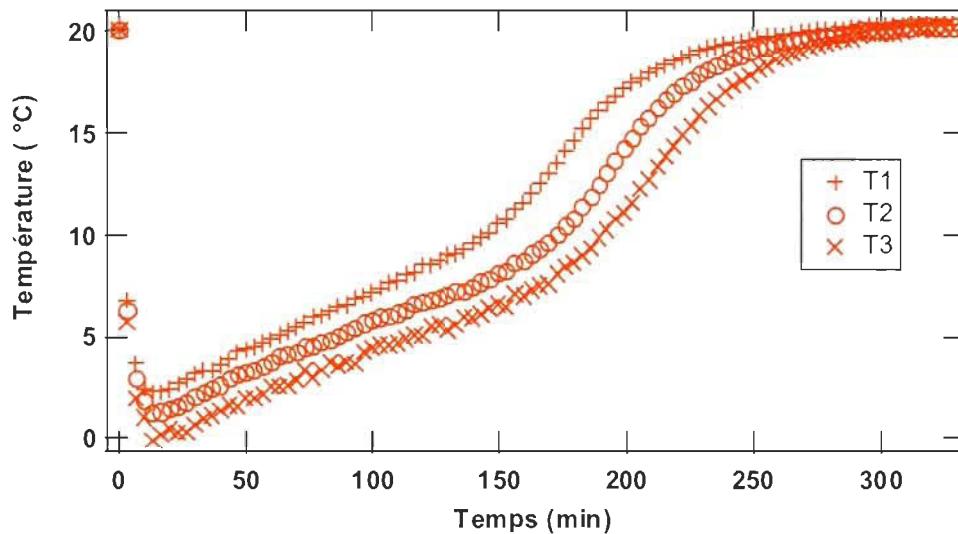


Figure 38 : La température des trois réservoirs en fonction du temps.

T1, T2, et T3 étant respectivement les températures du réservoir 1, réservoir 2 et réservoir 3.

La Figure 39 représente le volume d'hydrogène en fonction du temps. Le volume d' $H_2$  déchargé des trois réservoirs est environ 2400 l. Le temps nécessaire pour décharger ce volume est estimé à 320 min. Donc, la vitesse de déchargement de l'hydrogène est trouvée égale à 7,5 l/min.

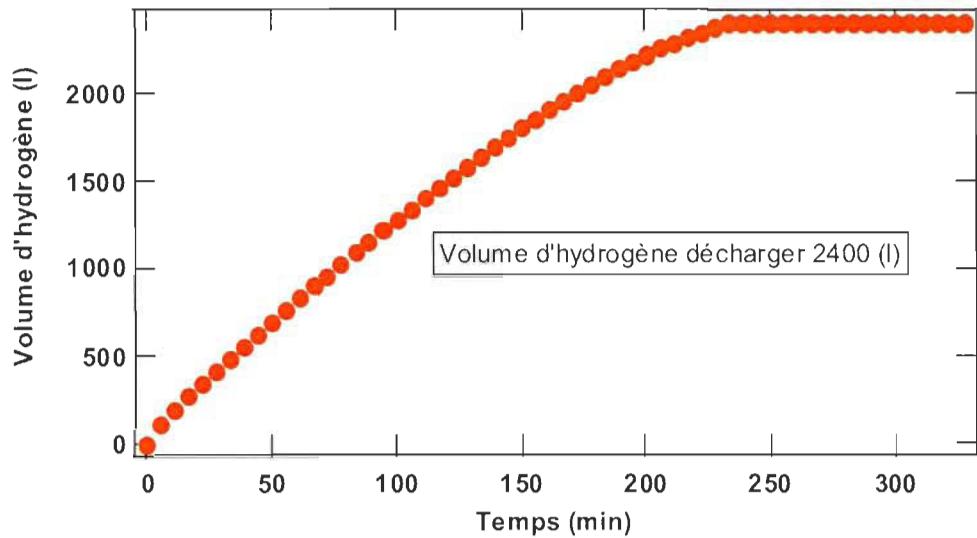


Figure 39 : Volume d'hydrogène vs temps.

#### 4.3.4 Test des quatre réservoirs

⇒ Cas désorption

Le volume du gaz d'hydrogène déchargé des quatre réservoirs est évalué à 3277 l. Le temps nécessaire pour décharger ce volume est estimé à 290 min. On déduit que l'hydrogène désorbe de la poudre des quatre réservoirs à un débit de 11,3 l/min. La Figure 40 montre l'évolution du volume d' $H_2$  en fonction du temps.

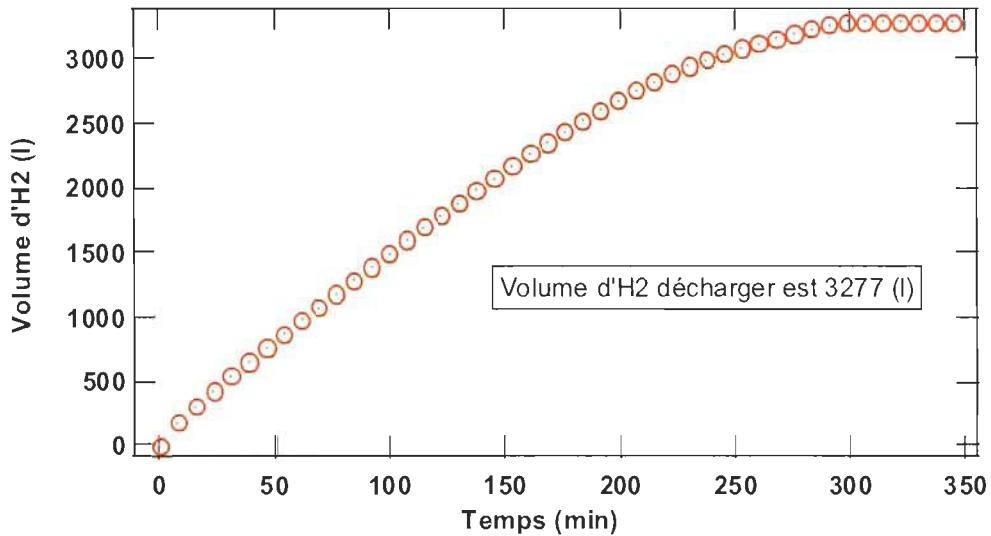


Figure 40 : Volume d'H<sub>2</sub> vs temps.

Pendant la décharge de l'hydrogène, le débit du gaz d'hydrogène varie comme montré à la Figure 41.

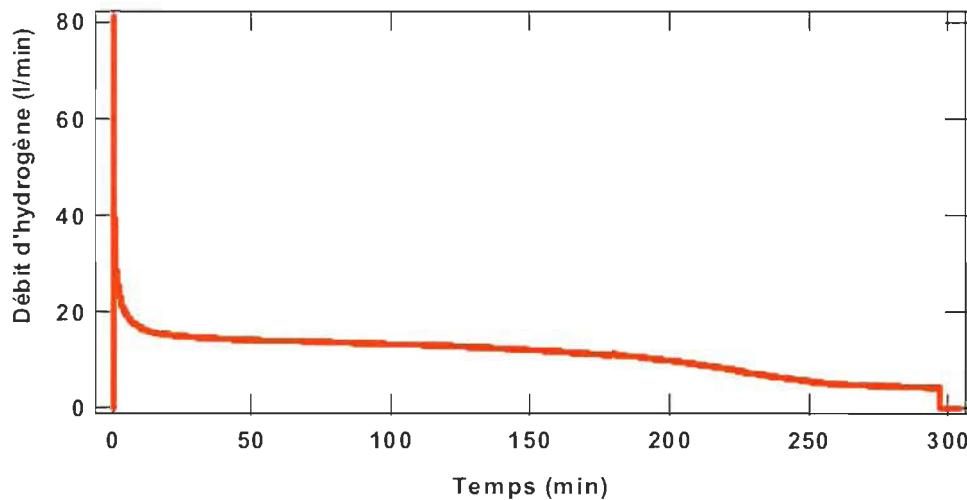


Figure 41 : le débit d'H<sub>2</sub> vs temps (cas de quatre réservoirs).

La variation de la température à la surface des réservoirs en fonction du temps est montrée dans le graphe de la Figure 42. (Thermocouples 1, 2 et 3 sont collés successivement au réservoir n° 1, n° 2 et n° 3)

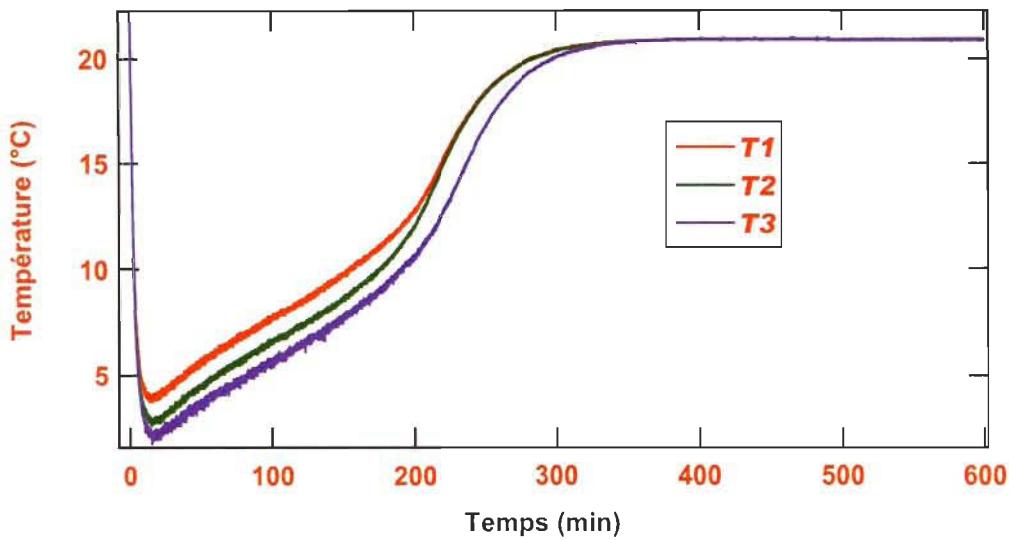


Figure 42 : Température vs temps (cas de quatre réservoirs).

⇒ Cas d'absorption :

Pendant le chargement de l'hydrogène dans les quatre réservoirs, le débit du gaz suit la forme montrée dans la Figue 43.

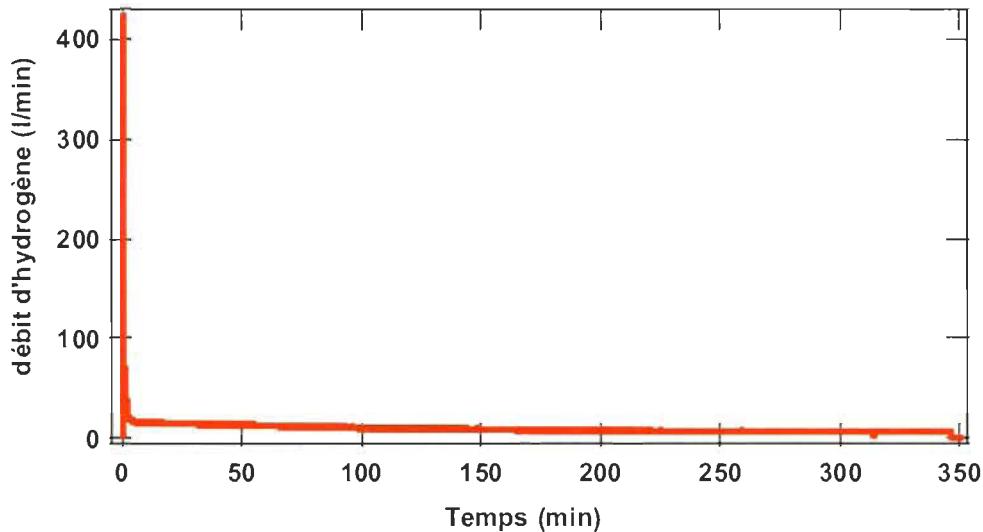


Figure 43 : le débit d' $H_2$  vs temps (cas de quatre réservoirs).

Le volume d'hydrogène chargé est montré dans le graphe de la Figure 44 :

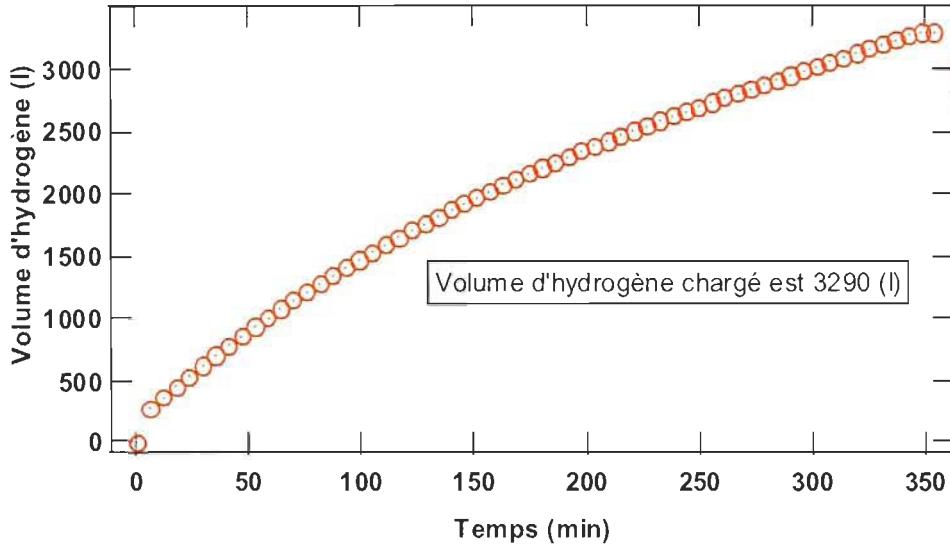


Figure 44 : Volume d' $\text{H}_2$  vs temps

La température des réservoirs varie de la forme montrée dans le graphe de la Figure 45. ( $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$  sont respectivement les températures des réservoirs 1, 2 et 3).

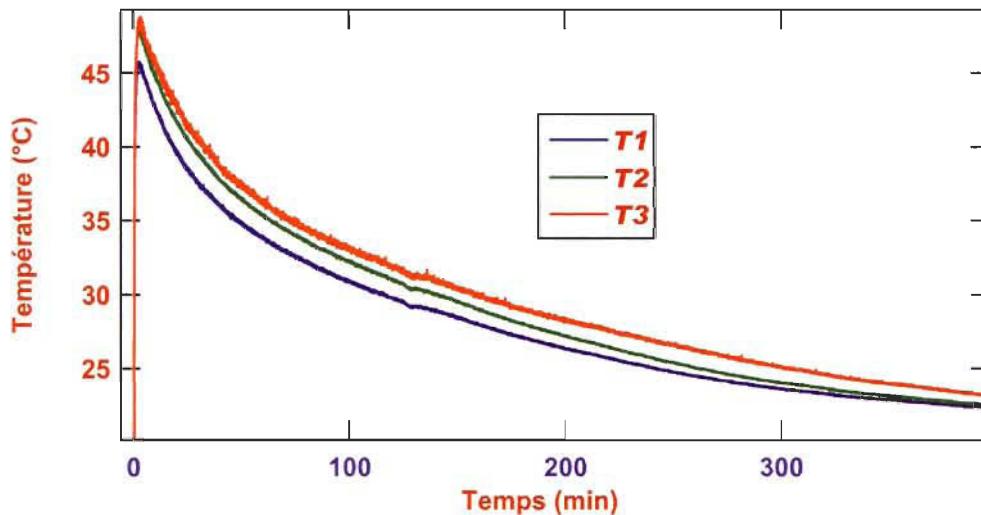


Figure 45 : Température vs temps (cas de quatre réservoirs).

#### 4.4 Tableau comparatif des résultats des tests

Dans le Tableau 7, nous trouvons les résultats des tests d'absorption et désorption réalisés avec les quatre réservoirs à base d'hydrures métalliques. Les tests sont faits à température ambiante et à pression atmosphérique.

Table 7: Résumé des résultats des tests d'absorption et désorption

Absorption	Réservoir 1	Réservoir 2+3	Réservoir 1+2+3	Réservoir 1+ 2+3+4
Volume d' H <sub>2</sub> (l)	800	1660	2340	3290
Temps (min)	160	240	260	350
Désorption				
Volume d' H <sub>2</sub> (l)	865	1660	2400	3277
Temps (min)	150	200	230	300

#### 4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, le banc d'essai comme outil d'évaluation des performances des systèmes métal-hydrogène est étudié. Ces systèmes sont contrôlés surtout par les phénomènes de transfert de chaleur et de masse durant l'absorption et la désorption de l'hydrogène dans le métal. Une utilisation optimale de ces systèmes nécessite une meilleure compréhension de ces phénomènes.

Des réservoirs d'hydrure métallique commercialisés par la compagnie Ovonic Hydrogen sont utilisés avec le banc d'essai afin d'évaluer ces divers phénomènes d'échanges d'une part et d'autre part de vérifier la fiabilité de notre montage expérimental. Nous avons utilisé quatre réservoirs de capacité massique 82 g d'H<sub>2</sub> chacun. Les résultats trouvés des tests d'absorption et de désorption de ces réservoirs sont comparés à ceux donnés par la compagnie Ovonics.

L'absorption et la désorption des réservoirs sont réalisées à température ambiante et pression atmosphérique. Pour améliorer le transfert de chaleur aux alentours des quatre réservoirs en marche, nous avons utilisé un ventilateur de type industriel.

Les capacités volumiques en hydrogène des réservoirs sont évaluées à l'aide des deux débitmètres placés sur le banc d'essai. Les résultats des tests des réservoirs durant les opérations de chargement et de déchargement sont trouvés comparables à ceux donnés par Ovonics.

Cela nous mène à conclure que, les modifications réalisées sur le banc d'essai nous permettent de vraiment faire fonctionner notre montage expérimental. Le banc d'essai, dans son état actuel, est performant et fiable pour étudier les réservoirs à hydrogène.

## Conclusion générale

Les systèmes métal-hydrogène sont à la base de plusieurs applications industrielles, ils sont utilisés comme compresseurs à hydrogène, dans les batteries nickel hydrure et aussi comme réservoir de carburant dans les voitures à piles à combustible. Toutefois, les performances de ces systèmes sont contrôlées par les phénomènes de transfert de chaleur et de masse durant l'absorption et la désorption de l'hydrogène dans le métal, une utilisation optimale de ces systèmes nécessite alors une meilleure compréhension de ces phénomènes. En fait, ces processus d'échange dans les réacteurs métal-hydrogène sont directement influencés par les propriétés thermodynamiques et physiques du matériau destiné au stockage de l'hydrogène. La propriété thermodynamique de ces systèmes {l'enthalpie de la réaction} caractérise le changement de phase que subit le matériau lorsqu'il réagit avec l'hydrogène, elle définit la quantité de chaleur que devrait être transférée durant l'absorption et durant la désorption de l'hydrogène dans le métal. Alors que les propriétés physiques de ces systèmes sont des paramètres propres au matériau, ils sont définis d'une part par, la densité massique du matériau et d'autre part, par la conductivité thermique du matériau de la poudre, et ce, des parois du réservoir.

Le présent travail nous a permis d'étudier les propriétés de ces systèmes durant les tests d'absorption et de désorption. Pour réaliser cela, nous avons modifié la configuration mécanique et électronique du banc d'essai pour améliorer sa configuration initiale.

Nous avons utilisé le banc d'essai pour étudier des réservoirs à hydrure. Nous avons montré dans ce travail que le temps de chargement et de déchargement de ces réservoirs est directement corrélé à l'efficacité de contrôler la chaleur autour de ces systèmes.

En plus, les résultats des tests des performances de ces systèmes, nous ont permis de retrouver les caractéristiques de ces réservoirs donnés par la compagnie ce qui nous a permis de vérifier la fiabilité de notre montage.

La configuration du banc d'essai dans son état actuel est optimale pour évaluer des réservoirs avec des débits de chargement élevés. Pour étendre son utilisation à différent type de réservoir; par exemple, des réservoirs ayant des vitesses de chargement faibles ; il nous foudra ajouter une valve (régulateur) après le débitmètre Brooks. L'utilisation d'une telle valve améliorera

grandement la sensibilité de notre débitmètre dans la voie d'absorption à des débits de l'ordre de ml/min

En plus, nous projetons, réaliser des tests d'absorption et désorption dans les réservoirs en contrôlant la chaleur. Pour se faire, nous utiliserons des bassins d'eau pour chauffer ou refroidir les réservoirs durant les tests afin de garder une température constante autour de ces réservoirs.

## Bibliographie

- [1] Materials for hydrogen Storage –materials today september 2003.
- [2] Using metal hydride to store hydrogen L.Kit Heung .
- [3] A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view Gary Sandrock.
- [4] Traité des matériaux, Christian Janot et Bernhard Ilschner
- [5] Developement of tools for the theoretical and experimental evaluation of the performances of metal hydride reservoirs. Jacques Goyette Novembre 2007.
- [6] Website: [www.Ovonic-hydrogen.com](http://www.Ovonic-hydrogen.com) (A solid approach to portable hydrogen storage)
- [7] Solid Hydrogen storage systems for portable power application B.S Chao, P.D Ferro, M. Zelinsky and N.Stetson.
- [8] Solid-state hydrogen storage (Materials and chemistry) Gavin Walker.(chapitre 4)
- [9] Website: [www.Brooksinstrument.com/pdfs/brochure](http://www.Brooksinstrument.com/pdfs/brochure).
- [10] Website: [www.epiflow.com/80201101%20rev2.18.pdf](http://www.epiflow.com/80201101%20rev2.18.pdf).
- [11] Website: [www.varianinc.com](http://www.varianinc.com). (dry scroll pump).
- [12] Advance of solid hydrogen storage systems. Dr Rosa C.Young 14 annual conference of NHA 2003.
- [13] Solid hydrogen storage (Overview) Opportunities and challenges Rosa Young Ovonic hydrogen system.
- [14] [www.Techno-science.net](http://www.Techno-science.net).
- [15] Nickel metal hydride handbook, page 9. August 2005.
- [16] Metal hydride compressor and its application in cryogenic technology. Zhan Feng .

## Annexes

On trouve dans l'annexes différentes Figures. Ces Figures comportent des fichiers qui se sont utilisés pour concevoir une application informatique, capables d'interagir avec le banc d'essai.

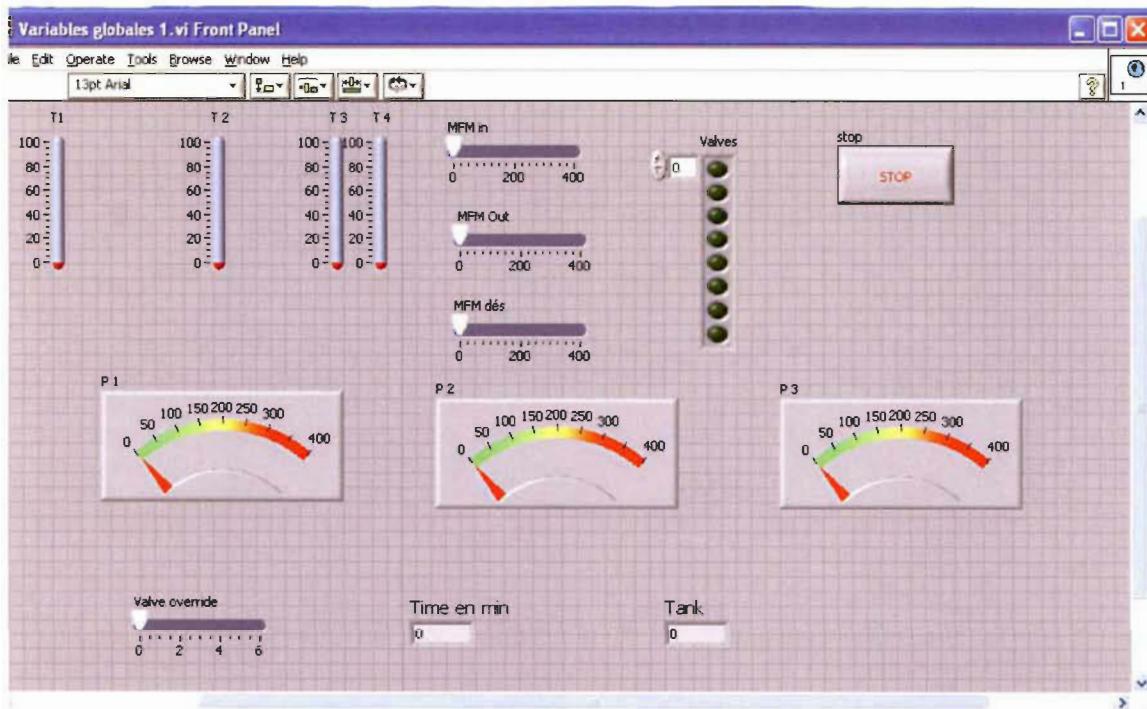


Figure 46: Fichier des variables globales.

Ce fichier regroupe l'ensemble des paramètres qui sont utilisés comme variables globales dans différentes fonctions du programme. Leur utilisation simplifie la conception et l'écriture du programme principale. L'échange des données entre l'application mère et les sous-programmes est réalisé à l'aide de ces variables globales.

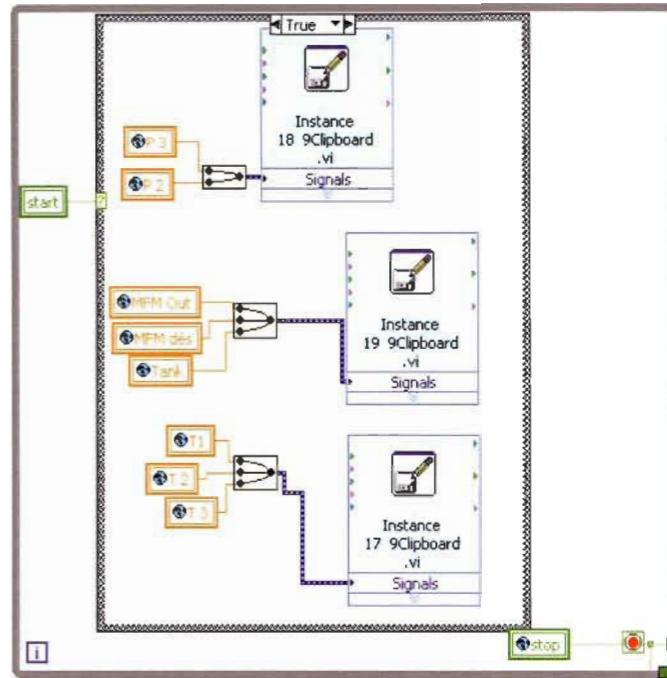


Figure 47: La boucle d'enregistrement des données.

Le fonctionnement de ce programme est décrit dans le paragraphe (2.1.c) du chapitre 3.

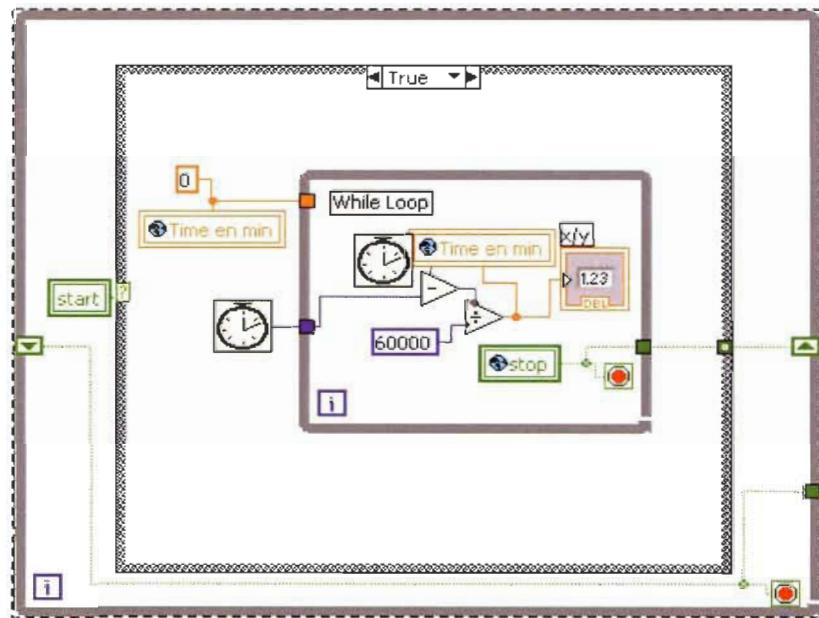


Figure 48 : Programme qui permet de remettre le compte du temps.

Cette boucle permet de remettre le compteur du temps à zéro lorsque nous commençant l'enregistrement des données.

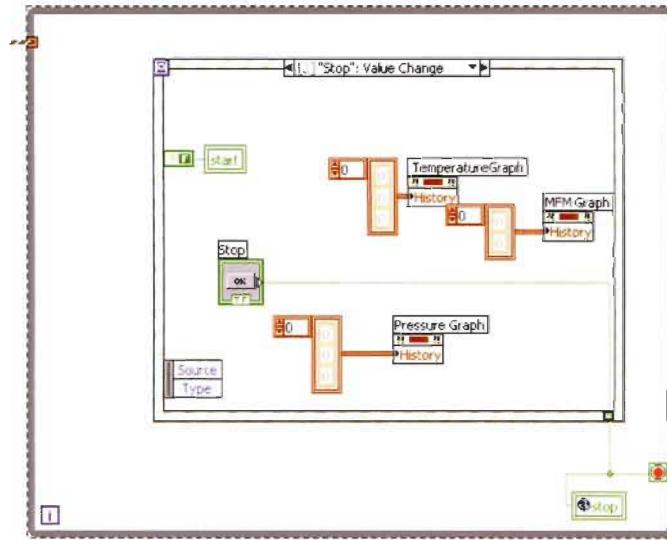


Figure 49 : Programme de la commande arrêt.

Cette boucle permet d'arrêter le programme et de réinitialiser à zéro les courbes de mesures se trouvant sur la page 2 du programme utilisateur.

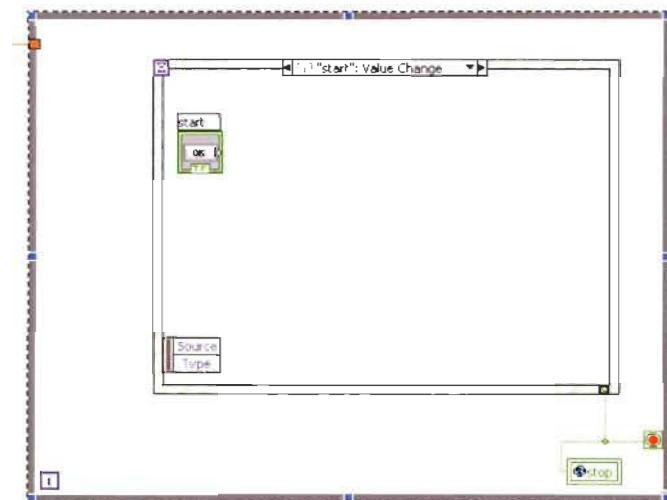


Figure 50 : La commande enregistrement des données

Cette boucle permet de lancer l'enregistrement des données et le fonctionnement du réservoir en hydrogène en même temps.